

07;12

## Фоторазложение гексахлорбифенила излучением $KrCl$ (222 nm) эксилампы барьерного разряда

© А.А. Пикулев, В.М. Цветков

Российский федеральный ядерный центр —  
Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной  
физики, Саров  
E-mail: pikulev@expd.vniief.ru

Поступило в Редакцию 29 мая 2009 г.

Проведено исследование дехлорирования 2, 2', 4, 4', 5, 5'-гексахлорбифенила (ПХБ № 153) при воздействии УФ-излучения  $KrCl^*$  (222 nm) эксилампы барьерного разряда. Был исследован фотолиз трех образцов: № 1 — раствор ПХБ № 153 в гексане с концентрацией 10  $\mu\text{g/ml}$ ; № 2 — то же с концентрацией 1  $\mu\text{g/ml}$ ; № 3 — пленка ПХБ № 153 на кварцевой пластинке. Степень разложения ПХБ № 153 определялась по спектрам пропускания образцов в диапазоне 185–350 nm. Анализ спектров поглощения свидетельствует, что в первую очередь происходит отделение атомов хлора в ортоположениях (2, 2'). При интенсивности УФ-излучения на поверхности образцов 3  $\text{mW/cm}^2$  остаточное содержание ПХБ № 153 составляет: для образца № 1 — менее 2% после 60 min облучения; № 2 — < 3% после 25 min облучения; № 3 — < 20% после 60 min облучения.

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) являются одним из сильных загрязнителей окружающей среды. ПХБ наряду с ДДТ, алдрином, хлорданом, полихлорированными дибензо-п-диоксинами и другими входят в список 12 самых токсичных соединений [1].

В силу своих уникальных физико-химических свойств ПХБ нашли самое широкое применение во всех развитых странах в качестве диэлектриков в высоковольтных трансформаторах и конденсаторах [1,2].

В настоящее время производство ПХБ остановлено, а использование его в старом оборудовании ограничено. С начала 1929 г. до прекращения промышленного выпуска в 1986 г. в мире (в России в 1993 г.) было произведено около 2 млн. тонн ПХБ. Общий объем ПХБ, находящийся на территории России, оценивается в 30 тыс. тонн [1].

ПХБ относятся к классу ароматических соединений, состоящих из двух бензольных колец и содержащих от одного до десяти атомов хлора, количество и положение которых определяет структуру конкретной молекулы ПХБ (конгенер). Всего существует 209 конгенов ПХБ, общая формула которых имеет вид  $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ , где  $n = 1-10$ ; реальную опасность для здоровья человека представляют 12 конгенов [1,2].

На данный момент разработаны следующие методы обезвреживания ПХБ: реагентные, электрохимические, пиролитические, биотехнологические, окислительные, радиационные и фотохимические [3]. Однако лишь некоторые из этих технологий способны удовлетворять стандарту, принятому за рубежом. В частности, согласно нормативам, установленным Агентством по охране окружающей среды в США, степень деструкции ПХБ должна составлять не менее 99.9999% [1,3].

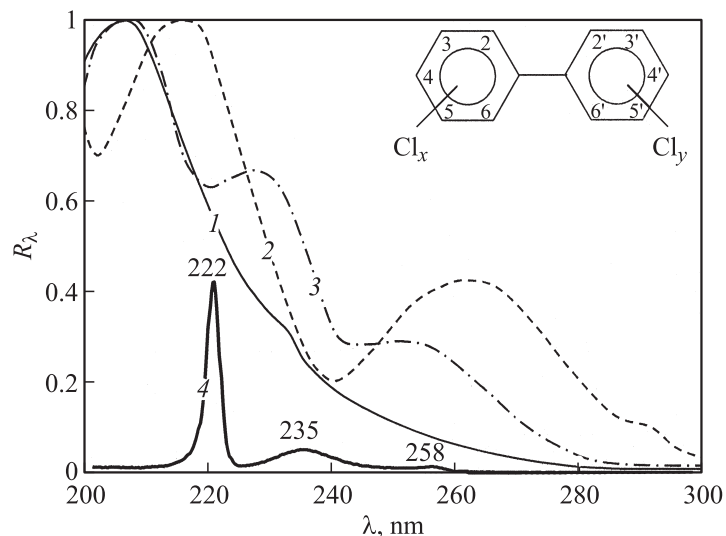
Одним из перспективных методов разложения ПХБ является УФ-фотолиз, который обладает высокой избирательностью, эффективностью и экологичностью [4,5]. УФ-фотолиз может быть использован для разложения высокохлорированных конгенов ПХБ, для которых реагентные и биотехнологические методы разложения неэффективны [6].

