

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ 1,2,4-ТРИХЛОРБЕНЗОЛА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

З. И. Искендерова, М. А. Курбанов*

Институт Радиационных Проблем, Национальная Академия Наук Азербайджана, г. Баку,
Азербайджанская Республика, *e-mail: zenfira_iskenderova@mail.ru

Поступила в редакцию 20.09.2018 г.

Аннотация – Изучено воздействие γ -излучения на изменение показателей pH, химического потребления кислорода и образование перекиси водорода и углекислого газа, а также УФ-спектры поглощения при радиоллизе двухфазных систем трансформаторное масло-вода, при этом масло содержало 5–40 м.д. 1,2,4-трихлорбензола (ТХБ). Установлено, что рост начальной концентрации ТХБ приводит к увеличению радиационно-химического выхода перекиси водорода до 4,9 молекул/100 эВ. Рост концентрации ТХБ в масле приводит к снижению выхода CO_2 от 0,97 до 0,11 молекул/100 эВ в интервале концентраций ТХБ 5–40 м.д. в масле. Показано, что с увеличением поглощенной дозы значения оптической плотности в УФ-спектрах увеличиваются от 0,9 до ~3,2 единиц при радиоллизе системы, содержащей 5 м.д. ТХБ. Дальнейшее увеличение дозы до 68,4 кГр приводит к уменьшению оптической плотности до ~1,3. В целом, показана существенная деградация молекул 1,2,4-трихлорбензола при радиоллизе двухфазных систем, состоящих из трансформаторного масла и воды.

Ключевые слова: 1,2,4-трихлорбензол, γ -излучение, деградация, УФ спектры поглощения, радиационно-химический выход.

RADIATION CHEMICAL DEGRADATION OF 1,2,4-TRICHLOROBENZENE IN AQUEOUS MEDIA

Z. I. Iskenderova and M. A. Gurbanov*

Institute of Radiation Problems, National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Republic of
Azerbaijan, *e-mail: zenfira_iskenderova@mail.ru

Received September 20, 2018

Abstract – The study examines an effect of γ -radiation on changes in pH, chemical oxygen consumption values, formation of degradation products (hydrogen peroxide and carbon dioxide), as well as UV absorption spectra resulting from radiolysis of two-phase systems transformer oil-water, given that the transformer oil contained 5–40 ppm of 1,2,4-trichlorobenzene (TCB). An increase in the initial concentration of TCB is found to induce an increase in radiation chemical yield value for hydrogen peroxide (4.9 molecules/100 eV). In contrast, an increase in the concentration of TCB in oil results in a decrease in the yield of CO_2 from 0.97 to 0.11 molecules/100 eV in the TCB concentration range of 5–40 ppm. Consequently, an increase in the absorbed dose provides an increase in the optical density values in UV spectra from 0.9 to ~3.2 units during radiolysis of the system containing 5 ppm of TCB. Further increase in dose up to 68.4 kGy leads to a decrease in optical density to ~1.3. In general, a significant degradation of 1,2,4-trichlorobenzene molecules is observed during radiolysis of two-phase systems consisting of transformer oil and water.

Keywords: 1,2,4-trichlorobenzene, γ -radiation, degradation, UV absorption spectra, radiation chemical yield.

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение окружающей среды хлорорганическими соединениями в Азербайджане, связанное с широким использованием пестицидов в сельском хозяйстве и полихлорированных бифенилов в энергетическом секторе, а также с развитием нефтепереработки (полициклические, ароматические соединения, хлорфенолы, бензолы), представляет собой серьезную угрозу для здоровья населения. В период 1958-1981 гг. в республике было использовано примерно 500 000 т ДДТ. В период 1985-1988 гг. было произведено примерно 180 т опасного пестицида гексахлоран (Линдан) [1, 2].

Одними из наиболее химически устойчивых и токсичных органических веществ являются хлорорганические соединения, такие как хлорированные ароматические соединения – хлорфенолы, хлорбензолы, полихлорбифенилы и др. Они попадают в окружающую среду, например, за счет утечек из соответствующего электрического оборудования и как отходы различных химических производств. Особенно опасно их попадание в водную среду – в воды рек и морей, так как они отравляют живую часть природы. Поэтому изучение их деградации в водной среде является актуальной научной задачей.

