

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ ИМ. В.В. ВОЕВОДСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ТЮТЕРЕВА ЮЛИЯ ЕВГЕНЬЕВНА

**ГЕНЕРАЦИЯ АКТИВНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ $\cdot\text{OH}$ И $\text{SO}_4^{\cdot-}$ РАДИКАЛОВ ПРИ
ФОТОЛИЗЕ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА В СОЧЕТАНИИ С
ПЕРСУЛЬФАТ-ИОНОМ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ФОТОДЕГРАДАЦИИ
МОДЕЛЬНЫХ ЭКОТОКСИКАНТОВ**

1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к.х.н. Поздняков Иван Павлович

НОВОСИБИРСК - 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1. Водоочистка с применением комплексов железа	10
1.2. Активные частицы в процессах глубокого окисления: генерация, измерение и применение	13
1.2.1. Окисление и минерализация в AOPs.....	13
1.2.2. Генерация и использование гидроксильного радикала.....	16
1.2.3. Генерация и использование сульфатного радикала.....	18
1.2.4. Определение квантовых выходов и констант скоростей реакций OH^{\bullet} радикала.....	20
1.3. Модельные загрязнители.....	24
1.3.1. Фотодеградация мышьяксодержащих органических соединений	24
1.3.2. Фотодеградация органических гербицидов.....	28
1.4. Заключение	31
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	33
2.1. Реактивы, методики приготовления и контроля состава образцов.....	33
2.2. Стационарные методы исследования.....	34
2.3. Установка лазерного импульсного фотолиза	36
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	38
3.1. Фотохимия цитратных и гликолатных комплексов железа	38
3.2. Методика определения квантовых выходов OH^{\bullet} радикалов при фотолизе карбоксилатных комплексов железа	51
3.3. Методика определения констант скорости реакций гидроксильного радикала.....	59
3.4. Импульсный фотолиз гидроксокомплекса железа (355 нм) и персульфата калия (266 нм) в присутствии p-ASA	65
3.5. Стационарный фотолиз (308 нм) оксалатного комплекса железа и персульфата калия в присутствии p-ASA	71
3.6. Дegradация и минерализация гербицида триклопир в присутствии фотоактивных окислительных добавок.....	83
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	89
БЛАГОДАРНОСТИ	90
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	91

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Природные карбоксилатные комплексы Fe(III) широко изучаются и применяются в качестве фотоактивных соединений в химии окружающей среды и химической инженерии и считаются перспективными системами для деградации и минерализации загрязняющих веществ в так называемых процессах глубокого окисления (Advanced oxidation processes, AOPs) [1, 2]. Они демонстрируют высокие квантовые выходы фотолиза и образования активных форм кислорода (АФК, главным образом гидроксильного радикала) под действием ультрафиолетового излучения [3 – 5] посредством фотохимического цикла, показанного на **рис. 1**. Высокая стабильность этих комплексов при нейтральных значениях pH дает им большое преимущество перед обычными системами фото-Фентона, которые можно использовать только при ультрафиолетовом облучении в кислой среде [3, 6, 7].

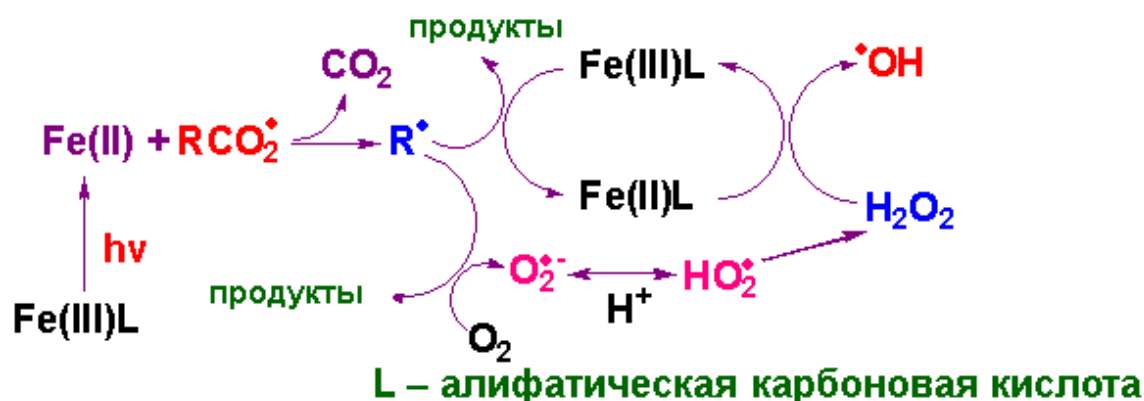


Рис. 1. Общая схема фотолиза карбоксилатных комплексов Fe(III)

AOPs, основанные на образовании высокоактивных окислительных гидроксильных ($\cdot\text{OH}$) радикалов, в настоящее время очень популярны в связи с растущим загрязнением природных вод и необходимостью разработки эффективных и недорогостоящих процедур очистки воды [8 – 12]. Однако необходимо иметь следующие фундаментальные данные по фотохимии карбоксилатных комплексов железа для успешного применения их в AOPs:

- 1) Информацию о механизмах и эффективности фотолиза карбоксилатных комплексов железа и зависимости последней от экспериментальных условий (pH, концентрации реагентов и сторонних добавок), так как величины квантовых выходов фотолиза комплексов определяют и эффективность последующей генерации $\cdot\text{OH}$ радикалов.

- 2) Измеренные константы скоростей реакции гидроксильного радикала с характерными представителями целевых классов загрязнителей, величины которых необходимы для оценок эффективности применяемых фотосистем в реальных условиях водоочистки.
- 3) Сведения о квантовых выходах гидроксильных радикалов, степени фотодеградаци и минерализации целевых загрязнителей при фотолизе карбоксилатных комплексов железа без и в присутствии дополнительных окислительных добавок, что позволит вести направленный поиск наилучших фотохимических подходов к удалению различных классов экотоксикантов из водных растворов.

Для некоторых карбоксилатных комплексов железа уже существует информация по базовому фотохимическому механизму и интермедиатам [13 – 20]. Считается, что в первичном фотохимическом акте происходит внутрисферный перенос электрона с образованием долгоживущих радикальных комплексов двухвалентного железа, но универсальность этого механизма требует своего подтверждения на большем числе изученных карбоксилатных комплексов железа.