Высокая избирательность и эффективность УФ-фотолиза связана с тем, что при облучении молекулы ПХБ светом с длиной волны 250–300 nm происходит селективное возбуждение синглетного состояния. Далее возбуждение путем интеркомбинационной конверсии передается на триплетное состояние, через которое идет процесс разложения молекулы ПХБ в реакциях дехлорирования и замещения атомов хлора [7].

В спектрах поглощения ПХБ имеется три полосы: главная полоса (200–225 nm),  $\kappa$ -полоса (245–265 nm) и слабая полоса поглощения 220–240 nm. Главная полоса поглощения присутствует у всех конгенов и соответствует переходу  $S_0 \rightarrow S_2$  в фенильном кольце. В неортозамещенных и монозамещенных ПХБ наблюдается также  $\kappa$ -полоса, которая приписывается сопряжению между фенильными кольцами и вызвана переходом  $S_0 \rightarrow S_1$ .  $\kappa$ -полоса существует у более чем 50 конгенов, а промежуточная полоса 220–240 nm наблюдается только для ПХБ № 63, 74, 81 и 114 (по классификации ИЮПАК).

Все три типа спектров поглощения ПХБ представлены на рис. 1 [8].

В экспериментах по фоторазложению ПХБ обычно используется УФ-излучение следующих источников: 1) ртутная лампа низкого (254 nm) и среднего давления [9]; 2) ксеноновая лампа высокого давления (250–300 nm) [10]; 3) солнечный свет ( $> 280$  nm) [11].



**Рис. 1.** Спектры поглощения 2, 2', 4, 4', 5' — ПентаХБ (ПХБ № 99) (1); 3, 3', 4, 4', 5 — ПентаХБ (ПХБ № 126) (2); 2, 3, 4', 5 — ТетраХБ (ПХБ № 63) (3); спектр излучения  $KrCl^*$  — эксилампы (4).

К настоящему моменту в дополнение к ртутной и ксеноновой лампе-вспышке добавились источники спонтанного УФ-излучения нового поколения — эксилампы, излучение в которых происходит на переходах эксимеров инертных газов и эксиплексов (возбужденные состояния соединений атомов инертных газов с галогенами) [12].

Так, с помощью  $KrCl^*$  (222 nm) и  $HeCl^*$  (308 nm) эксиламп барьерного разряда было изучено фоторазложение полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов [13];  $Xe_2^*$  (172 nm) эксилампа была использована для очистки воды от органических микрозагрязнителей [14] и фотоминерализации метанола [15]; в работе [16] для УФ-фотолиза водных растворов хлорфенолов использовалась  $HeBr^*$  (283 nm) эксилампа.

В настоящей работе для исследования фотолиза ПХБ была использована  $KrCl^*$  (222 nm) эксилампа барьерного разряда. Лампа представляет собой две коаксиальные кварцевые (КУ-2) трубки, вставленные одна в другую; длина и наружный диаметр лампы составляют 330 и 43 mm соответственно. Двухполярные импульсы напряжения (частота 100 kHz,

амплитуда 3 кV) подавались на сеточные электроды, закрепленные на внутренней и наружной поверхности лампы. При работе эксилампы осуществлялось внешнее и внутреннее воздушное охлаждение.

