

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ім. А.В. ДУМАНСЬКОГО**

Кравченко Ганна Михайлівна *Київ.*

УДК: 66.085+547.56+504.4

ФОТОХІМІЧНА ДЕСТРУКЦІЯ ФЕНОЛУ У ГУМУСОВМІСНИХ ВОДАХ

21.06.01– екологічна безпека

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у відділі аналітичної та радіохімії Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Пшинко Галина Миколаївна,
Інститут колоїдної хімії та хімії води
ім. А.В. Думанського НАН України,
завідувач відділу аналітичної та радіохімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Линник Петро Микитович,
Інститут гідробіології НАН України,
завідувач відділу гідрохімії

кандидат хімічних наук, доцент
Халявка Тетяна Олександрівна,
Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
науковий співробітник відділу окислювальних
гетерогенно-каталітичних процесів

Захист відбудеться « 27 » квітня 2017 р. о 16⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01 в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03142, м. Київ – 142, бульв. Академіка Вернадського, 42.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03142, м. Київ – 142, бульв. Академіка Вернадського, 42.

Автореферат розісланий « 27 » березня 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доктор хімічних наук



М.В. Мілюкін

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Фенол є одним з типових компонентів природних водних об'єктів, він утворюється у водоймах природним шляхом внаслідок біохімічного розкладу органічних речовин. Проте основна частка фенольних сполук генерується у результаті людської діяльності та надходить до навколишнього середовища зі стічними водами підприємств, що виробляють фенол або використовують його в якості сировини. Надходження фенолу до водойм може негативно впливати на водні об'єкти, різко погіршуючи їх загальний санітарний стан, впливаючи на живі організми та режими біогенних елементів і розчинених газів, що, в свою чергу, призводить до зменшення здатності водного об'єкта до самоочищення за допомогою наявного геобіоценозу і унеможливорює в подальшому дезактивацію інших забруднень.

Не дивлячись на те, що у природному водному середовищі постійно проходять різноманітні процеси самоочищення, їх ефективності, у зв'язку із постійним ростом антропогенного навантаження на довкілля, недостатньо для того, щоб уникнути накопичення фенолу у водних об'єктах. Це спонукає вчених до пошуку і розробки нових шляхів детоксикації фенолу, серед яких найбільш перспективними є методи, основані на його деструкції з використанням ультрафіолетового (УФ) випромінювання.

Загалом деструкція органічних речовин під впливом УФ-випромінювання суттєво залежить від умов проходження процесу. На її ефективність можуть впливати фізико-хімічні властивості води та присутність компонентів як неорганічної, так і органічної природи. Тут, перш за все, слід відзначити вплив гумусових кислот (ГФК), які є найбільш розповсюдженими природними органічними сполуками. УФ-збудження ГФК в багатьох випадках ініціює утворення активних форм кисню, зокрема таких, як гідроксильні і пероксидні радикали, атомарний кисень, та збуджених триплетних станів ГФК, які, виступаючи в якості сенсibilізатора, відіграють значну роль у деструкції органічних речовин. Крім того, структура і амфолітна природа ГФК обумовлює їх здатність зв'язувати забруднюючі речовини, впливаючи на їх міграційну здатність та біодоступність, що, в свою чергу, істотно впливає на фотохімічні перетворення екотоксикантів у природних водах.

Проблема фотохімічної деструкції фенольних сполук, дослідження механізму таких процесів, впливу ГФК та інших факторів є надзвичайно актуальним завданням екологічної безпеки у зв'язку із розробкою технологій очищення природних і стічних вод від органічних сполук, а також через відсутність достатнього обсягу даних стосовно реакцій, що проходять під дією факторів, аналогічних природним, включаючи вплив ГФК. Саме ці питання і розглядаються у даній роботі.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася в рамках науково-дослідних робіт Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за відомчими темами: «Розвиток нових підходів до оцінки і кондиціонування якості води» (2012 – 2016 рр., № держреєстрації 0112U000040; виконавець); «Розробка та удосконалення

методів і засобів контролю за вмістом та поведінкою неорганічних та органічних токсикантів в водних системах» (2012 – 2016 рр., № держреєстрації 0112U00101В; виконавець).

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – комплексне дослідження взаємодії гумусових кислот з леткими з водяною парою фенолами (ЛПФ) та її впливу на фотодеструкцію останніх у водних середовищах.

Для досягнення мети було поставлено такі завдання:

- адаптувати існуючі методи визначення фенолу для отримання достовірних даних стосовно його вмісту в гумусовмісних водах;
- дослідити взаємодію ЛПФ з ГФК, як з основними органічними компонентами природних вод;
- кількісно охарактеризувати зв'язуючі властивості ГФК по відношенню до ЛПФ;
- дослідити процес фотодеструкції фенолу під впливом УФ-випромінювання;
- з'ясувати вплив органічних та неорганічних компонентів води на процеси, що перебігають при її фотолізі та фотодеструкції фенолу під дією вакуумного ультрафіолетового випромінювання (ВУФ);
- провести статистичну обробку отриманих експериментальних даних та побудувати нелінійну регресійну модель зменшення концентрації фенолу під впливом ВУФ-випромінювання.

Об'єкт дослідження – процес УФ-деструкції фенолу у гумусовмісних водних розчинах; взаємодія ЛПФ з ГФК в природних водних середовищах.

Предмет дослідження – модельні водні розчини летких з водяною парою фенолів та гумусових кислот, водні розчини із різним сольовим та ізотопним складом.

Методи дослідження – екстракційно-фотометричний, фотометричний, флуориметричний, метод динамічного світлорозсіювання (МДС), високотемпературного каталітичного окиснення, математичного моделювання та регресійного аналізу.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше на основі систематичних досліджень показано, що леткі з водяною парою феноли у водних гумусовмісних розчинах головним чином зв'язуються ГФК, а не руйнуються внаслідок окисно-відновних процесів, як прийнято було вважати раніше. Результати обробки таких розчинів постійним магнітним полем підтвердили, що процес зв'язування є зворотнім (в певних умовах).

На основі розрахованих констант зв'язування ЛПФ гумусовими кислотами (K_{OC}) проведено кількісну оцінку цього процесу. Отримані константи дозволили встановити, що зв'язування летких з водяною парою фенолів ГФК залежить від тривалості контакту, природи та концентрації компонентів у розчині. При цьому концентраційні залежності K_{OC} мають екстремальний характер, а максимальне зв'язування фенолів спостерігається при концентраціях ГФК ($5\div 10$) мг/дм³, що є критичним інтервалом структурних перетворень гумусових кислот.

Експериментально встановлено, що ефективність УФ-деструкції фенолу залежить від кількості утворених при фотолізі води активних форм кисню, що, в свою чергу, залежить від фізико-хімічних властивостей води, а також вмісту компонентів як неорганічної, так і органічної природи.

Показана принципова можливість використання МДС та фотолізу води для дослідження процесів асоціації молекул води. Вперше вдалося спостерігати утворення досить стабільних нанометрових кластерів води, про існування яких раніше судили, головним чином, на підставі результатів розрахункових методів.

Проведені дослідження фотодеструкції фенолу у гумусовмісних водних розчинах показали, що ГФК, в залежності від їх концентрації у розчині, можуть виступати як в якості фотосенсибілізатора, так і інгібітора процесу деструкції фенолу. Причиною цього є поліфункціональність молекул гумусових кислот, завдяки якій вони можуть виступати як донором активних форм кисню, зокрема гідроксильного радикалу, так і їх акцептором.

Встановлено, що ВУФ-опромінення фенолу у водних розчинах дозволяє досягти повної його деструкції, при цьому у водопровідній воді вона проходить глибше, ніж у дистильованій, що обумовлено включенням у цей процес активних форм кисню, утворених за участю гідрокарбонат-йонів ($\text{CO}_3^{\cdot-}$, $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot} , $^1\text{O}_2$) – домінуючих компонентів водопровідної води.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлена здатність ГФК зв'язувати леткі з водяною парою феноли вимагає врахування їх впливу при визначенні ЛПФ у природних водах. Запропоновано використання попередньої обробки водних розчинів постійним магнітним полем при визначенні фенолу у гумусовмісних водах. Показана ефективність використання фульвокислот (ФК) у концентрації ~ 50 мг/дм³ в якості консервантів при зберіганні фенолів у водних розчинах протягом тривалого проміжку часу (21 доба).

Запропоновано використання МДС та ВУФ-фотолізу для дослідження процесів асоціації води.

Показана ефективність застосування ВУФ-випромінювання для деструкції фенолу у природних водах. За допомогою регресійного аналізу побудовано математичну модель процесу деструкції фенолу ВУФ-випромінюванням, що з достатньо високим ступенем точності (83 %) дозволяє прогнозувати рівень концентрації фенолу у розчині у заданий момент часу з урахуванням вихідних параметрів процесу деструкції (тривалість опромінення, концентрація фенолу).

Особистий внесок здобувача. Аналіз наукової літератури за темою дослідження, основний об'єм експериментальної роботи, математичну обробку результатів, написання та оформлення дисертаційної роботи виконано особисто здобувачем. Постановку завдань дослідження, обговорення та узагальнення отриманих результатів, формулювання наукових положень і висновків проведено разом із науковим керівником, д.х.н. Г.М. Пшинко та к.х.н. С.О. Доленко.

