

УДК:547.3

**ДЕЙСТВИЕ ИМПУЛЬСНОГО ПУЧКА ЭЛЕКТРОНОВ НА АРОМАТИЧЕСКИЕ ХЛОРСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ В СЛОЕ АДсорбЕНТА****И.Е. Филатов, Ю.С. Сурков, С.А. Никифоров**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, 620016 Екатеринбург, ул. Амундсена, 106  
E-mail: fil@iep.uran.ru

**Аннотация**

Эта статье представлены результаты исследования о действии электронного пучка высокой энергии на хлорфенолы и ПХБ в слоях адсорбента. Анализ трансформации продуктов производится с помощью GC/MS методом. Основные направления трансформации хлорфенолов и полихлорированных бифенилов в слое адсорбента: окисление, дехлорирование и миграция атома хлора.

**Ключевые слова:** хлорсодержащие ароматические соединения, ускоритель электронов, хлорфенолы, полихлорбифенилы

**Введение**

Хлорсодержащие ароматические соединения благодаря своим уникальным свойствам широко используются в различных отраслях промышленности. Однако, как было показано в конце прошлого века, многие из них способны накапливаться в природных объектах и могут служить источником сверхтоксичных соединений – диоксинов [1]. С другой стороны, известно, что галогенсодержащие соединения отличаются малой стойкостью по отношению к ионизирующему излучению из-за высоких констант диссоциативного прилипания электрона к молекуле хлорсодержащего соединения [2]. Эта особенность делает актуальными исследования воздействия пучка электронов на ароматические хлорсодержащие соединения. Данные исследования полезны для поиска эффективных реагентов-перехватчиков с целью направления процессов в сторону образования конечных продуктов с заданными свойствами. Для интенсификации исследований необходим портативный ускоритель электронов и высокоизбирательный метод анализа для фиксации малейших изменений химического состава в процессе облучения исследуемых материалов высокоэнергетичным пучком электронов. На первом этапе нами были выбраны хорошо известные экотоксиканты: хлорфенолы и полихлорбифенилы (ПХБ). Первые из них производились в прошлом столетии как полупродукты для производства гербицидов. Последнее – как изолирующие масла. Те и другие могут быть источниками более опасных супер-

экоксикантов – диоксинов. В настоящее время существует проблема разработки эффективного способа их утилизации. С другой стороны, исследование воздействия пучка электронов на экотоксиканты в слое адсорбента интересно с точки зрения изучения эволюции их в природе под влиянием ряда факторов: старения, фотолиза, радиолиза и т.п.

**Экспериментальная установка**

Экспериментальная установка схематически показана на рис. 1. Основой установки является портативный ускоритель электронов РАДАН 1 [3]. Он формирует пучок электронов 2 со следующими параметрами: энергия электронов – 180 кэВ, ток пучка – 500 А, длительность импульса тока пучка – 3 нс, площадь выводного окна круглого сечения – 1 см<sup>2</sup>. Частота повторения импульсов во время эксперимента устанавливалась на уровне 2 имп./сек. Доза в исследуемых образцах, измеренная с помощью пленочного дозиметра, составляла 1.2 кГр за импульс. Исследуемые вещества и их смеси наносились в виде 1% спиртовых растворов на слой адсорбента – силикагеля 3 в виде круга диаметром 20 мм, сформированного на пластине для ТСХ. Толщина слоя адсорбента была 0.1 мм, толщина подложки из алюминия 4 – также 0.1 мм. В качестве связующего для силикагеля был крахмал (1% от массы силикагеля). Общий вес адсорбента в образце составлял около 15 мг, а количество нанесенных объектов – порядка 0.5±1 мг. После нанесения спиртовых растворов растворитель вы-

сушился при температуре 40 °С в течение 5 минут. Для уменьшения эффекта испарения образцы заворачивались в Al фольгу 5 толщиной 10 мкм. Один образец помещался на расстоянии 20 мм от выводного окна ускорителя, другой аналогичный образец использовался

как контрольный. После проведения серии импульсов облучения образцы экстрагировались 1 мл ацетона и анализировались методом GC/MS на хроматомасс-спектрометрическом комплексе Varian Saturn 2100T.