Поскольку полоса поглощения радикала $\cdot\text{OH}$ лежит в глубоком ультрафиолетовом диапазоне [21], прямое наблюдение за его образованием и реакциями с целевыми загрязнителями оптическими методами крайне затруднено. Существуют два основных подхода для измерения его константы скорости реакции с загрязнителями: конкурентный метод с использованием вещества с известным значением k_{OH} в качестве стандарта [22 – 25] и методы с временным разрешением (лазерный импульсный фотолиз, импульсный радиолиз), которые позволяют напрямую оптически регистрировать реакцию радикала $\cdot\text{OH}$ с целевым соединением [26 – 29]. Оба метода имеют достоинства и недостатки, подробнее о которых написано в разделе 1.2.3. В частности, основной проблемой в использовании метода импульсного фотолиза является необходимость применения фотохимической системы с высоким квантовым выходом генерации гидроксильных радикалов и высоким поглощением аддукта в доступном диапазоне регистрации. Поэтому существует потребность в улучшении существующих подходов по надежному и быстрому определению констант скорости реакции гидроксильных радикалов в водных растворах.

Наконец, необходима разработка простого и обоснованного способа для определения квантового выхода генерации $\cdot\text{OH}$ радикала при УФ-фотолизе природных карбоксилатных комплексов Fe(III). Данная работа связана с разрешением всех трех вышеупомянутых вопросов в области использования карбоксилатных комплексов трехвалентного железа в AOPs, что обеспечивает ее актуальность.

Степень разработанности темы

Литература по изучению фотолиза карбоксилатных комплексов и их использованию для деградации различных классов органических загрязнителей чрезвычайно обширна. Однако этой областью интересуются в основном ученые-экологи, а их интересы связаны преимущественно с интегральными кинетическими характеристиками фотопроцессов, выводы таких работ зачастую строятся исключительно на анализе конечных продуктов фотопревращений. Такие данные позволяют оценить перспективы применимости той или иной фотосистемы, но не дают детального описания происходящих процессов, что затрудняет сравнение данных между собой и делает невозможным экстраполяцию получаемых результатов на экспериментальные условия, близкие к реальным природным и сточным водам. Можно выделить следующие пробелы в существующих литературных данных:

- 1) Крайне редкое и несистематическое применение времяразрешенных методов, что ограничивает информацию о первичных фотопроцессах и природе короткоживущих интермедиатов.
- 2) Отсутствие данных об абсолютной эффективности (квантовых выходах) генерации активных радикалов и ее зависимости от условий эксперимента
- 3) Отсутствие данных об абсолютной эффективности (квантовых выходах) фотодеградации и степени минерализации целевых загрязнителей, а также удобных методов для количественного определения данных параметров.

Цели и задачи работы

Целью данной работы является определение квантовых выходов фотолиза и генерации гидроксильных радикалов при возбуждении комплексов трехвалентного железа с некоторыми представителями природных карбоновых кислот, констант скоростей реакций $\bullet\text{OH}$ с целевыми соединениями, а также эффективности применения $\bullet\text{OH}$ и $\text{SO}_4\bullet$ для фотодеградации и минерализации экотоксикантов. В ходе работы были поставлены следующие задачи:

1. Определение механизма фотолиза и спектральных свойств первичных интермедиатов в фотохимии гликолатных и цитратных комплексов железа,
2. Разработка простых и надежных методик измерения квантового выхода гидроксильного радикала при фотолизе карбоксилатных комплексов железа (на примере комплекса с щавелевой кислотой) и констант скорости реакции данного радикала с органическими загрязнителями,
3. Определение эффективности деградации и минерализации модельных экотоксикантов: органических гербицидов и мышьяксодержащих пищевых добавок – в присутствии окислительных радикалов, генерируемых при возбуждении карбоксилатных комплексов железа в отсутствие и присутствии дополнительных окислительных агентов.

Научная новизна работы

В работе использован комплексный подход, состоящий в применении как стационарных, так и времязрешённых экспериментов в сочетании с хроматографией, капиллярным электрофорезом, атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой и измерением общего органического углерода. Такой всесторонний подход крайне редко применяется в работах в области экологической фотохимии, при этом позволяет получать достоверную информацию о механизме и эффективности изучаемых фотохимических процессов. В работе сообщаются данные о реакционной способности, оптических и кинетических характеристиках интермедиатов в фотохимии ранее не исследованных карбоксилатных комплексов железа. Предложены новые методы для определения квантовых выходов гидроксильного радикала при фотолизе данных комплексов, а также экспресс-методика измерения констант скорости реакции этого радикала с целевым соединением.

Теоретическая и практическая значимость

Показано, что первичными интермедиатами в фотохимии комплексов Fe(III) с лимонной и гликолевой кислотами являются долгоживущие радикальные комплексы Fe(II) (РК). Тем самым еще раз продемонстрирована универсальность механизма, связанного с образованием РК при возбуждении карбоксилатных комплексов железа. Предложена методика по определению значений квантовых выходов генерации $\cdot\text{OH}$ радикала (ϕ_{OH}) при УФ фотолизе природных карбоксилатных комплексов Fe(III), основанная на применении гидроксокомплекса $[\text{FeOH}]^{2+}$ в качестве системы сравнения с хорошо известным значением ϕ_{OH} и бензола в качестве селективной ловушки $\cdot\text{OH}$ радикалов. Впервые были определены ϕ_{OH} для наиболее популярной Fe(III)-оксалатной фотосистемы в широком диапазоне исходных параметров (рН, длина волны, концентрация оксалата и ионов Fe(III)). Также окислительный потенциал оксалатной фотосистемы был протестирован на наборе устойчивых органических гербицидов. Показана возможность полного окисления устойчивых загрязнителей с помощью фотолиза карбоксилатных комплексов железа.

Предложена экспресс-методика по определению констант скоростей реакции $\cdot\text{OH}$ с устойчивыми загрязнителями методом лазерного импульсного фотолиза с использованием гидроксокомплекса $[\text{FeOH}]^{2+}$ в качестве источника гидроксильного радикала и дикатиона метил виологена в качестве селективной ловушки.

Показано, что присутствие персульфата калия (PS) снижает рабочую концентрацию карбоксилатного лиганда, увеличивает скорость и эффективность процесса фотодеградация и позволяет достичь полной деградация загрязнителей, при этом фотодеградация в присутствии карбоксилатных комплексов железа с добавками PS более эффективна по сравнению с прямым УФ фотолизом или термическим окислением с использованием Fe(II)/пероксидисульфата.

Для проведения данных исследований использовались модельные загрязнители: органические гербициды и мышьяксодержащее органическое соединение – пара-арсаниловая кислота (p-ASA). Они были выбраны по причине их распространённости и широкого применения как на территории России, так и на территории сопредельных стран, например, Китая.

