

UOT 504 (075.8)

**FENOLUN METANOL İŞTİRAKINDA SULU MƏHLULLARININ RADIOLİZİ
ZAMANI İKİATOMLU FENOLLARIN ƏMƏLƏ GƏLMƏSİNİN
KİNETİK QANUNAUYGUNLUQLARI**

M.Ə.Qurbanov, E.T.Abdullayev, *N.A.Nəcəfzadə

AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutu
AZ 1143 Bakı, F.Ağayev küç.,9; elsad_abdullayev@hotmail.com
**Azərbaycan Memarlıq və İnşaat Universiteti*
AZ 1073 Bakı, A.Sultanova küç., 5 ; e-mail: info@azmi.edu.az

Fenolun sulu məhlulunda radiolitik parçalanma və ikiatomlu fenolların əmələ gəlmə prosesinə metanolun təsiri araşdırılmışdır. Fenolun $1.1 \cdot 10^{-5}$ mol/l qatılıqlı məhlulunda metanolun qatılığı $(2.5-12.5) \cdot 10^{-3}$ mol/l intervalında dəyişdikdə fenolun çevrilməsinin radiasiya-kimyəvi çıxışı 0.066-0.036 molekul/100 eV, pirokatexin, rezorsin və hidroxinonun əmələ gəlməsinin radiasiya-kimyəvi çıxışı isə uyğun olaraq 0.029–0.006, 0.00070–0.00012, 0.001–0.0002 molekul/100 eV olur.

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

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

Fenollar adətən üzvi həlledicilərlə birgə ətraf mühitə atılır. Bu üzvi həlledicilərin molekullarının bir qismi suyun radioliz məhsulları olan hidratlaşmış elektronlar (e_{aq}),

hidrogen atomları (H) və hidroksil radikalları (OH) ilə daha effektiv reaksiyaya girərək fenolun radiolitik parçalanma prosesinə və fenolun radioliz məhsullarının əmələgəlmə prosesinə təsir göstərir. Təqdim olunan işdə fenolun su məhlulunda radiolitik parçalanmasına metanolun təsiri (sinergetik effektlər) araşdırılmışdır. Bu məqsədlə fenolun $1.1 \cdot 10^{-5}$ mol/l qatılıqlı məhluluna metanol əlavə edilmiş və bu məhlullarda metanolun qatılığı $(2.5-12.5) \cdot 10^{-3}$ mol/l intervalında dəyişmişdir.

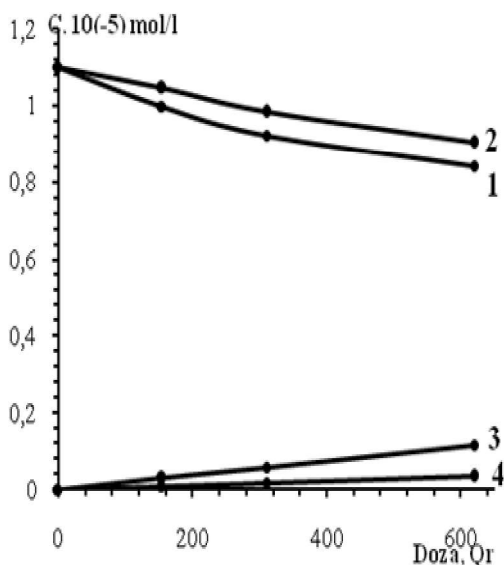
TƏCRÜBİ HİSSƏ

Model məhlulların hazırlanması zamanı yüksək təmizliyə malik fenol (Aldrich, 99%), metanol (VWR, 99.8%) və ionsuzlaşdırılmış bidistillə suyu istifadə edilmişdir. Nümunələr statik şəraitdə, şüşə qablarında doza gücü 0.6 Qr/san olan ^{60}Co izotopu ilə şüalandırılmışdır. Öyrənilən model sistemlərdə su deqazasiya olunmamışdır və məhlullarda oksigenin qatılığı $2.8 \cdot 10^{-4}$ mol/l-ə bərabər olmuşdur. Fenolun su nümunələrində