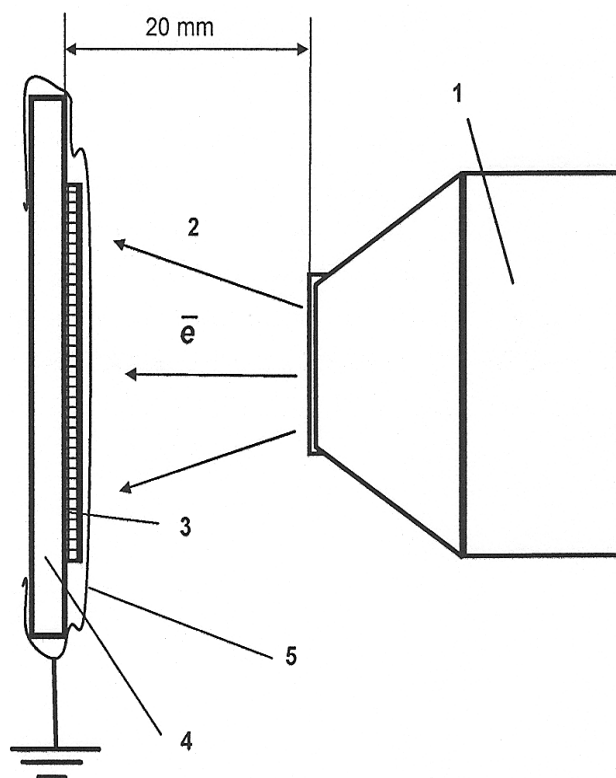


Рис. 1. Принцип действия экспериментальной установки.

Для анализа использовалась хроматографическая колонка VF 5ms внутренним диаметром 0.2 мм и толщиной фазы 0.25 мкм, длиной 30 м.

Параметры хроматографирования следующие:

- расход газа носителя (гелия) – 1 мл / мин;
- температуры инжектора, ловушки, коллектора и переходной линии – 280, 150, 35 и 170 °С, соответственно.

Температура колонки для анализа хлорфенолов программировалась: 100 °С, выдержка 9 минут, увеличение температуры до 200 °С со скоростью 20 °С/мин.

Для анализа РСВ: 100 °С, выдержка 3 мин., повышение до 200 °С со скоростью 10 °С/мин, выдержка 18 мин и повышение до 280 °С со скоростью нагрева 2 °С /мин.

### Действие пучка электронов на хлорфенолы в слое адсорбента

Согласно стандартной методике, описанной выше, на адсорбент (силикагель) наносилась смесь хлорфенолов в виде 1% спиртовых растворов следующего состава: 2-хлорфенол (0.5 мг), 2,4-дихлорфенол (0.6 мг) и 4-хлорфенол (0.5 мг). На рис. 2 показано содержание хлорфенолов в слое силикагеля в зависимости от количества импульсов облучения N.

Обращает на себя внимание линейная зависимость содержания исходных компонентов от поглощенной дозы.

Обращает на себя внимание линейная зависимость содержания исходных компонентов от поглощенной дозы.

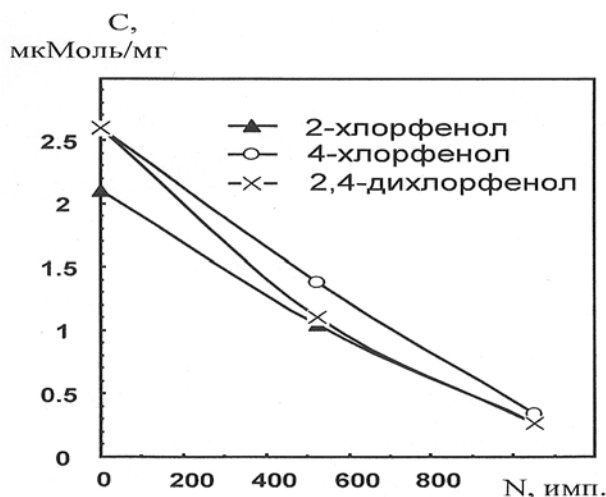


Рис. 2. Зависимость содержания хлорфенолов в слое силикагеля  $C$ , мкмоль/мг от количества импульсов облучения  $N$ .

Такая зависимость, по-видимому, свидетельствует о том, что удаление хлорфенолов является основным каналом дезактивации активных частиц, генерируемых в адсорбенте под действием пучка электронов. Так как адсорбент (силикагель) находился в контакте с воздухом, часть активных частиц может быть активными формами кислорода. Для того что-

бы определить конечные продукты превращения хлорфенолов, был проведен анализ концентрированного образца конечной смеси после 1150 импульсов облучения. На рис. 3 приведена хроматограмма конечной смеси, на которой проявились дополнительные пики продуктов.