Проведенные в диссертации исследования важны для оценки роли фотохимии карбоксилатных комплексов железа в циклах трансформации органических веществ в природных водах и для разработки фотохимических подходов к очистке сточных вод.

Методология и методы исследования

Методологическая база диссертационного исследования выстроена на основе комплексного подхода к исследованию фотохимии карбоксилатных комплексов железа и регистрации как быстрых фотохимических процессов, так и темновых процессов, протекающих в течение длительного (минуты - часы) времени. Для определения степени деградации целевых соединений использованы методы капиллярного электрофореза, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, высокоэффективной жидкостной хроматографии и измерение общего органического углерода (ТОС). Исследование природы промежуточных частиц и определение констант скоростей реакций с их участием проведены при помощи лазерного импульсного фотолиза с регистрацией в широком временном диапазоне. В совокупности, использованные методы и подходы позволяют достоверно определять механизмы и эффективность протекающих процессов.

Положения, выносимые на защиту

1. Механизм фотолиза цитратных и гликолатных комплексов железа, установленный на основании определения квантовых выходов и короткоживущих интермедиатов
2. Методика определения квантового выхода $\cdot\text{OH}$ радикала при фотолизе оксалатного комплекса железа и зависимость этого параметра от начальных концентраций реагентов, длины волны возбуждения и pH среды.
3. Экспресс-методика определения констант скоростей реакции $\cdot\text{OH}$ с устойчивыми загрязнителями методом лазерного импульсного фотолиза с использованием гидроксокомплекса $[\text{FeOH}]^{2+}$ в качестве источника гидроксильного радикала и дикатиона метил виологена в качестве селективной ловушки. Величины констант скоростей реакции $\cdot\text{OH}$ радикала с рядом органических гербицидов.
4. Эффективность деградации и минерализации модельных органических загрязнителей при фотолизе карбоксилатных комплексов трехвалентного железа без и с добавками персульфата калия.

Степень достоверности

Достоверность выводов и результатов, представленных в работе, обусловлена многосторонним подходом к исследованиям с привлечением широкого спектра современных физикохимических методов, основывается на фактических наблюдениях и экспериментальных данных, продемонстрированных в таблицах и графических материалах данной работы, а также подтверждается согласованностью полученных экспериментальных результатов с численным моделированием и известными литературными данными.

Апробация работы

Материалы, изложенные в диссертации, докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: 58 и 59 Международной научной студенческой конференции (Новосибирск, Россия, 2020 и 2021 гг.), XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. (Туапсе, Россия, 2021), X International Voevodsky Conference (Novosibirsk, Russia, 2022), XIX Международной конференции "Спектроскопия координационных соединений" (Туапсе, Россия, 2022), XXXV симпозиуме "Современная химическая физика" (Туапсе, Россия, 2023).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 6 статей в международных и Российских рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, а также 16 тезисов научных конференций

Статьи:

1. **Tyutereva Y.E.**, Grivin V.P., Xu J., Wu F., Plyusnin V.F. and Pozdnyakov I.P. Iron(III) hydroxocomplex - methyl viologen dication system as a prospective tool for determination of hydroxyl radical reaction rate constants with environmental pollutants // *Environ. Sci. Poll. Res.* – 2021. – V. 28. – P. 67891–67897. DOI: 10.1007/s11356-021-17166-2
2. **Tyutereva Yu.E.**, Novikov M.V., Snytnikova O.A., Pozdnyakov I.P. How to measure quantum yield of hydroxyl radical during photolysis of natural Fe(III) carboxylates? // *Chemosphere.* – 2022. – V. 298. – P. 134237. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134237>
3. **Tyutereva Yu.E.**, Sherin P.S., Polyakova E.V., Koscheeva O.S., Grivin V.P., Plyusnin V.F., Shuvaeva O.V., Pozdnyakov I.P. Photodegradation of para-arsanilic acid mediated by photolysis of iron(III) oxalate complexes // *Chemosphere.* – 2020. – V. 261. – P. 127770. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127770>
4. **Tyutereva Yu.E.**, Sherin P.S., Polyakova E.V., Grivin V.P., Plyusnin V.F., Shuvaeva O.V., Xu J., Wu F. and Pozdnyakov I.P. Synergetic effect of potassium persulfate on photodegradation of para-arsanilic acid in Fe(III) oxalate system // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2021. – V. 420. – P. 113507. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2021.113507
5. Pozdnyakov I.P., **Tyutereva Y.E.**, Mikheilis A.V., Grivin V.P., Plyusnin V.F. Primary photoprocesses for Fe(III) complexes with citric and glycolic acids in aqueous solutions // *J.*

Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2023. – V. 434. – P. 114274. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2022.114274

6. **Tyutereva Y.E.**, Belikov Yu.A., Snytnikova O.A. and Pozdnyakov I.P. Effect of Fe(III) complexes with citric and ethylenediaminedisuccinic acids on the photodegradation and mineralization of the herbicide triclopyr in aqueous solution // High Energy Chemistry. – 2023. – V. 57(3). – P. S483–S487. DOI: 10.1134/S0018143923090187

Личный вклад соискателя

Автором осуществлен поиск, систематизация и анализ литературных данных по тематике диссертации. Планирование, постановка экспериментов по стационарному и лазерному импульсному фотолизу, а также обработка и интерпретация полученных данных выполнены соискателем или при его непосредственном участии. Исследования методом ВЭЖХ выполнены к.х.н. О.А. Снытниковой и к.ф.-м.н. П.С. Шериным (МТЦ СО РАН), обработка и интерпретация результатов осуществлены автором. Исследования методами капиллярного электрофореза и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой выполнены к.х.н. Е.В. Поляковой, д.х.н. О.В. Шуваевой и к.х.н. О.С. Кощевой (ИНХ СО РАН), обработка и интерпретация результатов осуществлены автором.