Постановку окремих задач дослідження здійснено акад. НАН України, д.х.н., проф. В.В. Гончаруком. Дослідження зразків водних розчинів методом динамічного світлорозсіювання здійснено у лабораторії Національного університету харчових технологій спільно з к.т.н. А.І. Мариніним. Визначення вмісту загального органічного вуглецю у водних розчинах здійснено за участю

к.х.н. Ю.В. Топкіна. Усі співавтори брали участь в обговоренні спільних публікацій.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертації доповідалися та обговорювалися на конференціях молодих вчених “Проблеми відновлення якості питної води” (Київ, Україна, 2011) та “Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води” (Київ, Україна, 2012); XII Международной научно-практической студенческой конференции «Химия и жизнь» (Новосибирск, Россия, 2013); XVIII Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, Україна, 2015); 81 Міжнародній науковій конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті» (Київ, Україна, 2015); VI Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості» (Одеса, Україна, 2015); Київській конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції» (Київ, Україна, 2016).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 13 робіт, у тому числі 5 статей у наукових фахових виданнях, та тези 8 доповідей на конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 164 сторінки друкованого тексту, з яких основний текст складає 140 сторінок, вона містить 74 рисунки, 13 таблиць. У список використаних джерел включено 242 найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету, об’єкт, предмет та основні задачі дослідження, висвітлено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, особистий внесок здобувача та апробацію результатів.

У **першому розділі** розглянуто поширеність, токсичність, основні джерела надходження та шляхи деструкції фенолу у природному середовищі. Наведено огляд методів деструкції органічних речовин під дією УФ-випромінювання, серед яких особливу увагу приділено використанню вдосконалених методів окиснення, які базуються на використанні у якості окисників вільних радикалів. Наведено загальний огляд фізико-хімічних властивостей гумусових кислот та обґрунтовано важливість дослідження їх впливу на протікання процесів УФ-деструкції фенолу. На основі цього були сформульовані мета та наукові задачі дисертаційної роботи.

У **другому розділі** охарактеризовано використані у роботі матеріали та описано методики проведення експериментів. Обґрунтовано вибір концентраційних діапазонів модельних розчинів летких з водяною парою фенолів та гумусових кислот, обраних для проведення експериментальних досліджень, та описано методики їх визначення. Наведені основні характеристики УФ-ламп ДБ-8 і ДРБ-20 та методику УФ-опромінення розчинів. Описано метод динамічного світлорозсіювання та представлено типові криві розподілу часток у водних розчинах, отриманих на приладі Zetasizer ZS (Malvern).

Третій розділ присвячено дослідженню взаємодії ЛПФ з ГФК.

З метою вибору методу визначення фенолів у гумусовмісних водних розчинах було проведено оцінку можливостей екстракційно-фотометричного та флуориметричного методів. Встановлено, що без використання відгонки з водяною парою добавки гумінових- (ГК) та фульвокислот (ФК) до модельних розчинів фенолу значно завищують результати його визначення екстракційно-фотометричним методом (у 1,7 – 2,9 рази) у зв'язку з тим, що ГФК утворюють з 4-аміноантипірином забарвлені сполуки. Тому даний метод не може бути використаний для визначення фенолів у гумусовмісних водах без застосування попередньої відгонки з водяною парою, що суттєво ускладнює проведення експериментального дослідження та збільшує похибку визначення. Останнє є особливо важливим для надійного визначення низьких концентрацій фенолу. Флуориметричний метод при використанні аналізатора «Флюорат 02-3М» дозволяє надійно визначати незаміщені феноли та ізомери крезолу. Однак виявлено, що ГК та ФК здійснюють вплив на результати визначення фенолу даним методом, який залежить від рН середовища, тривалості контакту та природи компонентів у розчині. Ступінь визначення фенолу у гумусовмісних водах вищий у розчинах з $\text{pH} \leq 5$, ніж в більш лужному середовищі, а в кислому – не залежить від тривалості його контакту з ГК; при $\text{pH} > 7$ зі збільшенням тривалості контакту до 7 діб спостерігається різке зниження ступеню визначення фенолу у розчині – з $\sim 75\%$ до $\sim 15\%$. Для крезолів отримано аналогічні залежності. Показано також, що в залежності від концентрацій ГФК та фенолу у розчині спостерігається як зниження ступеню його визначення, так і його стабілізація. Зокрема, при концентрації ГК 1 мг/дм^3 ступінь визначення $0,1 \text{ мг/дм}^3$ фенолу практично не змінюється і становить $\sim (95 - 80)\%$ протягом 10 діб, а при концентрації ФК $\geq 50 \text{ мг/дм}^3$ – $\sim 100\%$ протягом 20 діб.

Встановлено, що ГК при невеликій тривалості їх контакту (< 15 хв) з фенолом не впливають на його леткість, тобто, як у відсутності, так і в присутності ГК він повністю відганяється з водяною парою. Однак при збільшенні тривалості контакту до 7 діб спостерігається значна втрата леткості фенолу – відганяється $\sim (1-15)\%$. При цьому за відсутності ГК ступінь визначення фенолу за даних умов не змінюється.

Таким чином, показано, що відгонка з водяною парою не усуває вплив ГФК на визначення фенолу, що вимагає врахування їх концентрації при визначенні вмісту фенолу у природних водах, де встановлення рівноваги між ГФК та екотоксикантами відбувається на протязі тривалих проміжків часу.

Показано, що обробка постійним магнітним полем з магнітною індукцією (40 ± 10) мТл розчинів ЛПФ з концентрацією $0,1 \text{ мг/дм}^3$ після їх контакту з ГК на протязі 7 діб при рН 5, 7 і 9 дозволяє збільшити ступінь визначення фенолу з $\sim (10-15)\%$ до $\sim (85-95)\%$, а для о-крезолу – з $\sim (7-12)\%$ до $\sim (55-95)\%$. При цьому обробка магнітним полем модельних розчинів фенолу за відсутності ГК не впливає на його визначення. Таким чином, отримані дані дозволяють зробити висновки стосовно механізму впливу ГФК на леткі з водяною парою феноли. При тривалому контакті сполуки фенолу, в основному, зв'язуються ГФК, а не піддаються деструкції, що, як прийнято вважати, характерно для фенолу за

відсутності ГФК. Крім того, отримані результати вказують на зворотність процесу зв'язування.

Для кількісної оцінки взаємодії ЛПФ з ГФК була розрахована константа зв'язування фенолу ГФК за формулою:

$$K_{OC} = \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \frac{1}{C_{ГФК}}, \quad (1)$$

де K_{OC} – константа зв'язування фенолу гумусовими кислотами у розрахунку на масову концентрацію ГФК, виражена у кг органічного вуглецю (кг С) на дм^3 ; $\alpha = [\text{ЛПФ}] / C_{\text{ЛПФ}}$ – частка незв'язаного фенолу або ізомерів крезолу в розчині; $C_{\text{ГФК}}$ – загальна концентрація гумусових кислот.

Встановлено, що величина константи зв'язування летких з водяною парою фенолів ГФК залежить від тривалості контакту, природи та концентрації компонентів. Для ГК при концентрації 5 мг/дм^3 максимальне зв'язування фенолу досягається через 6 діб; величини K_{OC} становлять $1,3 \cdot 10^6$ і $35,4 \cdot 10^6 \text{ дм}^3/\text{кг С}$ для $0,1$ і 1 мг/дм^3 фенолу, відповідно. Для ФК при концентрації 10 мг/дм^3 максимальне зв'язування фенолу спостерігається через 14 діб; константи його

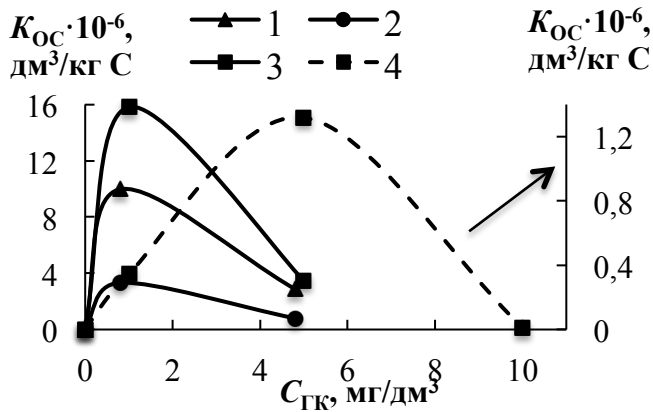


Рис. 1. Вплив концентрації ГК на величини K_{OC} п-крезолу (1), м-крезолу (2), о-крезолу (3) та фенолу (4). Тривалість контакту ГК і летких з водяною парою фенолів – 6 діб, $C_{\text{ЛПФ}} = 0,1 \text{ мг/дм}^3$, рН 5,8.

зв'язування становлять $0,66 \cdot 10^6$ і $6,26 \cdot 10^6 \text{ дм}^3/\text{кг С}$ для $0,1$ і 1 мг/дм^3 фенолу, відповідно. Для всіх випадків залежність K_{OC} фенолів від концентрації ГФК має екстремальний характер. При цьому суттєву роль відіграє гідрофобність компонентів. Максимальне зв'язування фенолу ГФК спостерігається при 5 мг/дм^3 для більш гідрофобних ГК та при 10 мг/дм^3 для ФК. Наявність метильної групи в крезолах призводить до того, що їх максимальне зв'язування спостерігається вже при $C_{ГК} = 1 \text{ мг/дм}^3$ (рис. 1).