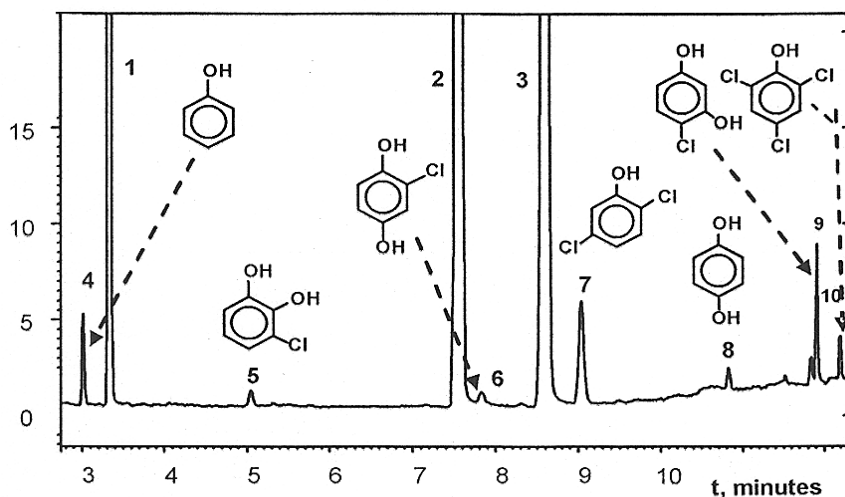


Рис.3. Хроматограмма смеси после 1150 импульсов облучения пучком электронов. Показаны пики исходных компонентов (1-3) и продуктов реакции количества импульсов облучения.

Пикам 1-3 соответствуют исходные компоненты: 2-хлорфенол, 4-хлорфенол и 2,4-дихлорфенол, соответственно. С помощью базы данных масс-спектров NIST [4] сделано наиболее вероятное отнесение хроматографического пика конкретной химической структуре. Основными продуктами являются

бифенолы – продукты окисления фенолов. Кроме того, зафиксировано наличие трихлорфенола – продукта передислокации атома хлора вследствие равновесного процесса дехлорирования/хлорирования. Совокупность возможных превращений может быть показана на схеме 1:

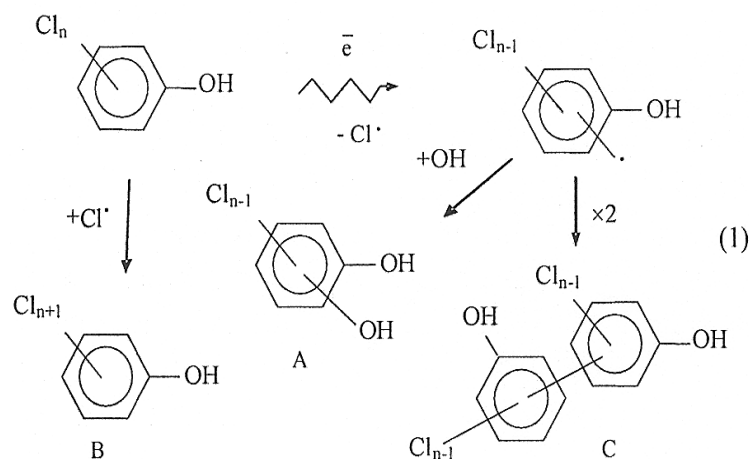


Схема 1

На схеме 1 показаны продукты:

- А – окислительного дехлорирования,
- В – продукт миграции атома хлора и
- С – продукт сшивки.

Это не полный список возможных превращений.

Ранее показано [5], что по методике, близкой к описываемой здесь, фенол образует заметное количество продуктов сшивки – производного бифенила (вида С, показанного на схеме). Хлорфенолы аналогично дают продукты сшивки [6].

Однако принципиальное отличие описываемой здесь методики – использование малого содержания исследуемого соединения в адсорбенте.

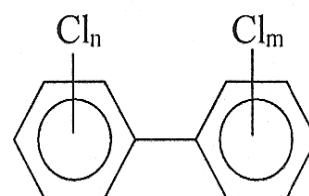
Из-за этого бимолекулярные процессы сшивки молекул по направлению С не реализуются. Возможно также, что соединения С обладают пониженной летучестью и поэтому методом ГС не определяются.

Очевидно, что при значении концентрации компонента в адсорбенте выше какого-то значения, он будет вести себя как сплошной слой, и адсорбент не будет оказывать значительного влияния на процессы взаимодействия пучка электронов на вещество.

Исследование особенностей механизмов превращения хлорфенолов продолжают.