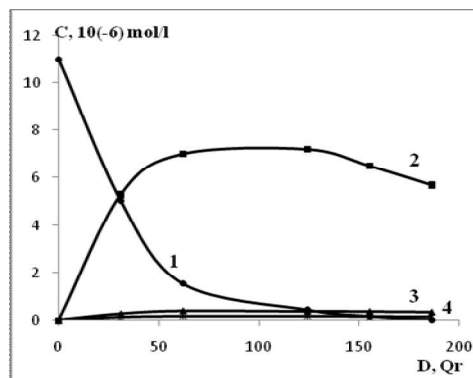
təyini onun 4-aminoantipirin ilə əmələ gətirdiyi kompleksin spektrofotometrik (Carry-50 spektrofotometri, "Varian") analizi ilə aparılmışdır [2]. Standart məhlulların köməyi ilə fenolun təyini metodikasının dərcələnməsi aparılmış, metodun minimum təyinetmə həddü 10^{-8} mol/l tapılmışdır. Pirokatexin, rezorsin və hidroxinonun analizi isə Qaz Xromatoqrafi/Kütlə Spektrometridə ("Termo-Finnigan", ABŞ) aparılmışdır.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Şəkil 1-də metanol iştirakında fenolun çevrilməsinin və radioliz məhsulu olan pirokateksinin əmələgəlməsinin kinetik əyriləri verilmişdir.



Şəkil 1. Fenolun metanol iştirakında sulu məhlulunda radiolizi zamanı fenolun çevrilmə (1 - $C(\text{metanol}) = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, 2 - $C(\text{metanol}) = 12.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) və pirokateksinin (3 - $C(\text{metanol}) = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, 4 - $C(\text{metanol}) = 12.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) əmələgəlməsinin kinetik əyriləri.



Şəkil 2. Fenolun çevrilməsinin (1), pirokateksinin (2), hidroxinonun (3) və rezorsinin (4) əmələgəlməsinin kinetik əyriləri [3].

Şəkil 1-dən görüldüyü kimi, həm fenolun çevrilmə, həm də pirokateksinin əmələgəlmə proseslərinin sürəti metanol iştirak etməyən hal ilə müqayisədə [3] kəskin azalır (şəkil 2.)

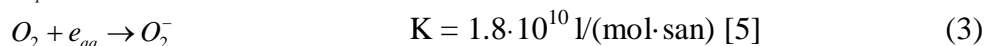
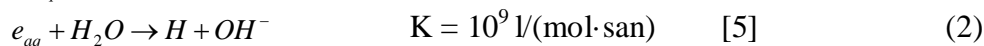
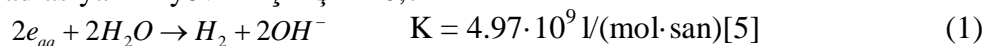
Fenolun $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ qatılıqlı sulu məhlulunda metanol iştirakında çevrilmə, pirokateksinin, rezorsinin, hidroxinonun, hidrogen və hidrogen-peroksidin əmələgəlmə proseslərinin radiasiya-kimyəvi çıxışları.

Məhlulda metanolün qatılığı, mol/l	Radiasiya kimyəvi çıxış, molekul/100 eV					
	Fenol	Pirokateksin	Rezorsin	Hidroxinon	H ₂	H ₂ O ₂
$2.5 \cdot 10^{-3}$	0.066	0.029	0.00070	0.0013	0.390	0.550
$5 \cdot 10^{-3}$	0.055	0.015	0.00040	0.0007	0.380	0.565
$7.5 \cdot 10^{-3}$	0.050	0.010	0.00020	0.0005	0.395	0.530
$10 \cdot 10^{-3}$	0.040	0.009	0.00015	0.0003	0.390	0.550
$12.5 \cdot 10^{-3}$	0.036	0.006	0.00012	0.0002	0.386	0.565