Известные химические процессы деградации можно разделить на две группы: окислительные и восстановительные процессы. Моделирование окислительных процессов деградации можно проводить путем инициирования активных частиц, таких как радикалы ОН, гидратированные электроны, перекисные радикалы, или путем воздействия ионизирующего излучения на водные среды, загрязненные хлорароматическими соединениями.

В этом аспекте представляет интерес изучение процессов радиолитического разложения трихлорбензола в водной среде. Трихлорбензол входит в состав технического трансформаторного масла «Совтол-10», используемого в энергетическом секторе. При длительном использовании трансформаторов это вещество попадает в окружающую среду, в том числе в водную [3, 4].

В данной работе изучены закономерности изменения показателей рН, химического потребления кислорода (ХПК) и образования перекиси водорода и углекислого газа, а также УФ-спектры поглощения при γ -радиолизе двухфазных систем трансформаторное масло-вода, при этом масло содержало 5–40 м.д. 1,2,4-трихлорбензола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментов использовали 1,2,4-трихлорбензол (далее – ТХБ), полученный от компании EMD Millipore Corporation, Германия (чистота $\geq 98,0\%$ (ГХ), плотность 1,453–1,456 при 20°C/40°C). Использовано также свежее трансформаторное масло Т-1500.

Облучение двухфазных систем масло-вода проводилось под действием γ -излучения от изотопа ^{60}Co в статических условиях в стеклянных ампулах при комнатной температуре. Мощность дозы определяли методом

ферросульфатной дозиметрии, она составляла 0,21 Гр/с. Двухфазные системы готовили добавлением 5 мл масла, содержащего ТХБ, в воду (10 мл).

Спектры поглощения УФ записаны на спектрофотометре Varian-Cary-50 в диапазоне длин волн 200–400 нм.

Измерение рН показателя проводили при помощи рН-метра, химическое потребление кислорода (ХПК) – по методике перманганатной окисляемости углеводов, анализ CO_2 проводили на газовом хроматографе марки Agilent Technologies-7890 А с детектором TCD для оксида углерода, анализ H_2O_2 проводили титрованием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучены закономерности изменения показателей рН и ХПК в зависимости от поглощенной дозы при радиолизе двухфазных систем из трансформаторного масла, содержащего ТХБ, и воды. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость показателей рН и ХПК от поглощенной дозы при радиолизе двухфазных систем из трансформаторного масла, содержащего ТХБ, и воды

Доза, кГр	рН			ХПК, мг О/л		
	5 м.д. ТХБ	15 м.д. ТХБ	40 м.д. ТХБ	5 м.д. ТХБ	15 м.д. ТХБ	40 м.д. ТХБ
0	5,0	5,1	5,1	350	683	767
4,1	4,6	5	4,9	267	600	683
27,4	3,3	4,8	4,8	183	516	600
68,4	3,1	4,6	4,6	100	433	516
136,8	3,0	4,3	4,5	60	350	433

Примечание: Объем трансформаторного масла и воды составлял 5 мл и 10 мл, соответственно.

Как видно из таблицы 1, значения ХПК и рН показателя уменьшаются с увеличением поглощенной дозы, что связано с радиолитическим разложением молекул трихлорбензола с образованием соляной кислоты и компонентов трансформаторного масла. Полученные результаты свидетельствуют о дополнительном растворении (диффузии) продуктов радиолиза масла в воде и протекании химических реакций с участием активных частиц радиолиза и воды.

При радиолизе рассматриваемых систем протекают также реакции образования H_2O_2 и CO_2 . На рис. 1 представлена зависимость концентрации H_2O_2 от поглощенной дозы при радиолизе системы трансформаторное масло-вода.

Как видно из рис. 1, с ростом поглощенной дозы концентрация H_2O_2 растет и достигает стационарного значения. Дальнейший рост дозы приводит к уменьшению концентрации, что указывает на протекание вторичных реакций расходования H_2O_2 . Рассчитаны радиационно-химические выходы H_2O_2 , значения которых представлены в таблице 2.