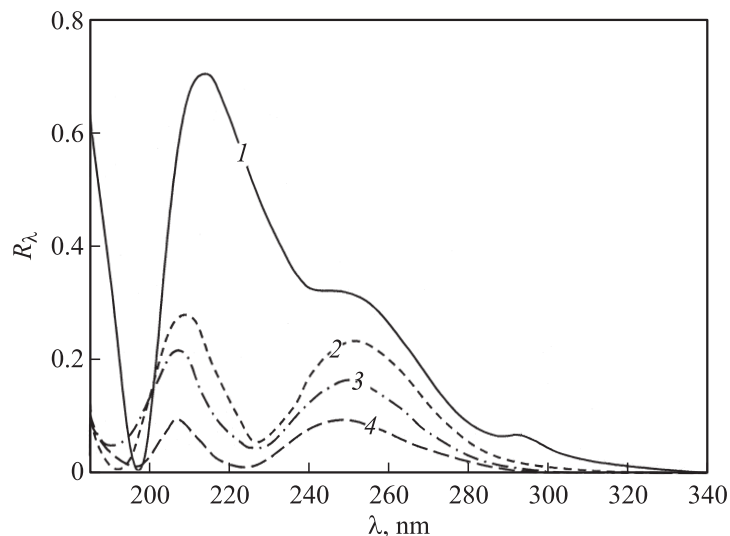
Лампа заполнялась смесью Kr/Cl<sub>2</sub> (350:1) при давлении 205 Торг. В спектре излучения эксилампы в диапазоне 180–280 нм наблюдаются сильный переход В → Х (222 нм) и более слабый переход D → А (235 нм) эксиплекса KrCl<sup>\*</sup>, а также небольшой пик излучения перехода D' → А' (258 нм) эксимера Cl<sub>2</sub><sup>\*</sup>. Ширина спектральной линии излучения 222 нм на полувысоте составляет около 3 нм (см. рис. 1).

Для изучения воздействия УФ-излучения KrCl<sup>\*</sup> (222 нм) эксилампы барьерного разряда на ПХБ был выбран маркерный конгенер 2, 2', 4, 4', 5, 5'-Гексахлорбензол (ПХБ № 153 по классификации ИЮПАК), содержащий шесть атомов хлора.

Был исследован фотолиз трех образцов ПХБ № 153 (производство фирмы „Sigma–Aldrich Chemistry“): 1) раствор ПХБ № 153 в гексане с концентрацией 10 мг/мл; 2) то же с концентрацией 1 мкг/мл; 3) пленка ПХБ № 153 на кварцевой пластинке. Параллельно с облучением растворов (образцы № 1, 2) проводилось облучение чистого гексана. Облучение образцов № 1, 2 и гексана проводилось в плоских кварцевых кюветках, при этом толщина слоя раствора во всех случаях составляла 1 мм. Пленка ПХБ № 153 на кварцевом стекле создавалась следующим образом: сначала на поверхность стекла был нанесен тонкий слой раствора ПХБ в гексане с концентрацией 10 мкг/мл, после чего в течение 2 ч производилось высушивание образовавшейся пленки в герметичной кювете при постоянной откачке форвакуумным насосом.

Подготовленные образцы помещались на расстоянии 1 см от поверхности эксилампы. Интенсивность УФ-излучения на поверхности образцов составляла 3 мВт/см<sup>2</sup>. Образцы № 1 и 3 облучались в течение 60 мин; спектры пропускания определялись в промежутки времени 0, 20, 40 и 60 мин от начала облучения. Образец № 2 облучался в течение 25 мин; спектры определялись в моменты времени 0, 10, 15 и 25 мин. Для определения спектров пропускания облученных образцов использовался спектрофотометр SPECORD M 40.