Соответствие специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа соответствует п.1 («механизмы химического превращения, экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений») и п.6 («Строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций») паспорта специальности 1.3.17 «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» для физико-математической отрасли науки.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 109 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков и 8 таблиц. Работа состоит из введения, трёх глав, основных результатов и выводов, а также списка использованной литературы, включающего в себя 219 источников.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

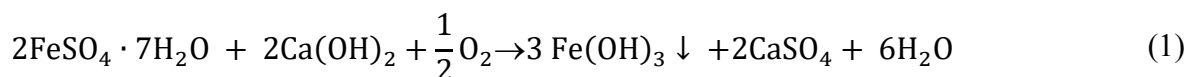
Диссертация посвящена исследованию фотохимии карбоксилатных комплексов железа и их эффективности в генерации активных окислительных радикалов, используемых для деградации и минерализации модельных экотоксикантов. В связи с этим, литературный обзор освещает следующие актуальные и важные для рассмотрения моменты:

- В параграфе 1.1 рассмотрено применение соединений железа и ультрафиолетового излучения в процессах реальной водоочистки.
- Параграф 1.2 посвящён активным частицам в процессах глубокого окисления, способам их генерации и определению эффективности образования.
- В параграфе 1.3 представлена основная информация о фотодegradации модельных загрязнителей, применяемых в данной работе – соединениях органического мышьяка и гербицидах

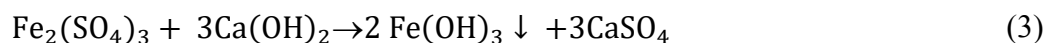
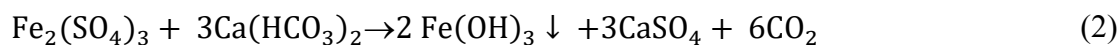
1.1. Водоочистка с применением комплексов железа

Первой стадией процесса обработки воды, взятой из поверхностных источников, является химическое осветление методами коагуляции, осаждения и фильтрования [30]. Специальные химические соединения, применяемые при коагуляции, выбирают исходя из свойств исходного раствора и на основании экономических соображений.

В качестве коагулянтов, в том числе, применяются такие соединения железа: сульфат двух- и трёхвалентного железа, хлорное железо и хлорированный железный купорос. Коагуляция с использованием сульфата железа и извести (1) эффективна при осветлении мутной воды и в некоторых других процессах, протекающих при высоком рН, например, при известковом умягчении [30].



Сульфат трёхвалентного железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – коагулянт, вступающий в реакцию с веществами, обуславливающими природную щёлочность воды [30]:



Коагулянты, содержащие трёхвалентное железо, эффективны в широком диапазоне рН. Особенно успешным может быть применение сульфата трёхвалентного железа для удаления

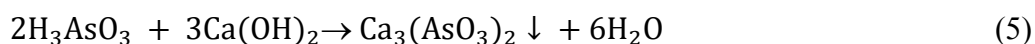
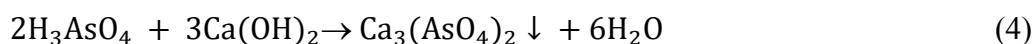
цветности воды при низких значениях pH, а при высоких значениях pH $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ может использоваться для удаления железа и марганца, а также для умягчения воды методом осаждения [30]. Хлорное железо $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ используется при коагуляции бытовых и производственных сточных вод [30].

Очистка сточных вод методом флотации заключается в слипании частиц примесей и пузырьков воздуха, диспергированных в воде, с последующим всплытием комплексов пузырько-частица на поверхность воды, при этом происходит концентрирование частиц в образовавшемся пенном слое, который затем удаляется [31]. В качестве коагулянтов и флокулянтов, образующих микрохлопья, используют в том числе соли железа (хлорное железо), при этом эффект очистки повышается до 80% с безреагентных 11-23%. Метод применяется для удаления из сточных вод масел, нефтепродуктов, поверхностно-активных и других органических веществ, гидроксидов, твёрдых частиц полимеров и разделения иловых смесей. Данным методом удаётся удалить более мелкие капли веществ, которые не удаляются при гравитационном отстое воды [31].

Особенно эффективно применение солей железа для удаления из растворов таких опасных токсических веществ, как соединения неорганического мышьяка. Даже одностадийная гидролитическая очистка солями железа снижает концентрацию мышьяка до 0,1 – 5 мг/дм³. Недостатками данного метода являются: высокий расход реагентов с последующим образованием значительных объёмов осадка и трудности, связанные с его фильтрацией [32].

Методы, использующие известь и соли железа(III) для осаждения мышьяка, имеют сравнительно невысокую стоимость и высокую эффективность, в большинстве случаев обеспечивают очистку воды до санитарных норм¹ и удовлетворительные свойства осадков при хранении, поэтому и получили наибольшее распространение [32, 34].

Известковый метод основан на химическом осаждении мышьяка в виде труднорастворимых арсенитов и арсенатов кальция: $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ или $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$. Образование арсената и арсенита кальция описывается уравнениями:



Дополнительная обработка стоков солями железа(III) при pH~9 обеспечивает сорбцию кислородных соединений мышьяка гидроксидом железа с образованием соединений типа $\text{Fe}_n(\text{AsO}_4)_m(\text{OH})_{3(n-m)}$. Таким образом, используя соли железа и известь совместно, можно получить значительное повышение результативности очистки воды от основного количества

¹ 1мкг/л – чистая вода (1 ppb); 10мкг/л (10ppb) – ПДК мышьяка в воде; 10-100 мкг/л – грязная (0.01-0.1 ppm); 1мг/л – очень грязная (1 ppm) [33].

соединений мышьяка независимо от его формы. При этом в ряде случаев удается уменьшить содержание мышьяка в растворе до 0,01–0,03 мг/дм³ [32, 34, 35].

В связи с наличием в вводе болезнетворных микроорганизмов и различных бактерий, также активно применяется обеззараживание сточных вод. Инфекционные заболевания, вызываемые употреблением неочищенной воды, подразделяются на: бактериальные (холера, брюшной тиф, дизентерия, сальмонеллез и т.д.), вирусные (гепатиты А и Е, рота- и аденовирусная диареи и т.д.), протозойные (амёбиаз, балантидиаз) [36]. Одним из самых распространённых физических методов дезинфекции сточных вод является их обработка ультрафиолетом. Данный метод имеет большое количество преимуществ:

- Ультрафиолет губительно действует на бактерии и вирусы, а также грибки и споры благодаря тому, что вызывает в их клетках фотохимические реакции, несовместимые с их жизнедеятельностью.
- Не оказывает влияния на состав воды.
- Не приводит к образованию каких-либо токсичных веществ при обработке, тем самым не наносится вред водным объектам и их обитателям. Нет проблем с возможной передозировкой.
- Достаточно кратковременного воздействия ультрафиолета на воду, чтобы провести дезинфекцию.
- Применение данного метода требует меньших затрат, чем обработка озоном и хлором.
- Оборудование для УФ-облучения занимает мало места, поэтому не требуется больших помещений для обработки воды.
- Нет нужды в построении хранилищ для реагентов, соответственно, отсутствуют связанные с этим риски нанесения вреда людям и окружающей среде [37, 38].