Показано, що на величину K_{OC} впливає також положення метильної групи в молекулі крезолу. В початковий момент часу при концентрації ГК 1 мг/дм^3 досліджувані о-, м-, п-крезоли можна розташувати в наступному порядку за збільшенням величини K_{OC} (рис. 2 а):

$$\text{п-} (0,135 \cdot 10^6) < \text{м-} (0,229 \cdot 10^6) < \text{о-крезол} (0,321 \cdot 10^6).$$

При більш тривалому контакті та вищій концентрації ГК відмінність K_{OC} в залежності від положення метильної групи в крезолах нівелюється (рис. 2).

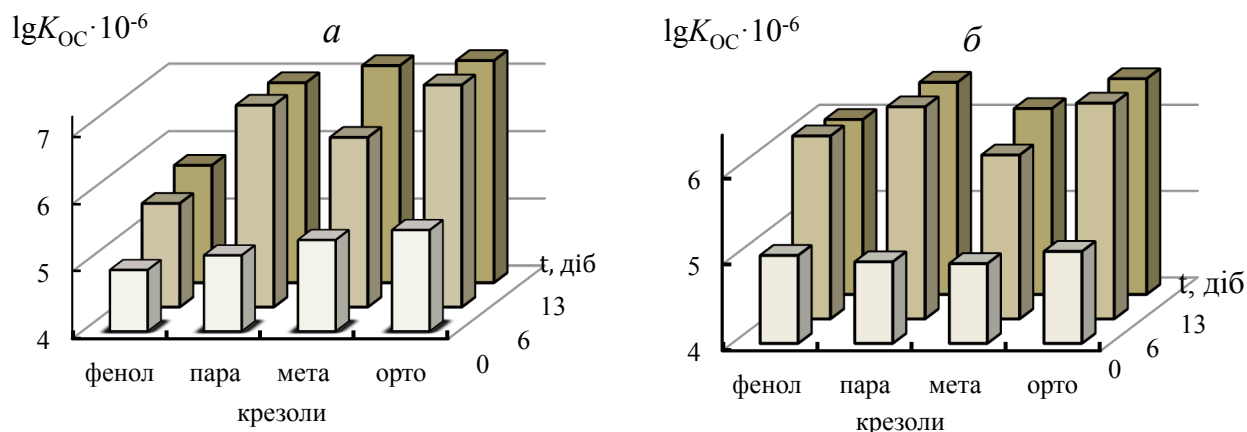


Рис. 2. Залежність констант зв'язування ЛПФ ГК від тривалості їх контакту. $C_{\text{фенол}} = C_{\text{кресол}} = 0,1 \text{ мг/дм}^3$; $C_{\text{ГК}} = 1,0$ (а), $5,0$ (б) мг/дм^3 ; рН 5,8.

Дослідження впливу концентрації розчинів ГФК на величини окисно-відновного потенціалу, електропровідності, рН та масового коефіцієнту світлопоглинання показали, що інтервал їх концентрацій ($5 \div 10$) мг/дм^3 є критичним при зміні даних фізико-хімічних параметрів, що можна пояснити утворенням їх асоціатів. Зв'язування фенолів за даних умов може бути обумовлене утворенням змішаних асоціатів фенолів з ГФК, яке спостерігається в тому ж концентраційному діапазоні. При концентрації ГФК, достатній для утворення їх гомоасоціатів, добавки фенолу не впливають на даний процес, і, відповідно, не зв'язуються гумусовими кислотами.

Четвертий розділ присвячено дослідженню впливу фотохімічних процесів та інших фізико-хімічних факторів на деструкцію фенолу у гумусовмісних водах.

Для дослідження прямого фотолізу фенолу використано ртутну газорозрядну лампу ДБ-8 з піком інтенсивності випромінювання при $\lambda_{\text{max}} = 253,7 \text{ нм}$. УФ-випромінювання з довжиною хвилі $\sim 254 \text{ нм}$ безпосередньо впливає на ароматичне кільце та досить добре передається у воді, тому найкраще підходить для моделювання процесу прямого фотолізу фенолу, що відбувається у водному розчині.

Для оцінки ефективності непрямого фотолізу фенолу використано кварцову аргонно-ртутну лампу низького тиску ДРБ-20 в дуже малому шарі рідини. Лампа має дві інтенсивні лінії випромінювання при $\lambda \approx 254 \text{ нм}$ і $\lambda \approx 185 \text{ нм}$. Потік випромінювання при $\lambda = 185 \text{ нм}$ становить до 9 % від потоку при $\lambda = 254 \text{ нм}$ у вакуумі і відноситься до вакуумного ультрафіолету. ВУФ-випромінювання викликає розщеплення води та утворення ряду активних форм, таких як $\cdot\text{OH}$, H^{\cdot} , e_{aq}^{-} , $\text{O}_2^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot} , які забезпечують деструкцію екотоксикантів, що дозволяє оцінити вплив вільних радикалів на деструкцію фенолу.

Експериментально показано, що ступінь деструкції фенолу залежить від його концентрації у розчині, довжини хвилі та тривалості опромінення (рис. 3). Так, при опроміненні протягом 15 хв лампою ДБ-8 розчину фенолу з концентрацією $0,1 \text{ мг/дм}^3$ ступінь деструкції складає $\sim 60 \%$, а при вищих його концентраціях – 1 та 10 мг/дм^3 , – $\sim 45 \%$ та $\sim 20 \%$, відповідно. Використання лампи ДРБ-20

дозволяє досягти вищого ступеню деструкції фенолу у дослідженому концентраційному діапазоні: при 5 хв опромінення він досягає ~ (80–100)%, а при 15 хв – не залежить від концентрації фенолу та складає 100 %.

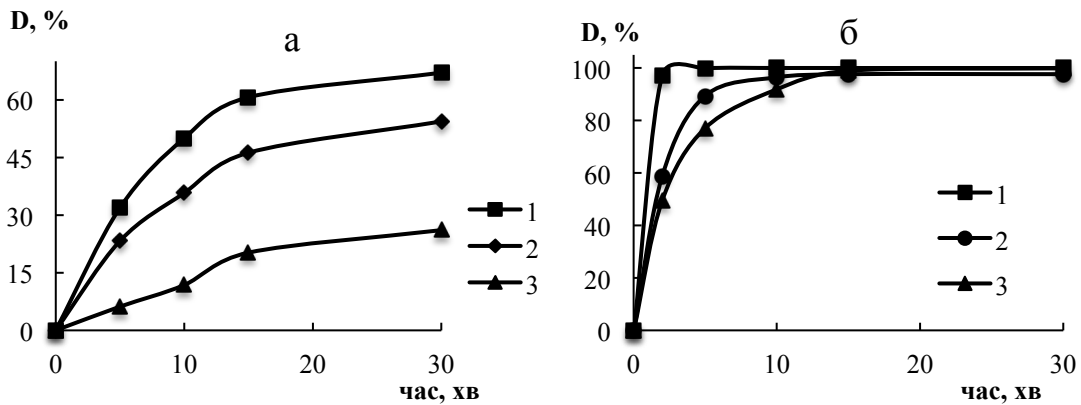


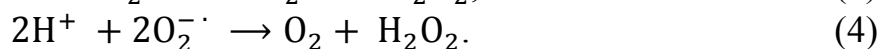
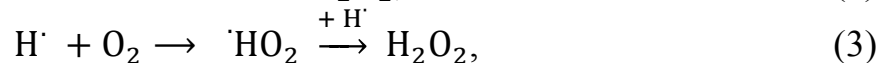
Рис. 3. Залежність ступеню деструкції фенолу в розчині від тривалості опромінення з використанням ламп ДБ-8 (а) та ДРБ-20 (б). $C_{\text{фенол}}$, мг/дм³: 0,1(1), 1 (2), 10 (3); рН₀: 5,5.

Лампи ДБ-8 ($\lambda = 254$ нм) та ДРБ-20 ($\lambda = 185$ нм ~ 9% від $\lambda = 254$), крім відмінності у спектрах випромінювання, мають різну корисну потужність та, відповідно, ефективність деструкції фенолу. Тому з урахуванням, що для лампи ДРБ-20 потік випромінювання при $\lambda = 254$ нм становить 5,6 Вт, а для лампи ДБ-8 – 2,1 Вт, було проведено порівняльний аналіз ефективності фотодеструкції фенолу. Встановлено, що опромінення світлом з $\lambda = 185$ нм на порядок ефективніше, ніж світлом з $\lambda = 254$ нм, що можна пояснити включенням у процес фотодеструкції фенолу активних форм кисню, утворених у результаті ВУФ-фотолізу води.