### Действие пучка электронов на технологическую смесь ПХБ СОВОЛ

СОВОЛ – технологическая смесь ПХБ, получаемая хлорированием бифенила, общей формулы:



где обычно соблюдается условие:  $3 < n + m < 10$ . Различным аспектам РСВ: экологии, анализу и химическим превращениям посвящен обзор [7].

Экспериментальная процедура исследования была следующей: 1% спиртовой раствор смеси РСВ СОВОЛ наносился на слой силикагеля аналогично стандартной процедуре. Общее содержание РСВ, нанесенных на силикагель, составляло 1 мг. Хроматограмма смеси СОВОЛ, полученная с контрольного образца, показана на Рис. 4.

Каждый из пиков хроматограммы был соотнесен конкретному соединению с помощью данных, приведенных в обзоре [7]. Компоненты с большим содержанием атомов хлора, имея более высокое время удерживания, расположены в правой части хроматограммы, с меньшим, соответственно – в левой.

После обработки 1150 импульсами облучения была получена аналогичная хроматограмма, с уменьшенной на 20-30%, площадью всех пиков. При этом отмечена слабая зависимость эффективности разложения компонента от содержания хлора в молекуле.

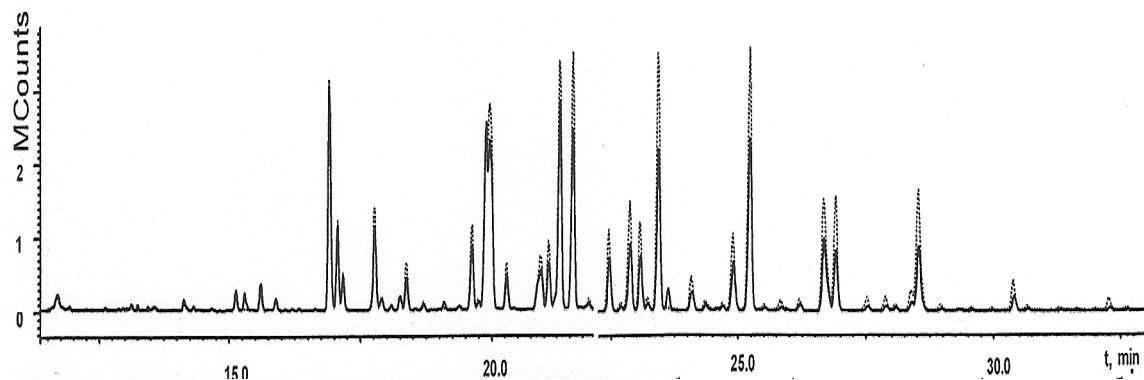


Рис. 4. Хроматограмма экстракта смеси СОВОЛ до облучения (точечная линия) и после облучения – сплошная линия. В исходную смесь добавлено 25% (вес.) дифенила. Количество импульсов облучения – 1150.

Известно, что хлорированные соединения в процессе радиолитического распада дают активный хлор [2], поэтому использование компонентов, перехватывающих активный хлор, должно в значительной степени влиять на эффективность конверсии хлорированных компонентов. Для перехвата хлора был добавлен бифенил – не хлорированный аналог РСВ.

Изучение конечных хроматограмм показало, что в случае добавления бифенила наблюдается совсем другая картина: компоненты с высоким содержанием хлора удаляются более эффективно, концентрация компонентов с малым содержанием хлора, наоборот, увеличивается, а содержание компонентов со средним количеством хлора остается без изменений.

В качестве примера на рис. 4 показано изменение вида хроматограммы после воздействия 1150 импульсов облучения.

Видно, что концентрация компонентов с повышенным содержанием хлора уменьшается, в то время как концентрация компонентов с пониженным содержанием хлора, наоборот, увеличивается. Некоторые компоненты со средним содержанием хлора не изменяют концентрацию. Следует отметить, что такое избирательное поведение компонентов РСВ в растворах при облучении пучком электронов отмечалось ранее другими исследователями [8, 9].

Нами впервые наблюдались подобные превращения в слое адсорбента. Основываясь на этих фактах можно сделать вывод, что радиолитический распад РСВ в слое адсорбента под действием пучка электронов активирует равновесные процессы, показанные на схеме:

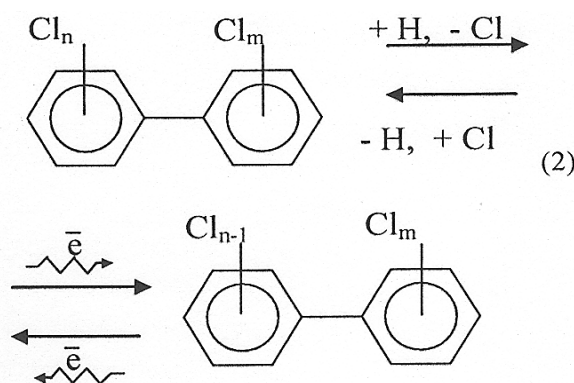


Схема. 2

При этом соединения-доноры протонов являются катализаторами этих процессов. А соединение – бифенил, кроме того, может быть и источником РСВ. Равновесие, показанное на схеме 2 объясняет высокую радиацион-

ную стойкость смесей РСВ с добавлением бифенила.