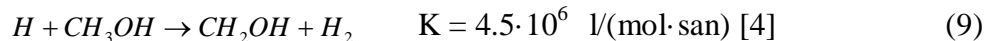
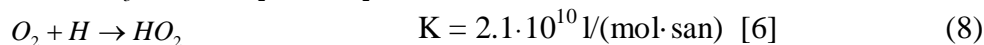
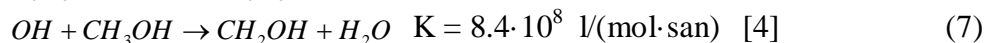
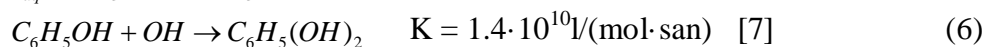
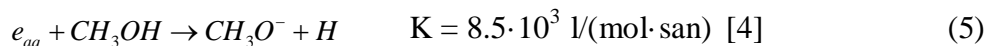
Cədvəldə metanol iştirakında fenolun çevrilmə, fenolun radioliz məhsulu olan ikiatomlu fenolların (pirokateksin, rezorsin, hidroxinon), həmçinin suyun radioliz məhsulu olan hidrogen və hidrogen-peroksidin əmələgəlmə proseslərinin radiasiya-kimyəvi çıxışları verilmişdir.

Fenolun metanol iştirak etməyən $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ qatılıqlı məhlulunda onun parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxışının qiyməti 1.8 molekul/100 eV olduğu halda [3] cədvəl 1-dən görüldüyü kimi, fenolun həmin qatılığında metanolün miqdarı $(2.5-12.5) \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ intervalında dəyişdikdə bu qiymət 0.066-

0.036 molekul/100 eV olur, yəni 27-50 dəfə azalır. Metanol iştirakında fenolun çevrilmə sürətinin azalması ikiatomlu fenolların əmələ gəlmə proseslərinin radiasiya-kimyəvi çıxışlarının metanol iştirak etməyən hala nisbətən kəskin azalmasına səbəb olur. Belə ki, fenolun metanol iştirak etməyən $1.1 \cdot 10^{-5}$ mol/l qatılıqlı məhlulunda pirokatexin, rezorsin və hidroxinonun əmələ gəlmə proseslərinin radiasiya-kimyəvi çıxışlarının qiyməti uyğun olaraq 1.6; 0.04 və 0.09 molekul/100 eV olur [3]. Hidrogen-peroksid və hidrogenin əmələ gəlməsinin radiasiya-kimyəvi çıxışı isə metanolun ilkin qatılığında asılı olmur, uyğun olaraq ~ 0.55 və ~ 0.38 molekul/100 eV olur. Tərkibində qarışıqlar olmayan suyun radiolizi zamanı hidrogen-peroksidin əmələ gəlmə prosesinin radiasiya-kimyəvi çıxışı 0,7



(4)



Maddələrin qatılıqlarını nəzərə almaqla reaksiyaların nisbi sürətləri hesablanmış və müəyyən olunmuşdur ki, e_{aq} su molekulları (1, 2), H atomları oksigen molekulları (8), OH radikalları isə metanol molekulları (7) tərəfindən tutulur. İkiatomlu fenolların əmələ

molekul/100 eV, hidrogenin isə 0.45 molekul/100 eV olduğunu nəzərə alsaq [4], hər iki məhsulun yalnız suyun radiolizindən əmələ gəldiyi məlum olur. Hidrogen-peroksid və hidrogen şporlarda yaranır və akseptorlar (O_2 , fenol, metanol molekulları) kiçik qatılıqda olduqlarından şporlarda gedən reaksiyalara təsir etmirlər.