На сьогоднішній день ще не існує способу детектування безпосередньо $\cdot\text{OH}$ радикалів, тому процес розкладу води під впливом ВУФ-випромінювання досліджено через визначення пероксиду водню, утвореного з продуктів її гомолітичної дисоціації:

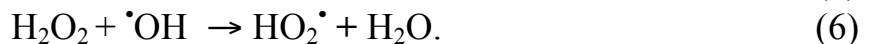


Утворення H_2O_2 відбувається при рекомбінації гідроксил-радикалів, захопленні водневого радикалу молекулами розчиненого кисню та диспропорціонуванні $\text{O}_2^{\cdot-}$:



На прикладі різних типів вод – деіонізованої високоомної, дистильованої і водопровідної, – досліджено кінетику утворення пероксиду водню при ВУФ-фотолізі (рис. 4). Показано, що всі кінетичні криві проходять через максимум. Зменшення концентрації H_2O_2 після досягнення максимальної обумовлено його

розкладом внаслідок окисно-відновних реакцій, що відбуваються у системі при ВУФ-фотолізі:



При цьому кінетичні криві утворення H_2O_2 при ВУФ-фотолізі деіонізованої і водопровідної вод мають один максимум, а для дистильованої води

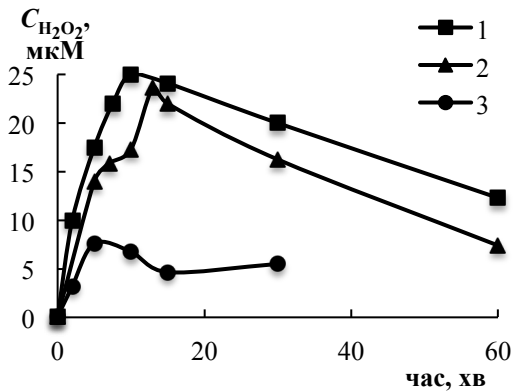


Рис. 4. Кінетичні криві утворення H_2O_2 при фотолізі високоомної (1), дистильованої (2) і водопровідної (3) вод при рН 6,3 (1), 5,75 (2), 7,2 (3); $T - (25 \pm 2)^\circ\text{C}$.

спостерігаються два максимуми (рис. 4). Вигляд кінетичної кривої утворення перексиду водню для деіонізованої води може вказувати на її більш-менш однорідну структуру (рис. 4, крива 1). Особлива підготовка деіонізованої води, зокрема, пропускання її через мембрану, може призводити до руйнування великих асоціатів води, забезпечуючи існування невеликих більш-менш однорідних. Ступінчастий характер кінетичної кривої утворення H_2O_2 для дистильованої води (рис. 4, крива 2), вірогідно, вказує на те, що фотолізу піддаються асоціати молекул води різного розміру.

Дані, отримані шляхом аналізу вихідних вод з використанням МДС, підтверджують це припущення. Так, на підставі розподілу інтенсивності світлорозсіювання води від розмірів асоціатів деіонізована вода у діапазоні (0,1–10000) нм на 96 % складається з кластерів з діаметром (32 ± 4) нм, а водопровідна містить 100 % асоціатів з розміром (733 ± 46) нм. Для дистильованої води у дослідженому розмірному інтервалі МДС вказує на існування кластерів води з розміром (64 ± 6) нм і (308 ± 66) нм у кількостях 45 % та 55 %, відповідно, які, вірогідно, по-різному реагують на ВУФ-випромінювання.

Ще одним підтвердженням впливу саме структури води на характер кінетичних кривих утворення H_2O_2 при фотолізі води є їх зміна внаслідок обробки води постійним магнітним полем. Методом динамічного світлорозсіювання у даному випадку встановлено руйнування крупних кластерів води під впливом магнітного поля. Спостерігається зменшення частки асоціатів розміром більше 1000 нм і збільшення – в діапазоні (300–600) нм.

Крім того, на структурні перетворення у воді вказують отримані температурні залежності утворення H_2O_2 та зміни ряду фізико-хімічних властивостей при фотолізі води, які мають ступінчастий характер (рис. 5).

У відповідності з вищесказаним МДС та ВУФ-фотоліз можуть виступати в якості інструментів дослідження процесів асоціації води.

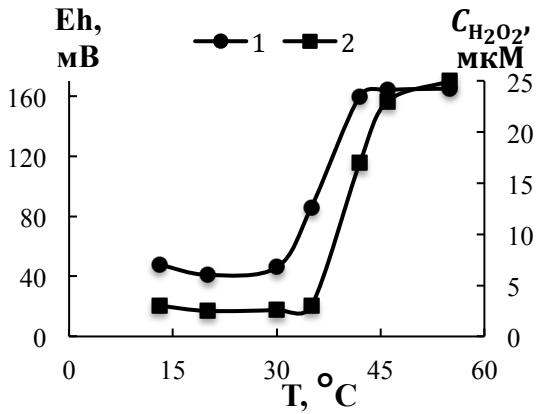


Рис. 5. Вплив температури на концентрацію утвореного пероксиду водню (1) та ОВП високоомної води (2) після 2 хв ВУФ-опромінення. рН₀ 5,95.

пероксимоникарбонат (НООСОО⁻), при розкладі якого виникає ряд активних форм кисню: СО₃^{-•}, [•]ОН, О₂^{-•}, НО₂[•] та синглетний кисень (¹О₂). Таким чином, карбонатні радикали приймають участь у циклічних і ланцюгових процесах, вступаючи у нові реакції. У ході цих реакцій утворюються продукти в електронно-збудженому стані, що призводить до збільшення інтенсивності окисно-відновних, зокрема вільнорадикальних, реакцій.

Встановлено, що характер кінетичних кривих утворення Н₂О₂ при фотолізі водних розчинів карбонатів залежить від природи протиіона. Для КНСО₃ зі збільшенням концентрації солі у розчині спостерігаються зміни характеру кінетичної кривої утворення пероксиду водню (рис. 6, а).

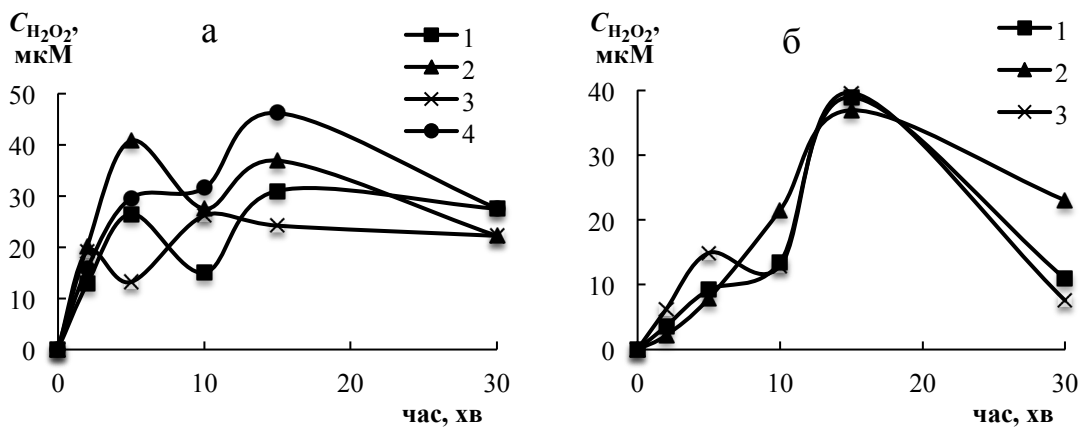


Рис. 6. Кінетичні криві утворення Н₂О₂ при ВУФ-опроміненні розчинів КНСО₃ (а) та NaНСО₃ (б) у дистильованій воді. C_{К⁺}, мкМ: 4,9 (1), 7,35 (2), 9,8 (3), 24,5 (4); C_{Na⁺}, мкМ: 5,36 (1), 308 (2), 941 (3); T = (16 ± 2) °C.

Низькі значення концентрацій пероксиду водню для водопровідної води (рис. 4, крива 3), ймовірно, обумовлені впливом компонентів як неорганічної, так і органічної природи. Вплив неорганічних компонентів води досліджено на прикладі карбонат- та хлорид-йонів. Встановлено, що для розчинів КНСО₃ та NaНСО₃ у дистильованій воді спостерігається значне збільшення максимального виходу пероксиду водню порівняно із дистильованою водою. Це можна пояснити тим, що у водних розчинах НСО₃⁻ та СО₃²⁻ легко окиснюються гідроксил-радикалом до карбонат-аніон радикалу (СО₃^{-•}). Крім того, при реакції карбонат-йону з пероксидом водню утворюється

Для NaHCO_3 , навпаки, – її характер залишається відносно стабільним в широкому концентраційному інтервалі (рис. 6, б). Різний характер протікання фотолізу у водних розчинах даних солей може бути обумовлений відмінністю у типах гідратації, характерних для йонів K^+ (негативна) та Na^+ (позитивна), які, впливаючи на структуру води, здійснюють вплив на протікання її фотолізу.