Для обеззараживания природных и сточных вод используют биологически активную область спектра УФ-облучения с длиной волны от 205 до 315 нм (бактерицидное излучение). Наибольшая эффективность достигается в области спектра 250 - 270 нм, лучший коэффициент полезного действия в области коротковолнового излучения имеют лампы низкого давления: в лампах этого типа до 95% электрической энергии преобразуется в излучение с длиной волны 254 нм [38].

Механизм обеззараживания УФ-облучением основан на повреждении молекул ДНК и РНК вирусов. Фотохимическое воздействие приводит к разрывам или изменениям химических связей органической молекулы в результате поглощения энергии фотона. При этом протекают и вторичные процессы, в основе которых лежит образование в воде под действием УФ-облучения свободных окислительных радикалов, которые усиливают эффект. Степень инактивации

микроорганизмов под действием УФ-облучения пропорциональна интенсивности излучения (мВт/см^2) и времени облучения (с). Произведение интенсивности излучения и времени называется дозой облучения (мДж/см^2) и является мерой вирулицидной энергии [38].

Основными факторами, влияющими на эффективность обеззараживания природных и сточных вод УФ-облучением, являются:

- чувствительность различных вирусов к действию УФ-облучения;
- мощность лампы;
- степень поглощения УФ-облучения водой;
- количество взвешенных веществ в обеззараживаемой воде [38].

Проникновение ультрафиолетовых лучей в воду сопровождается их поглощением как самой водой, так и веществами, находящимися в растворенном и взвешенном состоянии. Степень поглощения определяется их физико-химическими свойствами и толщиной водного слоя. Коэффициенты поглощения УФ природными и сточными водами колеблются в пределах от 0,2 до 0,7 [38]. Коэффициенты поглощения УФ питьевой водой, полученной из подземных источников водоснабжения, имеют значения 0,05 - 0,20, а из поверхностных - 0,15 - 0,30 [38]. Наибольшее влияние на интенсивность поглощения биоцидной энергии оказывают цветность, мутность воды и содержание в ней железа [38].

Для повышения эффективности очистных сооружений и усиления эффекта воздействия на бактерии и иные загрязнения сточных вод, можно использовать комбинацию физических и химических методов обеззараживания и очищения сточных вод. В данный момент уже рекомендуется использовать сочетание хлорной обработки с УФ-облучением сточных вод [38] для повышения качества обеззараживания воды. Также активно ведутся работы по разработке фотохимических методов глубокого окисления с участием различных активных окислительных частиц, о которых речь пойдет в следующих разделах.

1.2. Активные частицы в процессах глубокого окисления: генерация, измерение и применение

1.2.1. Окисление и минерализация в AOPs

Применение AOPs зачастую позволяет добиться полной деградации и частичной/полной минерализации сложных органических загрязнителей до CO_2 , H_2O и неорганических нитратов с помощью высокоокислительных частиц (АФК, сульфатных, хлоридных радикалов и т.п.) [39 –

41]. Дело в том, что, без достижения полной минерализации целевых загрязнителей, остается вопрос о токсичности конечных органических продуктов и возможных угрозах здоровью людей, экосистемам и окружающей среде даже при их низкой концентрации [42 – 45]. Следовательно, для получения чистой воды или её повторного использования должна быть обеспечена глубокая степень минерализации растворенных органических загрязнителей.

В AOPs широко применяются катализаторы/сокатализаторы, которые значительно способствуют активации окислителей (H_2O_2 , пероксимonosульфат (PMS) и т.д.), они позволяют с высокой эффективностью образовывать АФК для разложения даже устойчивых органических загрязнителей [46, 47]. Синглетный кислород ($^1\text{O}_2$), являющийся одним из представителей АФК, доминирует в нерадикальном пути [48 – 51] разложения загрязнителей. Для углеродсодержащих веществ, $^1\text{O}_2$, образующийся в результате самопроизвольного распада PMS, является основной активной частицей, приводящей к деградации [52], однако окислительный потенциал $^1\text{O}_2$ недостаточно высок для минерализации загрязняющих веществ [53 – 57], а активация PMS с помощью неметаллических катализаторов, обладающих способностью к глубокой минерализации, по-прежнему остается сложной задачей.

Ещё одними важными интермедиатами являются фотогенерированные дырки (h^+), которые образуются при фотокатализе в объеме катализатора, после чего мигрируют к поверхности и могут вступать в реакцию с органическими соединениями, приводя к их окислению. Более глубокая валентная зона (VB) часто приводит к образованию h^+ с более сильной способностью к окислению [58], которой можно управлять, регулируя молекулярную структуру используемых органических полупроводников [59, 60].

Гидроксильный радикал является наиболее реакционноспособным окислителем при очистке воды с потенциалом окисления от 2.8 В (рН 0) до 1.95 В (рН 14) [61]. Гидроксильные радикалы могут воздействовать на органические загрязнители по нескольким механизмам: образования радикальных аддуктов, отрыва водорода с образованием воды и переноса электрона. Их реакции с органическими соединениями в основном приводят к образованию углерод-центрированных радикалов (R^\bullet или $\text{R}^\bullet\text{-OH}$). С помощью O_2 эти углерод-центрированные радикалы могут быть преобразованы в органические пероксильные радикалы (ROO^\bullet) [61]. Все вторичные радикалы далее вступают в реакции, сопровождающиеся образованием более реакционноспособных соединений, таких как H_2O_2 и супероксид ($\text{O}_2^{\bullet-}$), что приводит к уничтожению или инактивации биологических загрязнителей высокого риска в сточных водах. Поскольку гидроксильные радикалы имеют очень короткое время жизни, они образуются только *in situ* различными методами, включая комбинацию окислителей (H_2O_2 , O_3 и т.д.), облучения (ультрафиолетом) и катализаторов (например, Fe^{2+}) [8, 61].

Некоторые исследования показали, что OH^\bullet играет важную роль в инактивации спор *E. coli* и *Bacillus subtilis*. Было обнаружено, что OH^\bullet , полученные в процессе фотокаталитической дезинфекции, обеспечивают подавление реактивации бактерий группы кишечной палочки после воздействия ультрафиолета. Однако другие исследования показали, что OH^\bullet не эффективны против *Giardia muris* [61, 62].

Персульфат ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) сам по себе является сильным окислителем со стандартным потенциалом окисления (E°) 2.01 В. После активации теплом, ультрафиолетовым облучением, переходными металлами или повышенным рН, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ может образовывать более активные сульфатные радикалы ($\text{SO}_4^{\bullet-}$, $E^\circ = 2.6$ В) [61].