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, metanol və fenol molekulları baxılan məhlulda suyun radiolizinin ilkin məhsulları olan e_{aq} , H atomları və OH radikalları ilə aşağıdakı reaksiyalara girə bilər:

gəlməsi isə qeyd etdiyimiz reaksiyalardan alınan radikalların fenol molekulları ilə reaksiyasından baş verir.

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.* v. 57. 5. p. 434-439.
2. *Standard Test Methods for Phenolic Compounds in Water. ASTM D1783 - 01(2012).*
3. Abdullayev E.T., Qurbanov.M.Ə., İskəndərova Z.İ. Fenolun sulu məhlullarının

- radiolizi zamanı ikiatomlu fenolların əmələ gəlməsinin kinetik qanunauyğunluqları. //Kimya Problemləri. 2014. №2. S.214-217.
- // Abdullayev E.T., Gurbanov M.A., Iskenderova Z.I. Fenolun sulu mehlullarinin radiolizi zamani ikiatomlu fenollarin emele gelmesinin kinetik qanunauygunluqlari. //Kimya Problemleri. 2014. №2. S.214-217.

4. Бугаенко В.Л., Бяков В.М., Гришкин В.Л., Третьякова Н.И. Механизм радиолита

водных растворов метанола. // Химия высоких энергий. 1988. №4. т. 22. С. 301-304.

// Bugaenko V.L., Byakov V.M., Grishkin V.L., Tretyakova N.I. Mekhanizm radioliza vodnix rastvorov metanola. // Khimiya visokikh energiy. 1988. №4. t. 22. p. 301-304.

5. Бугаенко В.Л., Бяков В.М. Количественная модель радиолитического разложения жидкой воды и разбавленных водных растворов водорода, кислорода и перекиси водорода. I. Формулировка модели. // Химия высоких энергий. 1998. т. 32. №6. С. 407-414.

//Bugaenko V.L., Byakov V.M. Kolichestvennaya model radioliza jidkoy vodi I razbavlennikh vodnix rastvorov vodoroda, kisloroda I perkisi vodoroda. // Khimiya Visocikh Energiy. 1998. t. 32. №6. p. 407-414.

6. 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.

7. 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.

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФЕНОЛА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАНОЛА

М.А.Курбанов, Э.Т.Абдуллаев, Н.А.Наджафгулиев

Исследовано влияние метанола на радиолитическое разложение фенола и образование двухатомных фенолов в водных растворах. При радиолитическом разложении водных растворов фенола с концентрацией $1.1 \cdot 10^{-5}$ моль/л радиационно-химические выходы разложения фенола и образования пирокатехина, резорцина и гидрохинона составляют соответственно 0.066-0.036 ; 0.029 – 0.006; 0.00070 – 0.00012 и 0.0013 – 0.0002 молекул/100 эВ при содержании метанола $(2.5-12.5) \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Ключевые слова: фенол, метанол, радиолитическое разложение, резорцин, пирокатехин, гидрохинон.

KINETICS OF DIHYDRIC PHENOLS FORMATION AT RADIOLYSIS OF WATER SOLUTIONS OF PHENOL IN THE PRESENCE OF METHANOL

M.A.Gurbanov, E.T.Abdullayev, N.A.Nacafgulyev

The impact of methanol on the radiolytic decomposition of phenol and formation of diatomic phenols in water solutions have been analysed. In terms of radiolysis of water solutions of phenols with concentration of phenol $1.1 \cdot 10^{-5}$ mol, radiation-chemical yields of phenol degradation and formation of pyrocatechine, resorcine and hydrochinon 0,066-0,036 mol/100 eV; 0.029 – 0.006; 0.00070 – 0.00012; 0.0013 – 0.0002 mol/100 eV accordingly with methanol contents $(2.5-12.5) \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Keywords: phenol, methanol, radiolysis, resorcine, pyrocatechine, hydrochinon.

Redaksiyaya daxil olub 26.05.2014.