Вплив типу гідратації йонів на структуру і властивості водних розчинів було детально досліджено на прикладі фторидів натрію та калію. Вибір фторидів був обумовлений їх стійкістю до окисно-відновних реакцій, що мінімізує вплив побічних факторів. У випадку розчинів, що містять йон K^+ , для якого характерна негативна гідратація, спостерігається руйнування кластерів, характерних для дистильованої води. Причому встановлено, що KF навіть при концентрації 5 мкМ суттєво впливає на структуру води (рис. 7, а). Йони K^+ відштовхують молекули води, що їх оточують, і обмін між сусідніми молекулами води відбувається з більшою частотою, ніж у чистій воді. Даний ефект сприяє взаємодії молекул води одна з одною, що призводить до укрупнення кластерів (збільшення кількості мікророзмірних кластерів від ~ 2 до ~ 25 %). Паралельно проходить процес утворення гідратних оболонок, що супроводжується появою менших нанорозмірних структур (рис. 7, б). Через 30 діб переважають структури із розміром $\sim 0,8 - 20$ нм (рис. 7, в). У випадку розчинів NaF (обом йонам властива позитивна гідратація) молекули води затримуються біля йонів, що призводить до упорядкування структури води (рис. 7, г, д).

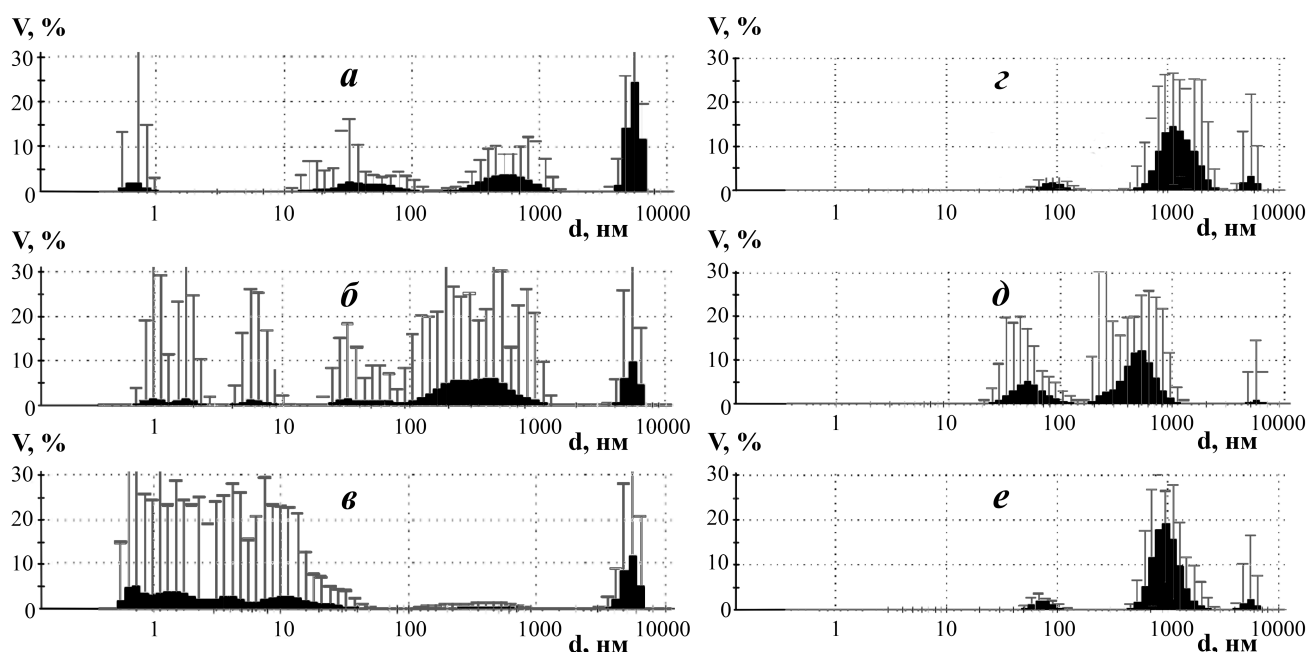


Рис. 7. Гістограми розподілу розмірів кластерів за об'ємом у розчинах фторидів калію (а – в), натрію (г, д) та дистильованій воді (е) при тривалості зберігання: 1 доба (а, б, г, д, е), 30 діб (в). C_{KF} , мкМ: 5 (а), 20 (б, в). C_{NaF} , мкМ: 5 (г), 150 (д). Кількість повторних вимірювань одного зразка $N = 5$.

Ще одним із важливих макрокомпонентів природних вод є хлорид-йон, що зумовлює інтерес до виявлення його впливу на фотоліз води. Встановлено, що зі

збільшенням концентрації Cl^- у розчині вихід пероксиду водню зменшується, що обумовлено утворенням хлорвмісних окисників (ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , Cl_2). Тому стає зрозумілим зменшення виходу пероксиду водню у водопровідній воді порівняно із деіонізованою (рис. 4, крива 3).

Вплив органічних домішок на фотоліз води досліджено на прикладі ГФК. Встановлено, що вихід H_2O_2 при фотолізі гумусовмісних вод залежить від концентрації ГФК в розчині. При малій концентрації ГК (2 мг/дм^3) спостерігається незначне збільшення виходу H_2O_2 та досягнення максимуму при меншій тривалості опромінення у порівнянні з чистою деіонізованою водою (рис. 8, криві 1, 2). При збільшенні концентрації ГК до 5 мг/дм^3 (крива 3) при опроміненні протягом 5 хв спостерігається різке зростання концентрації H_2O_2 (більше, ніж в 2 рази). Однак, подальше підвищення концентрації ГК після 10 мг/дм^3 (крива 4) призводить до зниження виходу H_2O_2 (крива 5). Показано, що характер впливу ФК на утворення H_2O_2 (рис. 8, б) аналогічний для ГК.

Дослідження фотолізу води в присутності ГК показало, що їх концентрація 5 мг/дм^3 , де спостерігається максимальний вихід H_2O_2 , є критичною, що добре корелює з іншими фізико-хімічними властивостями розчинів ГК при таких концентраціях. Таким чином, ГК, залежно від свого стану у водному розчині (окремі молекули та асоціати), можуть здійснювати різний вплив на фотоліз води. Найбільш відчутний вплив на вихід H_2O_2 здійснюють ГК у концентраційному діапазоні $(5\text{--}10) \text{ мг/дм}^3$ (рис. 8). Отримані дані також підтверджують вплив структурних змін у розчинах на їх фотоліз.

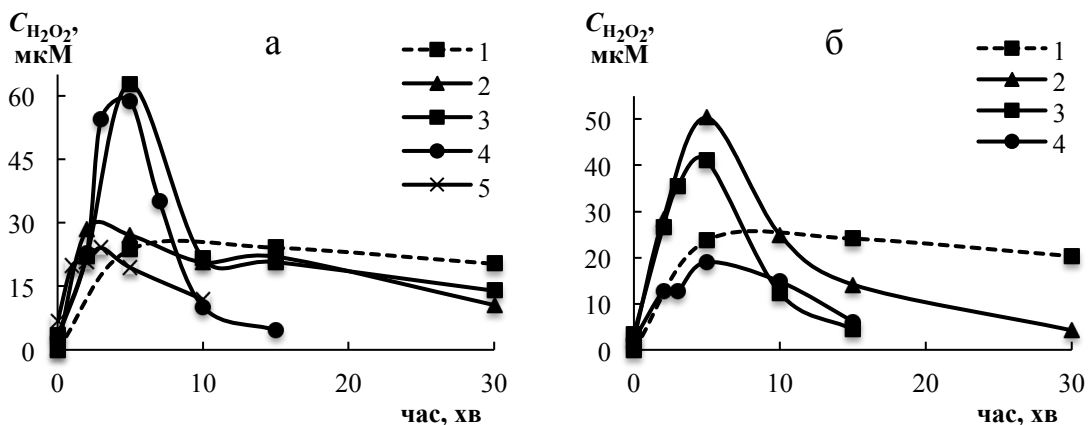


Рис. 8. Залежність концентрації H_2O_2 від тривалості ВУФ-опромінення розчинів ГК (а) та ФК (б) у високоомній воді. $C_{\text{ГК}}$, мг/дм^3 : 0 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 50 (5), $C_{\text{ФК}}$, мг/дм^3 : 0 (1), 9,6 (2), 20 (3), 49,6 (4). $\text{pH} = 6,0$.

Таким чином, отримані залежності виходу H_2O_2 , який є продуктом рекомбінації гідроксильних радикалів, показали, що ГФК, в залежності від їх концентрації у розчині, можуть виступати як в якості прекурсорів, так і поглиначів $\cdot\text{OH}$. Це, в свою чергу, може призводити до прискорення або зменшення швидкості деструкції органічних екоотоксикантів у опромінюваних водних розчинах.

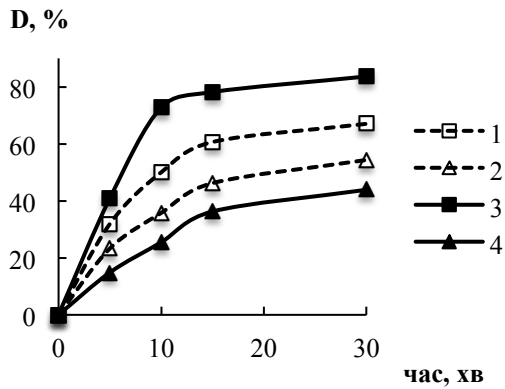


Рис. 9. Вплив ГК та тривалості опромінення (лампа ДБ-8) на ступінь деструкції фенолу в розчині.