Для исследования полноты деградации органических загрязнителей используется измерение общего содержания общего органического углерода (ТОС) в растворе. Общим методом является каталитическое окисление находящихся в воде соединений углерода при высокой температуре до образования диоксида углерода с последующим измерением его количества. В России нормативно-техническим документом постановлен следующий предел содержания ТОС: 5 мг/л для воды высшей категории, 10 мг/л для воды первой категории [63]. Для воды централизованного водоснабжения уровень не регламентируется.

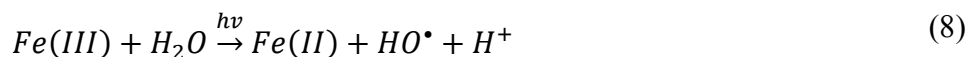
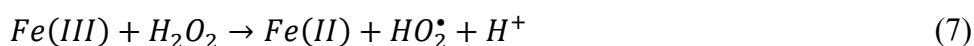
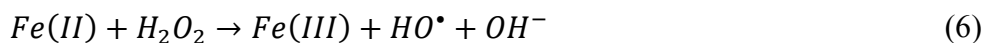
Угольная кислота H_2CO_3 является слабой и неустойчивой, сильные кислоты вытесняют карбонат-ион из солей, что приводит к быстрому разложению данной кислоты в растворе с образованием углекислого газа и воды. Поэтому по количеству образовавшегося углекислого газа можно судить об уровне общего неорганического углерода (ТИС) в пробе. Для получения полной информации о содержании углерода в воде, далее пробу окисляют дополнительными способами [64]:

- Высокотемпературным горением.
- Высокотемпературным окислением на катализаторе.
- Фотоокислением.
- Термохимическим оксидированием.
- Фотохимическим оксидированием.
- Электролитическим окислением.

Это приводит к разложению органических соединений углерода с выделением углекислого газа, который, как правило, и определяется с помощью ИК-детекторов. Таким образом, в ходе анализа устанавливаются уровни ТИС и общего углерода в пробе, а по их разнице вычисляют содержание ТОС в воде [64].

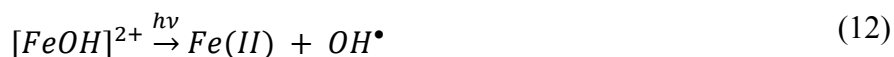
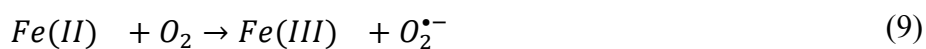
1.2.2. Генерация и использование гидроксильного радикала

Гидроксильный радикал (HO^\bullet) является самым сильным ($E^\circ = 2,80 \text{ В}$) окислителем из всех активных форм кислорода (АФК) и имеет огромное экологическое значение [65, 66], так как является одним из наиболее важных окислителей в природных водах [67] из-за высокой реакционной способности, приводящей к быстрой деградации и минерализации органических загрязнителей [68]. Более того, он играет важную роль и в перспективных технологиях очистки сточных вод, таких как процессы глубокого окисления (AOPs) [66]. Классическая реакция Фентона с первого использования [69] и до настоящего времени является наиболее простым и эффективным способом генерирования гидроксильных радикалов для окисления загрязняющих веществ [70]. Однако серьезным недостатком реакции Фентона является быстрое потребление Fe(II) (реакция 6) и его очень медленная регенерация в реакции (7) [71, 72]. Следовательно, процессы окисления на основе Фентоновского механизма требуют высокой начальной концентрации или непрерывного добавления Fe(II) [72, 73]. Этот недостаток преодолевается в фото-Фентоновском процессе, в котором реакция, подобная Фентону, сопряжена с ультрафиолетовым излучением для регенерации Fe(II) (реакция 8), тем самым используемые дозы Fe(II) сводятся к минимуму [71 – 75].



В водном растворе при $\text{pH} < 2$ и в отсутствие других лигандов ион железа(III) встречается как аквакомплекс с молекулами воды, которые являются лигандами в его первой координационной сфере - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Облучение аквакомплекса Fe(III) приводит к восстановлению Fe(III) до Fe(II) с образованием гидроксильного радикала (HO^\bullet) по реакции 8 [23, 76].

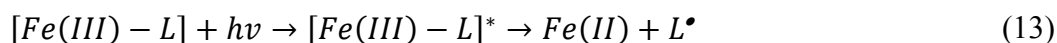
Также в реакции Фентона учитывают сравнительно медленное окисление Fe(II) растворенным кислородом (уравнение (9)), что приводит к образованию ионов Fe(III) и дополнительной генерации перекиси водорода (реакции 10-11) [3, 77].



При $\text{pH} 3$ возможна и прямая фотохимическая генерация гидроксильных радикалов по реакции (12), за счет возбуждения гидроксокомплекса железа $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, который образуется

при диссоциации аквакомплекса и является преобладающей формой трехвалентного железа в растворе при данном рН. К сожалению, дальнейшее повышение рН приводит к понижению фотогенерации Fe(II) из-за образования высших гидроксидов железа, их полимеризации и, в конечном итоге, осаждению железа [6, 7, 77].

Важно отметить, что регенерация Fe(II) в фото-Фентоновском процессе усиливается добавлением органических кислот – хелатов, таких как карбоксилаты, гидроксикарбоксилаты, аминокполикарбоксилаты и т.п. [78 – 83]. Эти лиганды координируются ионами железа и вызывают фотохимическое восстановление Fe(III) посредством реакций переноса заряда с лиганда на центральный ион металла (ПЗЛМ) (реакция 13) с образованием Fe(II) [84 – 86].



Где L – карбоксилатный лиганд, L[•] – органический радикал этого лиганда.

Присутствие хелатов увеличивает реакционную способность Fe(II) и способствует более эффективной реакции Фентона (реакция 6) с образованием HO[•], и ускорением окисления органических загрязнителей. Кроме того, хелаты повышают растворимость и стабильность трехвалентного железа в нейтральной среде и позволяют системе фото-Фентона работать в более широком диапазоне рН [78, 87, 88].

Причина значительного улучшения скорости окисления органических загрязнителей, вызванного возбуждением Fe(III)-карбоксилатных комплексов в присутствии растворенного кислорода, связана с образованием супероксид-радикала в процессах окисления Fe(II) и органических радикалов и генерации перекиси водорода по реакциям, аналогичным (10-11) [89]. Далее образовавшаяся H₂O₂ может реагировать с Fe²⁺ (реакция Фентона) с генерацией HO[•] (уравнение (6)). Основная схема фотопроцессов с участием Fe(III)-карбоксилатных комплексов представлена во Введении на **Рис. 1**.