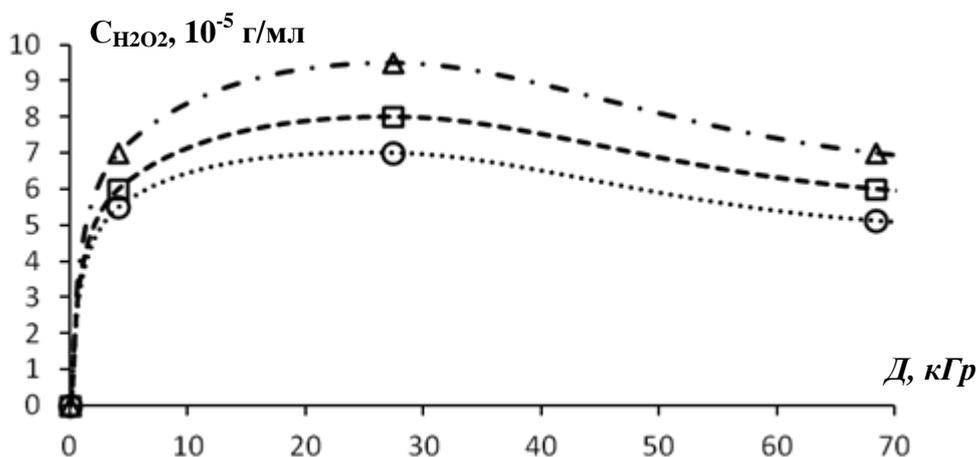


Рис. 1. Зависимость концентрации H_2O_2 от поглощенной дозы (D) при радиолитическом разложении двухфазных систем трансформаторное масло (5 мл) – вода (10 мл). Трансформаторное масло содержит 5–40 ppm 1,2,4-трихлорбензола. Обозначения кривых:

○ – 5 м.д. ТХБ, □ – 15 м.д. ТХБ, Δ – 40 м.д. ТХБ.

Таблица 2. Радиационно-химические выходы (G) H_2O_2 и CO_2 при радиолитическом разложении систем трансформаторное масло-вода при различной концентрации ТХБ в трансформаторном масле

$C_{\text{ТХБ}}$, м.д.	G , молекул/100эВ	
	H_2O_2	CO_2
5	3,8	0,97
15	4,2	0,33
40	4,9	0,11

Примечание: Объем трансформаторного масла и воды составлял 5 мл и 10 мл, соответственно.

Как видно, рост начальной концентрации ТХБ приводит к увеличению радиационно-химического выхода пероксида водорода. Следует отметить, что полученные значения радиационно-химических выходов в 6–8 раз превосходят радиационно-химические выходы H_2O_2 при радиолитическом разложении воды [5], что указывает на наличие дополнительных каналов образования H_2O_2 при радиолитическом разложении данной двухфазной системы.

В данной работе были определены также радиационно-химические выходы образования CO_2 , значения которых представлены в таблице 2. Как видно, рост концентрации ТХБ в масле приводит к уменьшению выхода CO_2 от 0,97 до 0,11 молекул/100эВ в интервале концентраций ТХБ 5–40 м.д. Представляло интерес сравнить выход H_2O_2 при радиолитическом разложении гетерогенной двухфазной системы масло-вода с выходом H_2O_2 при радиолитическом разложении гомогенной системы ТХБ-масло. На рис. 2. представлена зависимость радиационно-химического выхода H_2O_2 от концентрации ТХБ в трансформаторном масле при радиолитическом разложении гомогенной смеси.

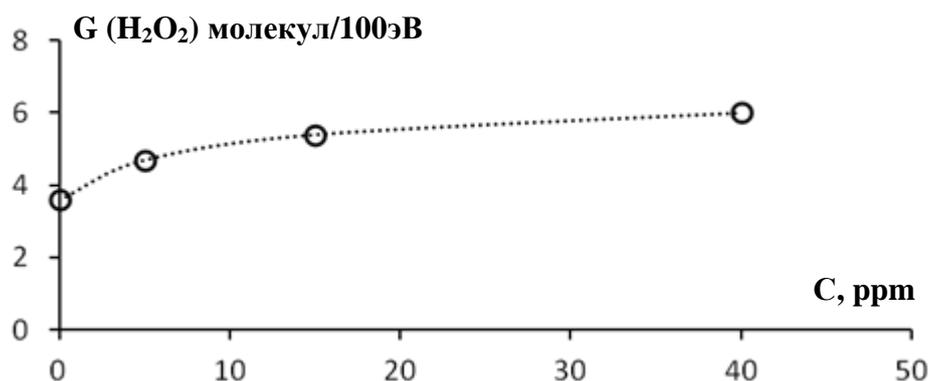


Рис. 2. Зависимость радиационно-химического выхода (G) H_2O_2 от концентрации ТХБ при радиоллизе смеси ТХБ-трансформаторное масло (без воды).