Спектры поглощения образца № 2 в зависимости от времени облучения приведены на рис. 2. Спектр поглощения необлученного раствора ПХБ № 153, как у большинства ортозамещенных конгенов, имеет главную полосу поглощения (200–225 нм), полку в области κ-полосы (240–255 нм) и небольшой пик поглощения в области 280–290 нм.

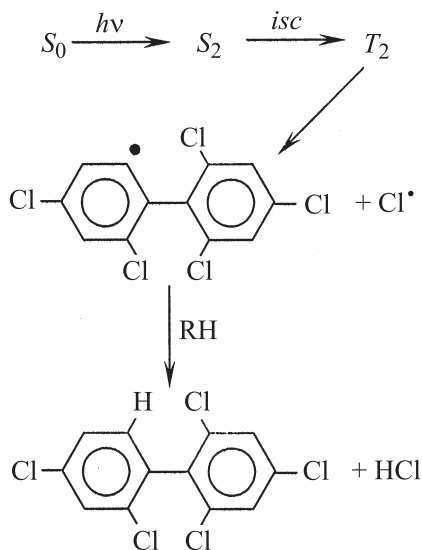


**Рис. 2.** Спектр поглощения образца № 2 в зависимости от времени облучения: без облучения (1); 10 min (2); 15 min (3); 25 min (4) (начальная концентрация ПХБ № 153 в гексане  $1 \mu\text{g/ml}$ ).

Из рис. 2 видно, что через 10 min после начала облучения спектр поглощения раствора принимает вид типичного спектра поглощения неортозамещенных конгенов ПХБ. При этом наблюдается уменьшение коэффициента поглощения в главной полосе и возникновение пика поглощения в спектральной области 240–255 nm ( $\kappa$ -полоса). При дальнейшем облучении происходит уменьшение коэффициента поглощения раствора во всем спектральном диапазоне 180–350 nm и сдвиг  $\kappa$ -полосы в коротковолновую область. После 25 min облучения спектр поглощения по форме близок к спектрам поглощения бифенила и низкохлорированных неортозамещенных конгенов ПХБ [8].

Полученные результаты можно объяснить, если предположить, что при УФ-облучении в первую очередь происходит отрыв атомов хлора, находящихся в ортоположениях (2, 2'), что приводит к наблюдаемому изменению спектра поглощения.

Процесс дехлорирования ПХБ № 153 представлен на рис. 3 [7]. При поглощении кванта света ПХБ переходит из основного состояния в



**Рис. 3.** Дехлорирование ПХБ № 153 при УФ-облучении [7] (показан процесс удаления атома хлора в 2-ортоположении).

возбужденное синглетное состояние, которое, путем интеркомбинационной конверсии с квантовым выходом, близким к единице, переходит в триплетное состояние. Триплетное состояние или тушится в основное или приводит к процессам дехлорирования. Отрыв атомов хлора в ортоположениях облегчается дополнительным напряжением связи между бензольными кольцами (стерический эффект), поэтому данный фотопроцесс имеет максимальный квантовый выход [7].

Остаточное содержание ПХБ № 153 в образце ( $\varepsilon$ ) в зависимости от времени облучения ( $\tau$ ) определялось из спектров пропускания по следующей формуле:

$$\varepsilon(\tau) = \min_{\lambda \in [\lambda_1, \lambda_2]} \{ \ln T_\lambda(\tau) - \ln T_\lambda(0) \}, \quad (1)$$

где  $[\lambda_1, \lambda_2]$  — спектральный диапазон измерений (180–350 nm);  $T_\lambda(\tau)$  — спектральный коэффициент пропускания образца в зависимости от времени облучения.

Формула (1) получена в предположении, что поглощение образца связано исключительно с присутствием 2, 2', 4, 4', 5, 5'-ГексаХБ, поэтому дает завышенное значение остаточного содержания ПХБ № 153.