О роли радикала CO₂^{•-} как в качестве промежуточного радикала, так и в качестве агента для образования H₂O₂ ранее сообщалось в системе Fe(III)-оксалат/УФ [90 – 93]. В целом, фотохимические реакции карбоксилатных комплексов Fe(III) являются важным источником HO[•], H₂O₂ и ионов Fe(II) как в атмосферных, так и в поверхностных водах [3, 5, 86, 90]. Если говорить об использовании фотопроцессов на основе комплексов железа для фотодеградаций загрязнителей, то использование данных процессов при очистке воды исследовалось для широкого спектра загрязнителей: производные бензола и фенола [94 – 100], хлор- и фторорганические соединения [101, 102], триазины [79, 103], нитросоединения [104] и другие. В некоторых работах [105, 106] проводились эксперименты с реальными пробами из водоёмов, без выделения конкретных загрязнителей. Для окисления мышьяка или мышьяксодержащих органических соединений комплексы железа используются редко [73], в основном, ионы железа

используется для адсорбции мышьяка [107], а для генерации HO• радикалов применяют H₂O₂ и озон [108].

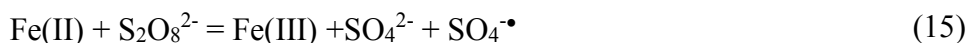
1.2.3. Генерация и использование сульфатного радикала

Сульфатный радикал (SO₄•⁻) является очень сильным окислителем (E° = 2,43 В), который может реагировать с ароматическими соединениями с селективностью несколько выше, чем гидроксильный радикал.

Преимуществом современных AOPs на основе сульфатных радикалов является то, что конечным продуктом их реакций является сульфат-ион, который практически инертен и не считается серьезным загрязнителем окружающей среды. Персульфат-ион (S₂O₈²⁻) является наиболее распространенным окислителем, используемым для образования сульфатных радикалов. S₂O₈²⁻ может действовать и как прямой окислитель, однако скорость его реакции незначительна в случае устойчивых загрязнителей [109]. Поэтому требуется активация персульфата (PS), которая обычно происходит с помощью УФ излучения, тепла, оснований, переходных металлов, ультразвука и некоторых синтетических катализаторов [110, 111]. В частности, образование сульфатных радикалов может быть индуцировано термической и фотохимической активацией в соответствии с уравнением (14) [112, 113]:



Активацию персульфата можно проводить и с помощью встречающихся в природе оксидов железа, оксидов марганца, глинистых минералов, микроэлементов, оснований, хелатов железа и органических соединений [114]. Для повышения продуктивности процесса, можно комбинировать фотохимию персульфата и карбоксилатных комплексов трехвалентного железа. Например, при реакции PS с фотогенерируемыми ионами Fe(II) происходит регенерация исходного карбоксилатного комплекса Fe(III) с дополнительным образованием окислительного сульфатного радикала, т.е. косвенная фотохимическая активация PS:



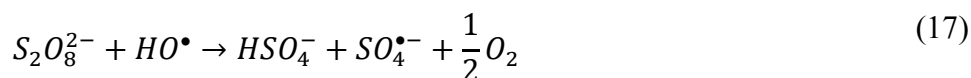
Ранее обсуждалось влияние основности на реакционную способность персульфата [115]. Использование селективных соединений с определенной реакционной способностью по отношению к сульфатному и гидроксильному радикалам показало, что окисление под действием персульфата происходило быстрее при pH 12, чем при более низком pH. Ловушка гидроксильных радикалов (трет-бутиловый спирт) и ловушка для сульфатных и гидроксильных радикалов (изопропиловый спирт) были использованы для уточнения основного

окислительного радикала при pH=12. Было обнаружено, что в персульфатных системах, активируемых основанием, им является гидроксильный радикал, появляющийся в реакции (16) [116, 117]. При pH ниже 7, $SO_4^{\bullet-}$ является доминирующим свободным радикалом, при pH 7-9 оба радикала важны, а при более высоком pH доминирующим радикалом является HO^{\bullet} [118].



Увеличение молярного отношения основания к персульфату немного увеличивало скорость образования гидроксильных радикалов по сравнению с той, которая наблюдалась при pH 12, при молярных соотношениях основание:персульфат, равных 4:1, 5:1 и 6:1 скорости образования гидроксильных радикалов существенно повышались.

Персульфат может активироваться и инициировать сульфатный радикал при высоком pH под действием гидроксильного радикала (уравнение (17)) [115, 119].



Эффективность использования сульфатного радикала для водоочистки исследовалась для следующих загрязнителей: летучие органические соединения [120, 121], эндокринные деструкторы [122], фармацевтические препараты и их метаболиты [123, 124], цианотоксины [125, 126], перфтороктановая кислота [127] и другие. Применение данных радикалов исследовалось и для: разложения активного ила [128], дезинфекции [129], обеззараживания воды бассейнов [130]. В некоторых работах [131, 132] отбирались пробы со свалок и проводилась их обработка без выделения и анализа конкретных загрязнителей. Существует работа по термическому окислению *p*-арсаниловой кислоты (*p*-ASA) с использованием Fe(II)/пероксидисульфата [133], однако в данной работе не удалось полностью окислить *p*-ASA (начальная концентрация: 2×10^{-5} М) – осталось примерно 15%, – при этом наблюдалось накопление ряда органических продуктов. Их полная идентификация не была произведена, так что токсичность облученной смеси осталось неизвестна. В статье [134] исследовалось комплексное воздействие УФ облучения (254 нм) и PS на фотодegradацию *p*-ASA (начальная концентрация: 8×10^{-5} М), авторам удалось добиться практически полного (90-95%) перехода органических продуктов в As(V), однако не было произведено оценки эффективности процесса, так же, как и идентификации интермедиатов.

Как и в случае использования гидроксильного радикала, экологические работы по использованию сульфатного радикала страдают от отсутствия детектирования короткоживущих интермедиатов, оценок квантовых выходов и эффективности фотопроцессов, более того, зачастую, детальные механизмы фотодegradации целевых соединений отсутствуют.