Как видно, хотя характер зависимости $G(H_2O_2)$ от концентрации ТХБ аналогичен характеру этой зависимости при радиоллизе двухфазной системы масло-вода, но в первом случае наблюдается более сильное влияние концентрации ТХБ на выход H_2O_2 .

Для получения дополнительной информации о радиационно-химических превращениях ТХБ в воде использовали метод УФ-спектроскопии. На рис. 3 представлены УФ-спектры поглощения образцов в водной среде для систем трансформаторное масло-вода без ТХБ (кривая 1) и систем трансформаторное масло-вода при содержании ТХБ в масле 5, 15 и 40 м.д. (кривые 2-4). Во всех случаях образцы состояли из 5 мл масла и 10 мл воды.

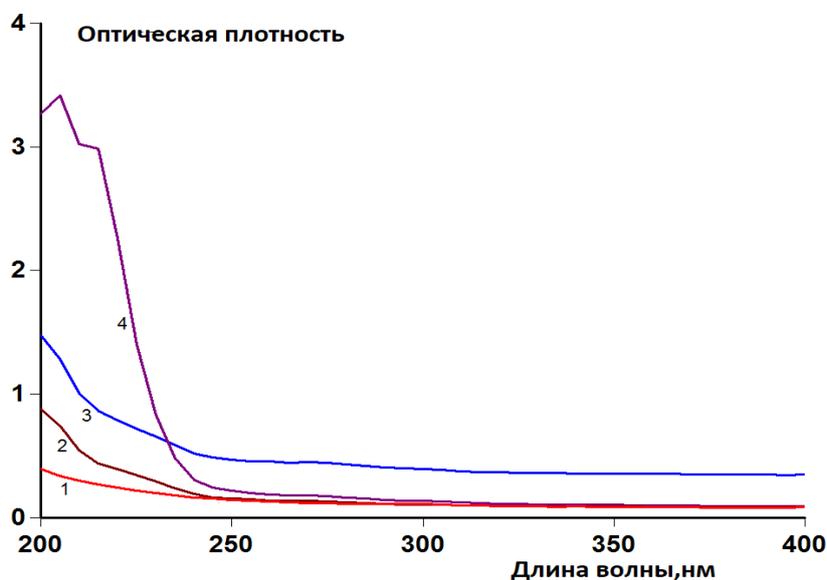


Рис. 3. Спектры поглощения образцов (их водной части) систем трансформаторное масло-вода при содержании ТХБ в масле 0 (1), 5 (2), 15 (3) и 40 м.д. (4). Во всех образцах объем масла 5 мл, воды 10 мл.

Как видно, рост содержания ТХБ в двухфазных системах приводит к росту поглощения и смещения поглощения в сторону коротких длин волн. Кроме того, в области $\lambda \leq 220$ нм наблюдается появление полосы поглощения, интенсивность которой увеличивается с ростом содержания ТХБ в системах.

На рисунке 4 представлены УФ спектры поглощения облученных образцов при разных поглощенных дозах радиации.

Как видно, с ростом поглощенной дозы значения оптической плотности увеличиваются от 0,9 до ~3,2 при радиоллизе системы, содержащей 5 м.д. ТХБ. Дальнейшее увеличение дозы до 68,4 кГр приводит к уменьшению оптической плотности до ~1,3. Аналогичная картина наблюдается также при более высоком содержании ТХБ в рассматриваемых системах при изменении дозы.