Для того, чтобы направить процессы в сторону разрушения РСВ, следует добавлять вещества, перехватывающие активный хлор.

Исследование влияния таких добавок является отдельным перспективным исследованием. Кроме того, адсорбент может оказывать активное влияние на ход процессов, поэтому исследования по влиянию вида адсорбента на превращения РСВ при воздействии высокоэнергетичного пучка электронов будут продолжены.

*Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН - проект № 12 У 2 1027 и РФФИ – проект № 10-08-01085-а*

#### Литература

1. <http://www.ejnet.org/dioxin/>.  
2. Пикаев А. К. Современная радиационная химия: Радиолит газы и жидкостей. М.: Наука, 1986.

3. Mesyats G.A., Shpak V.G., Yalandin M.I. and Shunailov S.A. // Radiat. Phys. Chem. 1995. Vol. 46, No 4-6, P. 489.

4. NIST Chemistry WebBook: <http://webbook.nist.gov/>.

5. Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е., Шпак В.Г., Шунайлов С.А. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. №2. С. 86.

6. Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е. // Труды 3 Межд. Симп. по теорет. прикл. плазмохимии. Плес. 16-21 сентября 2002. С.243.

7. Горбунова Т.И., Первова М.Г., Забелина О.Н., Салоутин В.И., Чупахин О.Н. Полихлорбифенилы. Проблемы экологии, анализа и химической утилизации. М.: КРАСАНД, Екатеринбург: УрО РАН, 2011.

8. Mučka V., Silber R., Pospíšil M., čampa M., Bartoniček B. // Radiat. Phys. Chem. 2000. Vol. 59. P. 399-404.

9. Chaychian M., Jones C., Poster D., Silverman J., Neta P., Huie R., Al-Sheikhly M. // Radiat. Phys. Chem. 2002. Vol. 65. P. 473-478.

## THE ACTION OF IMPULSE BEAM OF ELECTRONS ON AROMATIC CHLORINE – CONTAINING COMPOUNDS IN A ADSORBENT LAYER

I.E. Filatov, Yu.S. Surkov, S.A. Nikiforov

Federal State Institution of Science Institute of Electrophysics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences  
620016, Ekaterinburg, Amundsen str., 106  
E-mail: [fil@iep.uran.ru](mailto:fil@iep.uran.ru)

#### Abstract

This paper presents the results of research on the action of high-energy electron beam on chlorophenols and PCBs in the adsorbent layer. Analysis of the transformation products is made with help of GC/MS method. The basic directions of the transformation of chlorophenols and polychlorinated biphenyls in a layer of adsorbent are: oxidation, dechlorination, and migration of chlorine atom.

**Keywords:** plasma gas, glow discharge, biocidal components, plasma treatment

## АДСОРБЕНТ ҚАБАТЫНДАҒЫ АРОМАТТЫ ХЛОРҚҰРАМДЫ ҚОСЫЛЫСТАРҒА ИМПУЛЬСТІ ЭЛЕКТРОНДАР ШОҒЫНЫҢ ӘСЕРІ

И.Е.Филатов, Ю.С.Сурков, С.А.Никифоров

Электрофизики Ғылым институтының, Ресей ғылым академиясының Орал филиалының  
Федералдық мемлекеттік мекемесі, 620016, Екатеринбург қ., Амундсен к., 106  
E-mail: [fil@iep.uran.ru](mailto:fil@iep.uran.ru)

#### Аннотация

Осы мақалада адсорбент қабатындағы ПХБ және хлорфенолдардың жоғары энергиялы электрон шоғына әсерін зерттеу нәтижелері көрсетілген. Өнімдердің трансформациясы GC/MS әдістерінің көмегімен жасалды. Адсорбент қабатындағы хлорфенол және полихлорланған бифенилдар трансформациясының негізгі бағыттары: тотығу, хлорсыздану және хлор атомының миграциясы.

**Түйінді сөздер:** плазма газ, разрядты, биоцидними компоненттері, плазмалық емдеу