$C_{\text{фенол}}, \text{ мг/дм}^3$: 0,1(1,3), 1 (2, 4);
 $C_{\text{ГК}}, \text{ мг/дм}^3$: 0 (1,2); 5 (3,4). рН: 5,5.

П'ятий розділ присвячено дослідженню ВУФ-деструкції фенолу та статистичній обробці отриманих експериментальних даних.

Встановлено, що ВУФ-опромінення забезпечує зниження концентрації 10 мг/дм^3 фенолу в дистильованій воді практично до нульової за 15 хв (рис. 10, крива 1).

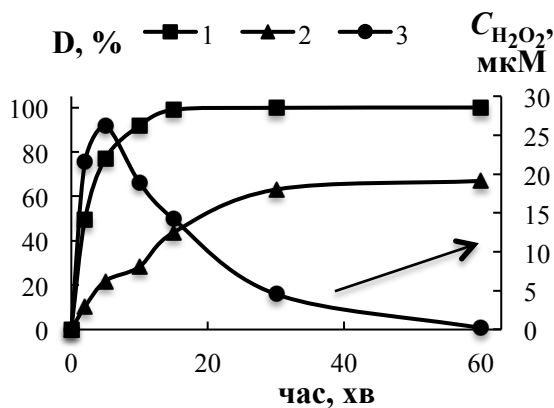
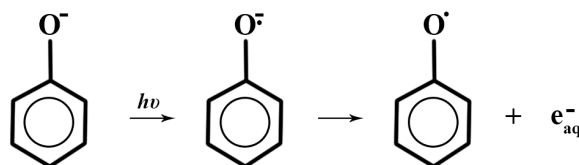


Рис. 10. Вплив тривалості ВУФ-опромінення розчинів фенолу у дистильованій воді (лампа ДРБ-20) на ступінь його деструкції за вмістом фенолу (1) і $C_{\text{орг}}$ (2) та вихід H_2O_2 (3).

збуджений стан з наступним утворенням феноксил-радикалу та гідратованого електрону:

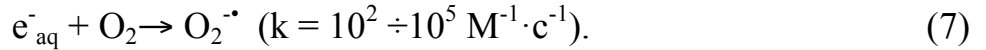


Показано, що в присутності 5 мг/дм^3 ГК ступінь деструкції $0,1 \text{ мг/дм}^3$ фенолу при опроміненні розчину з використанням лампи ДБ-8 зростає на $\sim (10-20) \%$. Разом з тим ступінь деструкції фенолу у розчині з його концентрацією 1 мг/дм^3 у присутності ГК зменшується на $\sim 10 \%$ (рис. 9). Проте при опроміненні розчинів з використанням лампи ДРБ-20 присутність ГК практично не впливає на ступінь деструкції фенолу. Вже після 10 хв опромінення ступінь деструкції фенолу досягає $\sim (92-100) \%$, у тому числі у гумусовмісних водних розчинах.

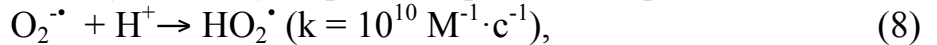
Встановлено, що ВУФ-опромінення забезпечує зниження концентрації 10 мг/дм^3 фенолу в дистильованій воді практично до нульової за 15 хв (рис. 10, крива 1). При цьому аналіз вмісту загального органічного вуглецю ($C_{\text{орг}}$) у опроміненних розчинах (рис. 10, крива 2) показує, що деструкція фенолу проходить не до кінця ($C_{\text{орг}}$ складає 66%) і через дві стадії, з утворенням проміжних продуктів. Ймовірно, перший максимум на кривій 2 (через 5 хв) відповідає проходженню переважно прямої деструкції фенолу, а другий (30 хв) – його деструкції за участю активних форм кисню, утворених у розчині.

У випадку прямої фотодеструкції фенолят-йон, утворений при дисоціації фенолу у розчині, під дією УФ-випромінювання переходить у

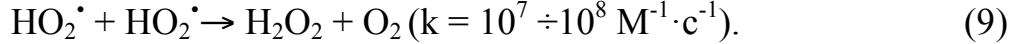
При наявності в розчині молекул кисню виникає ймовірність утворення супероксид-радикалу:



При взаємодії $\text{O}_2^{\cdot-}$ з H^+ відбувається утворення пероксидних радикалів:



які, взаємодіючи один з одним, утворюють пероксид водню:



Утворення пероксиду водню спостерігається в перші хвилини ВУФ-опромінення розчинів фенолу (рис. 11). Паралельно протікає фотоліз молекул води, в результаті чого також утворюються $\cdot\text{OH}$, на що опосередковано вказує крива 1, рис. 11. Утворені таким чином активні форми кисню, взаємодіючи з фенолом, підвищують ступінь його деструкції (непряма деструкція).

Аналогічні дослідження, проведені для водопровідної води (рис. 12), також показали, що деструкція фенолу проходить через різні стадії (рис. 12, крива 2). При цьому тривалість опромінення, необхідна для зниження концентрації фенолу до нульової, в два рази більша (30 хв) порівняно з модельним розчином, приготвленим на дистильованій воді. Однак за даних умов деструкція проходить більш повно (вміст $C_{\text{орг}}$ складає $\sim 80\%$).

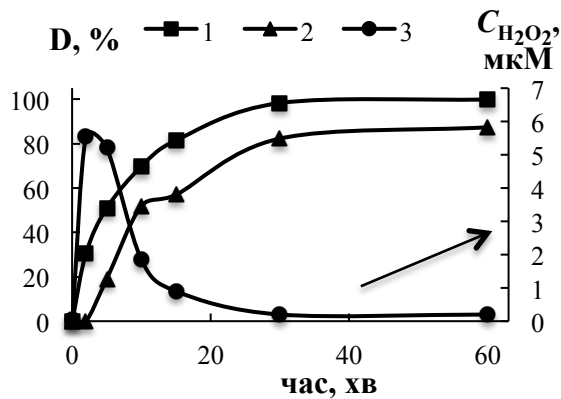
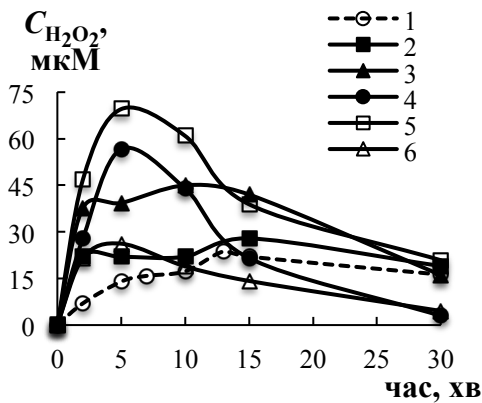


Рис. 11. Залежність виходу H_2O_2 від тривалості ВУФ-опромінення розчинів фенолу (лампа ДРБ-20). $C_{\text{фенол}}$, мг/дм^3 : 0 (1), 0,0005 (2), 0,002 (3), 0,1 (4), 1,0 (5), 10,0 (6).

Рис. 12. Вплив тривалості ВУФ-опромінення розчинів фенолу у водопровідній воді (лампа ДРБ-20) на ступінь його деструкції за вмістом фенолу (1) і $C_{\text{орг}}$ (2) та вихід H_2O_2 (3).

Крім того, глибше проходить перша стадія деструкції фенолу у водопровідній воді – 55 % за вмістом $C_{\text{орг}}$ порівняно із 25 % для розчину, приготвленому на дистильованій воді. Зменшення швидкості деструкції фенолу у водопровідній воді може бути обумовлено конкуруючим впливом неорганічних компонентів, які поглинають $\cdot\text{OH}$, а саме карбонат- та хлорид-йонів. На це вказує також суттєве зменшення (\sim в 5 разів) концентрації пероксиду водню, утвореного при ВУФ-опроміненні розчину фенолу, приготвленому на водопровідній воді (рис. 12, крива 3), порівняно із розчином, приготвленим на дистильованій воді

(рис. 10, крива 3). При цьому ступінь деструкції фенолу у водопровідній воді не набагато нижчий за його значення для дистильованої води. Це пояснюється включенням у процес деструкції активних форм кисню, утворених за участю гідрокарбонат-йонів (CO_3^{2-} , $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot} , $^1\text{O}_2$) – домінуючих компонентів водопровідної води.

Встановлено, що попередня аерація досліджуваного зразка водопровідної води повітрям дозволяє підвищити ступінь деструкції фенолу практично до його рівня у дистильованій. Це можна пояснити тим, що кисень приймає участь у реакції з гідратованими електронами при утворенні $\cdot\text{OH}$.

Статистична обробка експериментальних даних вмісту фенолу у модельних розчинах в залежності від тривалості ВУФ-опромінення дозволила побудувати математичну модель, яка може служити інструментом пошуку оптимальних параметрів цього процесу. В якості залежної змінної обрано показник "залишкова концентрація фенолу після опромінення". На її рівень в процесі фотодеструкції впливають вихідна концентрація та тривалість опромінення.

У процесі аналізу експериментальних даних, проведеного з використанням програмного середовища Statistica v.10, для досліджуваного фотохімічного процесу деструкції побудована кореляційна матриця, яка відображає ступінь залежності між собою значень залежних та незалежних змінних, що входять до складу експерименту, а також їх квадратів, третіх ступенів та натуральних логарифмів (табл. 1).