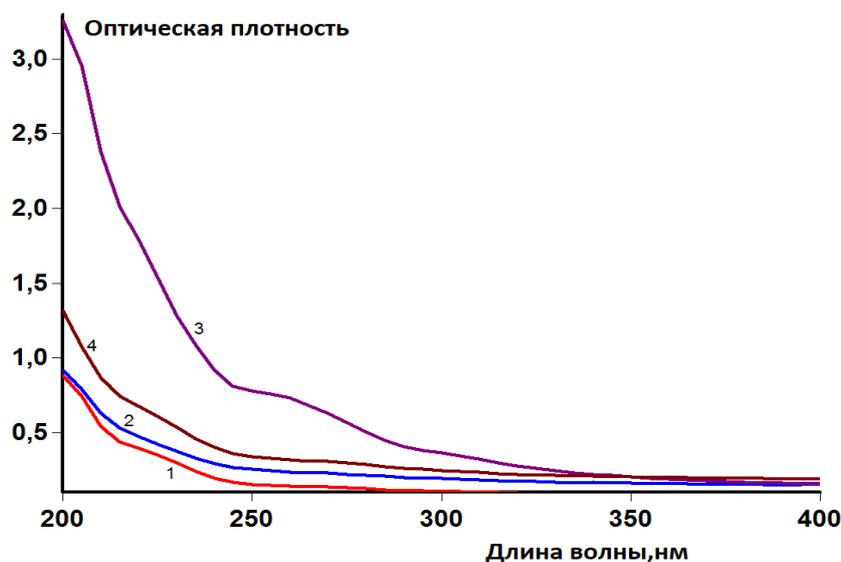


Рис. 4. Спектры поглощения в области 200-400 нм водной части образца системы трансформаторное масло-вода при содержании ТХБ в масле 5 м.д. при облучении различными дозами радиации: 0 (1), 4,1 (2), 27,4 (3), 68,4 (4) кГр. Объем масла 5 мл, воды 10 мл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показана существенная деградация молекул 1,2,4-трихлорбензола при радиоллизе двухфазных систем трансформаторное масло-вода, содержащих 5–40 м.д. ТХБ в трансформаторном масле.

Установлено, что при увеличении поглощенной дозы значения показателей рН и ХПК указанных смесей уменьшаются, что, по-видимому, связано с радиолитическим разложением молекул ТХБ с образованием соляной кислоты и различных компонентов трансформаторного масла. Рост начальной концентрации ТХБ приводит к увеличению радиационно-химического выхода пероксида водорода и к уменьшению радиационно-химического выхода диоксида углерода. Изучены также изменения УФ-спектров поглощения при радиоллизе данных систем. Полученные результаты свидетельствуют о дополнительной адсорбции продуктов радиолиза масла в воде и протекании химических реакций активных частиц радиолиза воды в объеме, а также их диффузии в масляную фазу.

Установленные закономерности радиационной деградации 1,2,4-трихлорбензола, входящего в состав трансформаторного масла, могут внести вклад в разработку способов детоксикации ТХБ, уменьшая его опасность для окружающей среды и здоровья населения.

Список литературы:

1. *Mustafaev I.* Lindan and DDT in the environment and food products in Azerbaijan (in Russian). Project Report. 2005. International POPs Elimination Project (IPEN) and NGO RUZGAR <http://www.ecoaccordin.org/pop/iprep.mustafaev.htm>, Baku (дата обращения 20.09.2018).
2. *Avazova M.* Assessment of pesticide contamination in agricultural soils of Azerbaijan in 1983-1992 (unpublished report). 1993. Report of the Research Institute of Hydrometeorology and Melioration of Azerbaijan (now a part of the Ministry of Ecology of and Natural Resources of the Republic of Azerbaijan). In Azerbaijani language. Baku, Azerbaijan.
3. *Tajima N., Hasegawa J., Horioka K.* // Journal of Nuclear Science and Technology. 2008. No. 7. P. 601.
4. *Chaychian M., Silverman J., Al-Sheikhly M. et al.* // Environ. Sci. Technol. 1999. V. 33(14). P. 2461. DOI: 10.1021/es9900914.
5. *Лукаев А.К.* Современная радиационная химия. Радиоллиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1987.

References:

1. *Mustafaev I.* Lindan and DDT in Azerbaijan. Project Report. 2005. International POPs Elimination Project (IPEN) and NGO RUZGAR <http://www.ecoaccordin.org/pop/iprep.mustafaev.htm>, Baku (accessed 20.09.2018).
2. *Avazova M.* Assessment of pesticide contamination in Azerbaijan (1983-1992) (unpublished report). 1993. Report of the Research Institute of Hydrometeorology and Melioration of Azerbaijan (now a part of the Ministry of Ecology). Baku, Azerbaijan. [in Azerbaijani].
3. *Tajima N., Hasegawa J., Horioka K.* // Journal of Nuclear Science and Technology. 2008. No. 7. P. 601.
4. *Chaychian M., Silverman J., Al-Sheikhly M. et al.* // Environ. Sci. Technol. 1999. V. 33 (14). P. 2461. DOI: 10.1021/es9900914.
5. *Pikayev A.K.* Modern radiation chemistry. Radiolysis of gases and liquids. M.: Nauka, 1987 [in Russian].