Результаты расчетов по формуле (1) показывают, что в случае образца № 1 остаточное содержание ПХБ № 153 через 20 min облучения составило менее 13%, через 40 min — < 6%, а через 60 min — < 2%. Для образца № 2 эти значения составляют: 10 min — < 11%; 15 min — < 7%; 25 min — < 3%.

Для образца № 3 степень разложения ПХБ № 153 оказалась существенно ниже, чем в случае растворов. Так, при облучении в течение 20 min остаточное содержание ПХБ № 153 составило менее 50%, через 40 min — < 30%, а через 60 min — < 20%.

Оценки показывают, что для растворов ПХБ № 153 квантовая эффективность процесса дехлорирования не ниже 1%; в случае пленки ПХБ № 153 на кварцевом стекле квантовая эффективность составляет не менее 0.1%. Первое значение хорошо коррелирует с квантовой эффективностью дехлорирования ортозамещенных конгенов ПХБ, полученной в работе [7]. В частности, при облучении длиной волны 300 nm раствора 2, 2', 5, 5'-ТетраХБ (ПХБ № 52) в циклогексане 98% разложение было достигнуто после облучения в 20 h, а квантовая эффективность процесса составила около 1% [7].

Проведенные исследования показали достаточно высокую эффективность использования УФ-излучения  $KrCl^*$ -эксилампы барьерного разряда для фоторазложения растворов высокохлорированных конгенов ПХБ, что, вкпе с высоким кпд (10–12%) и интенсивностью УФ-излучения (10–20 mW/cm<sup>2</sup>), свидетельствует о перспективности использования  $KrCl^*$ -эксилампы в промышленных фотореакторах, предназначенных для разложения ПХБ.

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке проекта МНТЦ (№ 3583 p).

## Список литературы

- [1] Клюев Н.А., Курляндский Б.А., Ревич Б.А. Диоксины в России. М.: ЮНЕП, 2001. 212 с.
- [2] Федоров Л.А. Диоксиды как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. М.: Наука, 1993. 266 с.

- [3] *Zanaveskin L.H., Averblyanov V.A.* // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 8. С. 788–800.
- [4] *Yao Y., Kakimoto K., Ogawa H.I., Kato Y., Hanada Y., Shinohara R., Yoshino E.* // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1997. V. 59. P. 238–245.
- [5] *Koshioka M., Kanazawa J., Murai T.* // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1987. V. 38. P. 409–415.
- [6] *Abramowicz D.A.* // Crit. Rev. Biotechnol. 1990. V. 10. P. 241–251.
- [7] *Ruzo L.O., Zabik M.K., Schuetz R.D.* // J. of American Chem. Soc. 1974. V. 96. N 12. P. 3809–3813.
- [8] *Andersson P.L., Haglund P., Tysklind M.* // Fresenius J. Anal. Chem. 1997. V. 357. P. 1088–1092.
- [9] *Yao Y., Kakimoto K., Ogawa H.I., Kato Y., Hanada Y., Shinohara R., Yoshino E.* // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1997. V. 59. P. 238–245.
- [10] *Koshioka M., Kanazawa J., Murai T.* // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1987. V. 38. P. 409–415.
- [11] *Crossby D.G., Moilanen K.W.* // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1973. V. 10. P. 372–377.
- [12] *Xu X.* // Thin Solid Films. 2001. V. 390. P. 237–242.
- [13] *Nohr R.S., Mac Donald J.G., Kogelschatz U., Mark G., Schuchmann H.-P., von Sonntag C.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1994. V. 79. P. 141–149.
- [14] *Oppenländer T., Gliese S.* // Chemosphere. 2000. V. 40. P. 15–21.
- [15] *Соснин Э.А., Ерофеев М.В., Тарасенко В.Ф.* // Известия вузов. Физика. 2006. № 10. С. 95–97.
- [16] *Матафанова Г.Г., Батоев В.Б., Соснин Э.А., Christofi N.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. Т. 16. № 2. С. 191–197.