Таблиця 1

Кореляційна матриця коефіцієнтів експерименту

	C(t)	C ₀	t	C ² (t)	C ³ (t)	ln(C(t))	C ₀ ²	C ₀ ³	ln(C ₀)	t ²	t ³	ln(t)
C(t)	1,00	0,66	-0,40	0,97	0,93	0,72	0,66	0,66	0,60	-0,36	-0,33	-0,43
C ₀	0,66	1,00	0,00	0,52	0,47	0,82	1,00	1,00	0,92	0,00	0,00	0,00
t	-0,40	0,00	1,00	-0,40	-0,38	-0,43	0,00	0,00	0,00	0,98	0,94	0,96
C ² (t)	0,97	0,52	-0,40	1,00	0,99	0,60	0,53	0,53	0,47	-0,34	-0,30	-0,46
C ³ (t)	0,93	0,47	-0,38	0,99	1,00	0,54	0,47	0,47	0,42	-0,32	-0,27	-0,46
ln(C(t))	0,72	0,82	-0,43	0,60	0,54	1,00	0,84	0,84	0,64	-0,39	-0,37	-0,44
C ₀ ²	0,66	1,00	0,00	0,53	0,47	0,84	1,00	1,00	0,90	0,00	0,00	0,00
C ₀ ³	0,66	1,00	0,00	0,53	0,47	0,84	1,00	1,00	0,90	0,00	0,00	0,00
ln(C ₀)	0,60	0,92	0,00	0,47	0,42	0,64	0,90	0,90	1,00	0,00	0,00	0,00
t ²	-0,36	0,00	0,98	-0,34	-0,32	-0,39	0,00	0,00	0,00	1,00	0,99	0,89
t ³	-0,33	0,00	0,94	-0,30	-0,27	-0,37	0,00	0,00	0,00	0,99	1,00	0,82
ln(t)	-0,43	0,00	0,96	-0,46	-0,46	-0,44	0,00	0,00	0,00	0,89	0,82	1,00

На основі аналізу залишків, отриманих у результаті множинного лінійного регресійного аналізу експериментальних даних, встановлено незалежність випадкових залишків (статистика критерію Дарбіна-Уотсона $DW = 0,7136$). На рівні значущості $\alpha = 0,01$ при $k = 2$ і $N = 12$ нижня і верхня відсоткові точки розподілу на рівні відповідно $DW_L = 0,369$; $DW_U = 1,274$. Виходячи з того, що $2 - DW = 1,2864$ більше DW_U ($1,2864 > 1,274$), то на рівні значущості 0,01 серіальні кореляції залишків $t_{сер}$ дорівнюють нулю. Статистика Дарбіна-Уотсона про відсутність автокореляції залишків свідчить про достатній ступінь адекватності отриманої математичної моделі.

З огляду на результати аналізу кореляційних моментів з табл. 1 зручним представляється побудова регресійної моделі відносно незалежних змінних C_0 та t залежної змінної $\ln(C(t))$.

Рівняння множинної нелінійної регресії має наступний загальний вигляд:

$$y(x) = e^{(a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + \dots + a_n \cdot x_n)}, \quad (10)$$

де $x_{1..n}$ – незалежні змінні; a_0 – вільний член; $a_{1..n}$ – коефіцієнти при незалежних змінних; $y(x)$ – залежна змінна.

Отримана з використанням програмного забезпечення StatSoft Statistica v. 10 модель залежності концентрації фенолу від параметрів процесу має вигляд:

$$C(t) = \exp(-3,97991 + 0,6204 \cdot C_0 - 0,29828 \cdot t), \quad (11)$$

де $C(t)$ – концентрація фенолу у момент часу t , мг/дм³; C_0 – вихідна концентрація фенолу, мг/дм³; t – тривалість опромінення, хв.

Значення коефіцієнтів детермінації ($R^2 = 0,8306$), а також множинної кореляції ($R = 0,9281$) свідчать про досить високий ступінь зв'язку результату, отриманого регресійною моделлю (11), і факторів, що входять до складу моделі, тобто варіація факторів на 83 % пояснює варіацію залишкової концентрації фенолу. Значимість коефіцієнта детермінації R^2 перевіряли з використанням F-критерію Фішера. Гіпотеза про одночасну рівність нулю оцінок параметрів регресії відхиляється, і регресійна модель (11) вважається значущою на рівні значущості 0,01, оскільки визначене значення критерію F перевищує його критичне значення ($F = 22,064 > F_{кр}(0,01; 2, 9) = 8,02$).

Графік передбачених та отриманих експериментально значень концентрації фенолу (рис. 13), як і індекс множинної кореляції, відображає високий ступінь адекватності отриманої моделі. Модель нелінійної множинної регресії представлена у вигляді графіка поверхні (рис. 14), дає можливість візуально спрогнозувати залишковий рівень концентрації фенолу при ВУФ-опроміненні розчину при конкретній тривалості опромінення і вихідній концентрації та оцінити швидкість його деструкції при заданих параметрах процесу.

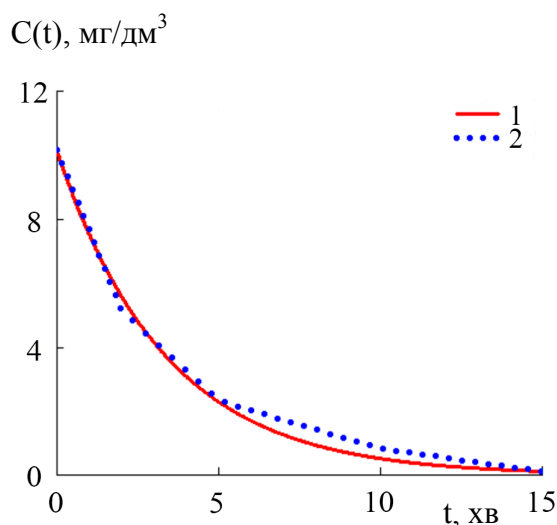


Рис. 13. Залежність отриманих за допомогою математичної моделі (1) та експериментально (2) концентрацій фенолу у розчинах від тривалості опромінення. $C_0 = 10$ мг/дм³.

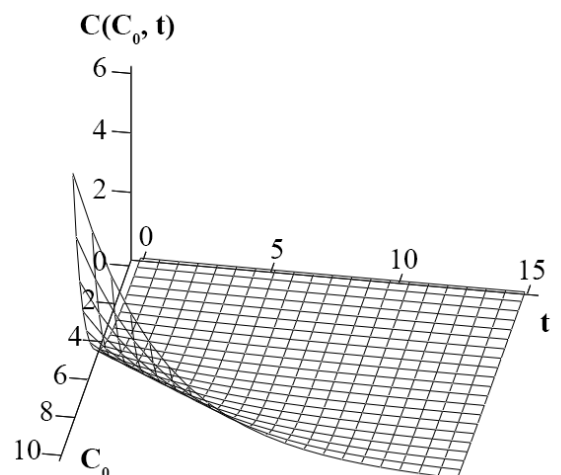


Рис. 14. Модель нелінійної множинної регресії, представлена у вигляді графіка поверхні.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі виконано комплекс досліджень щодо взаємодії летких з водяною парою фенолів з гумусовими кислотами в природних водах, яка є визначальною в процесах фотодеструкції екотоксикантів та суттєво впливає на результати їх аналітичного визначення у гумусовмісних водах.

Проведені дослідження дозволили зробити наступні висновки:

1. Доведено, що леткі з водяною парою феноли у гумусовмісних водних середовищах головним чином зворотно зв'язуються ГФК, а не піддаються окисно-відновній деструкції. Шляхом розрахунку констант зв'язування ЛПФ гумусовими кислотами проведено кількісну оцінку цього процесу. Встановлено, що величини констант зв'язування летких з водяною парою фенолів ГФК залежать від тривалості їх контакту, природи та концентрацій у розчині. Максимальне зв'язування фенолу у водних розчинах спостерігається при концентраціях ГФК ($5\div 10$) мг/дм³, що є критичним інтервалом їх структурних перетворень.

2. Показано, що ГК проявляють більш виражені зв'язуючі властивості, ніж ФК; більш гідрофобні похідні фенолу (крезоли) легше зв'язуються ГФК. Крім того, розташування у фенольному кільці замісника (CH_3 -групи) також впливає на величини констант зв'язування: їх значення зростають в ряду м- < п- < о-крезол.

3. Експериментально показано, що ефективність деструкції фенолу у водних розчинах УФ-випромінюванням залежить від кількості утворених при фотолізі води активних форм кисню, що, в свою чергу, залежить від фізико-хімічних властивостей води, а також вмісту компонентів як неорганічної, так і органічної природи. При цьому показано, що суттєвий вплив спричиняє також природа йонів, зокрема тип їх гідратації, а також їх схильність до окисно-відновних реакцій. У водопровідній воді деструкція фенолу проходить глибше, ніж у дистильованій, що обумовлено включенням у цей процес активних форм кисню, утворених за участю гідрокарбонат-йонів (CO_3^{2-} , OH^\cdot , $\text{O}_2^{\cdot-}$, HO_2^\cdot , $^1\text{O}_2$) – домінуючих компонентів водопровідної води.

4. Показана принципова можливість використання МДС для дослідження процесів асоціації молекул води та підтверджено її вплив на утворення активних форм кисню при фотолізі води. За допомогою даного методу вдалося спостерігати утворення досить стабільних нанорозмірних кластерів води, про існування яких раніше судили, головним чином, розрахунковими методами.

5. З'ясовано вплив ГФК на фотодеструкцію фенолу у водних розчинах, який полягає у тому, що гумусові кислоти, в залежності від їх концентрації, можуть виступати як в якості фотосенсибілізатора, так і інгібітора процесу деструкції фенолу. Причиною цього є поліфункціональність молекул ГФК, завдяки якій вони можуть виступати як донором активних форм кисню, зокрема гідроксильного радикалу, так і їх акцептором.

6. За допомогою регресійного аналізу побудовано математичну модель процесу деструкції фенолу ВУФ-випромінюванням, що з достатньо високим ступенем точності (83 %) дозволяє прогнозувати рівень концентрації фенолу у розчині у заданий момент часу з урахуванням вихідних параметрів процесу деструкції (тривалість опромінення, концентрація фенолу).

Список опублікованих праць здобувача за темою дисертації:

1. Доленко С.А. Особенности влияния гумусовых кислот на определение летучих фенолов в природных водах / С.А. Доленко, **А.М. Кравченко**, Г.Н. Пшинко // Методы и объекты химического анализа. – 2015. – Т. 10, № 4. – С. 178 – 182.

2. Доленко С.А. Влияние гумусовых кислот на флуориметрическое определение фенола в водных растворах / С.А. Доленко, **А.М. Кравченко**, Г.Н. Пшинко // Химия и технология воды. – 2016. – Т.38, №2. – С. 191 – 199.

3. Гончарук В.В. Кинетика образования пероксида водорода при вакуумном ультрафиолетовом облучении воды/ В.В. Гончарук, С.А. Доленко, **А.М. Кравченко**, А.О. Самсонов-Тодоров // Химия и технология воды. – 2016. – Т.38, №6. – С. 555 – 564.

4. Доленко С.А. Связывание летучих фенолов водорастворимыми гумусовыми кислотами / С.А. Доленко, **А.М. Кравченко**, Г.Н. Пшинко // Укр. хим. журн. – 2016. – Т. 82, №6. – С. 123 – 128.

5. Доленко С.А. Применение вакуумного ультрафиолетового облучения для исследования образцов воды с различным солевым содержанием / С.А. Доленко, **А.М. Кравченко**, А.И. Маринин, В.В. Гончарук // Химия и технология воды – 2017. – Т.39, №1. – С. 3 – 13.

[1–5] Проведення експериментальних досліджень, участь у обробці експериментальних даних, обговоренні результатів, написанні та оформленні статей.

6. Тарасевич Ю.И. Ассоциация и коллоиднохимические свойства гуминовых кислот в водных растворах / Ю.И. Тарасевич, С.А. Доленко, М.Ю. Трифонова, **А.М. Кравченко** // Збірник праць наукової конференції “Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води”. – Київ. –2012. – С. 50 – 51.

7. **Кравченко А.М.** Структура и свойства гуминовых кислот в водных растворах / **А.М. Кравченко**, С.А. Доленко, М.Ю. Трифонова // Материалы XII Международной научно-практической конференции «Химия и жизнь». – Новосибирск. –2013. – С. 31 – 34.

8. Грабовська О.В. Використання магнітного поля в процесах водопідготовки / О.В. Грабовська, С.О. Доленко, О.М. Деменюк, **Г.М. Кравченко** // Збірник тез доповідей VI Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості». – Одеса. – 2015. – С. 73.

9. **Кравченко Г.М.** Вплив магнітного поля на здатність гумінових кислот зв'язувати токсичні сполуки / **Г.М. Кравченко**, С.О. Доленко // Збірник тез 81 Міжнародної наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у ХХІ столітті» (23 – 24 квітня 2015 р., м. Київ). – Київ. –2015. – С. 191.

10. **Кравченко Г.М.** Оцінка можливості використання флуориметричного методу для визначення фенолів у природних водах / **Г.М. Кравченко**, Г.Д. Коробко // Збірник тез 81 Міжнародної наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем

харчування людства у XXI столітті» (23 – 24 квітня 2015 р., м. Київ). – Київ. – 2015. – С. 529.

11. **Кравченко Г.М.** Використання бінарних сумішей алканів з етилацетатом для попереднього екстракційного концентрування фенолу при флуориметричному визначенні / **Г.М. Кравченко**, Г.Д. Коробко // Збірка тез доповідей XVIII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Екологія. Людина. Суспільство». – Київ. –2015. – С. 100.

12. **Кравченко Г.М.** Вплив магнітного поля на деякі фізико-хімічні властивості та структуру різних типів вод / **Г.М. Кравченко**, С.О. Доленко, С.С. Янкova, О.В. Грабовська, А.І. Маринін // Збірник наукових статей «Ресурси природних вод карпатського регіону». – 2016. – С. 96 – 100.

13. Доленко С.А. Исследование деструкции фенола под действием УФ-излучения / С.А. Доленко, **А.М. Кравченко** // Збірник тез доповідей Київської конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції». – Київ. –2016. – С. 97 – 98.

[6–13] *Проведення частини експериментальних досліджень, обробка результатів, написання тез доповідей.*

АНОТАЦІЇ

Кравченко Г.М. Фотохімічна деструкція фенолу у гумусовмісних водах. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. – Київ, 2017.

Дисертацію присвячено вирішенню важливої екологічної задачі – дослідженню впливу фотохімічних процесів та інших фізико-хімічних факторів на вміст фенолу у гумусовмісних водах. Проведені дослідження показали, що леткі з водяною парою феноли у водних гумусовмісних розчинах головним чином зворотно зв'язуються гумусовими кислотами (ГФК), а не піддаються окисно-відновній деструкції. Запропоновано використання попередньої обробки розчинів магнітним полем при визначенні фенолу у гумусовмісних водах. Встановлено, що ефективність деструкції фенолу за допомогою ультрафіолетового випромінювання залежить від кількості утворених при фотолізі води активних форм кисню, що, в свою чергу, залежить від фізико-хімічних властивостей води, а також вмісту компонентів як неорганічної, так і органічної природи. Зокрема, ГФК, в залежності від їх концентрації у розчині, можуть виступати як в якості фотосенсибілізатора, так і інгібітора деструкції фенолу.

Ключові слова: фенол, гумусові кислоти, фотодеструкція, ультрафіолетове випромінювання, вакуумний ультрафіолет, активні форми кисню.

Кравченко А.М. Фотохимическая деструкция фенола в гумусосодержащих водах. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. – Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины. – Киев, 2017.

Диссертация посвящена решению важной экологической задачи – исследованию влияния фотохимических процессов и других физико-химических факторов на содержание фенола в гумусосодержащих водах. Проведённые исследования показали, что летучие с водяным паром фенолы в гумусосодержащих водах преимущественно обратимо связываются гумусовыми кислотами (ГФК), а не подвергаются окислительно-восстановительной деструкции. Предложено использование предварительной обработки растворов магнитным полем при определении фенола в гумусосодержащих водах.

Экспериментально установлено, что эффективность деструкции фенола с помощью ультрафиолетового (УФ) излучения зависит от количества образованных при фотолизе воды активных форм кислорода, что, в свою очередь, зависит от физико-химических свойств воды, а также содержания компонентов как неорганической, так и органической природы. При этом показано, что существенное влияние оказывает также природа ионов, в частности, тип их гидратации. ГФК, в зависимости от их концентрации в растворе, могут выступать как в качестве фотосенсибилизатора, так и ингибитора деструкции фенола.

Методом динамического светорассеяния подтверждено влияние ассоциации молекул воды на образование активных форм кислорода при фотолизе воды. С помощью данного метода также удалось наблюдать образование достаточно стабильных наноразмерных кластеров воды, о существовании которых раньше судили, главным образом, расчетными методами.

Ключевые слова: фенол, гумусовые кислоты, фотодеструкция, ультрафиолетовое излучение, вакуумный ультрафиолет, активные формы кислорода.

Kravchenko H.M. Photochemical degradation of phenol in waters containing humic substances. – Manuscript.

The thesis for obtaining a scientific degree of Candidate of Chemical Science. Speciality 21.06.01 – ecological safety. – A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine. – Kyiv, 2017.

Dissertation is devoted to the solution of important environmental problem – the study of the influence of photochemical processes and other physical and chemical factors on phenol content in waters containing humic substances. Studies have shown that volatile with water vapor phenols in aqueous solutions containing humic substances are preferably reversibly bind by humic acids (HA), and are not a subject to redox degradation. It was proposed to use the pre-treatment of solutions by magnetic field for the purpose of correct determination of phenols in waters containing humic substances. It was established experimentally that efficiency of phenol degradation using ultraviolet radiation depends on the amount of active oxygen species, that were generated during water photolysis, which in turn depends on the physical and chemical properties of water, as well as the content of inorganic components and organic nature. In particular, HA, depending on their concentration in solution may act as both a photosensitizer and inhibitor of phenol degradation.

Keywords: phenol, humic acid, photodegradation, ultraviolet radiation, vacuum ultraviolet, reactive oxygen species.