1.2.4. Определение квантовых выходов и констант скоростей реакций OH^\bullet радикала

Количественной характеристикой фотохимической реакции служит квантовый выход (φ), который представляет собой отношение числа прореагировавших или образовавшихся молекул (n_r) к числу поглощенных квантов (n_f) [135]:

$$\varphi = \frac{n_r}{n_f}$$

Значение квантового выхода процесса является необходимой для установления величиной: наряду с кинетическими данными, она позволяет определить, является ли изучаемая реакция простой или цепной и каковы механизм и эффективность протекающих процессов.

Однако имеется очень мало информации об абсолютной эффективности образования OH^\bullet радикала при возбуждении Fe(III)-карбоксилатов. Большинство исследований ограничены измерением концентрации OH^\bullet радикала или кажущейся константы скорости разложения целевых соединений при возбуждении фотосистем на основе комплексов Fe(III) с карбоновыми кислотами. Эти параметры сильно зависят от условий эксперимента и не могут быть сопоставлены напрямую, что не позволяет оценить окислительный потенциал Fe(III)-карбоксилатов и возможность их реального применения в AOPs на основе OH^\bullet радикала. Лишь в паре исследований сообщается о квантовом выходе образования OH^\bullet радикала (φ_{OH}), он оценивается в 2-4% для комплексов Fe(III)-пируват и Fe(III)-EDDS [136, 137]. Однако в обеих работах полученные значения φ_{OH} не были подтверждены сравнением со значениями для известного стандарта. В работе [136] предполагалось, что превращение бензола (используемой селективной ловушке OH^\bullet радикала) в фенол составляет 100%, что не соответствует действительности [138]. Использование эталонной системы также позволяет избежать трудоемкой процедуры калибровки интенсивности источника возбуждения.

УФ-фотолиз комплекса $[\text{FeOH}]^{2+}$ в кислой среде приводит к образованию гидроксильных радикалов (уравнение (12)) с относительно высоким и хорошо документированным квантовым выходом.

В **таблице 1** представлены литературные данные о квантовом выходе образования OH^\bullet радикала (φ_{OH}), образующегося при стационарном фотолизе комплекса $[\text{FeOH}]^{2+}$ при УФ-облучении. Поскольку концентрация радикала OH^\bullet при стационарном фотолизе чрезвычайно низка из-за высокой реакционной способности этой частицы, расчет его квантового выхода основан главным образом на анализе конечных фотопродуктов. Были применены два основных метода, основанные на определении либо концентрации Fe(II) методом оптической

спектроскопии (ОС) с о-фенантролином, либо концентрации специфической ловушки $\cdot\text{OH}$ радикала методом ВЭЖХ.

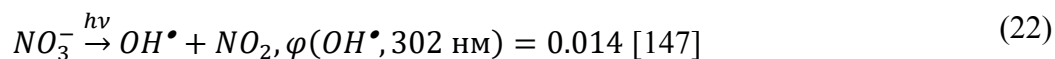
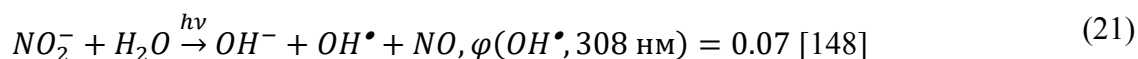
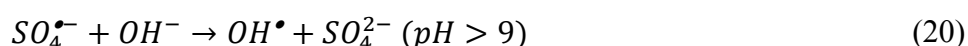
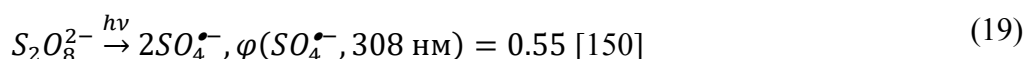
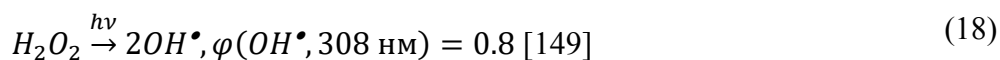
Таблица 1. Литературные данные о фОН при УФ-фотолизе комплекса $[\text{FeOH}]^{2+}$

$\lambda_{\text{возб}}/\text{нм}$	$10^2 \times \phi_{\text{ОН}}$	pH	$[\text{Fe(III)}], \text{мМ}$	Ловушка	Продукт	Ссылка
ВЭЖХ						
310	19.5 ± 3.3	2, 3	0.1	2-пропанол	ацетон	[139]
360	7.3 ± 1.0					
310	12	1–1.7	10	DMSO	DMSO	[140]
360	7.5					
313	17.0 ± 1.0	3.4	0.3	4-додецилбензолсульфонат	DBS	[141]
365	8.0 ± 2.0			(DBS)		
Оптическая спектроскопия						
313	19.0 ± 5.0	1.2– 1.6	0.064–0.64	Акриламид	Fe(II)	[142]
313	16	1.5	0.09	Акрилонитрил	-//-	[143]
313	16.0 ± 2.0	1.5	2.2	Метакриламид	-//-	[144]
313	14	2	2.1	2-пропанол	-//-	[145]
365	6.7	2	10	Бензойная кислота	-//-	[76]
313	14.0 ± 4.0	4	0.01	t-бутанол	-//-	[77]
360	1.7 ± 0.3					

Оба подхода дают сходные результаты (**таблица 1**), хотя значения, полученные методом ВЭЖХ, несколько выше, чем значения, полученные методом ОС. Это можно объяснить тем фактом, что выход Fe(II) зависит не только от первичной реакции (12): как промежуточные короткоживущие соединения, так и первичные фотопродукты могут вступать в реакцию с соединениями Fe(II)/Fe(III), что приводит к разнице между первичным выходом радикала $\cdot\text{OH}$ и наблюдаемым выходом ионов Fe(II). Это требует разработки сложных кинетических схем для корректного пересчета квантового выхода радикала $\cdot\text{OH}$ из наблюдаемого квантового выхода Fe(II) [76, 77, 142 – 145]. Методика ВЭЖХ, основанная на измерении исчезновения ловушки радикала [20, 146] или генерации селективного фотопродукта [139], должна давать более надежные результаты, особенно в условиях, когда весь гидроксильный радикал реагирует с ловушкой. Таким образом, хотя ОС с о-фенантролином является быстрым и простым методом, для точного определения квантового выхода $\cdot\text{OH}$ радикала при фотолизе комплексов Fe(III) лучше использовать более трудоемкий и дорогостоящий метод ВЭЖХ.

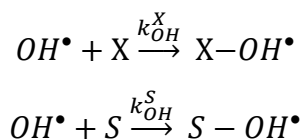
Следует также отметить, что первичный квантовый выход образования $\cdot\text{OH}$ радикала на 308 нм ($\phi_{\text{OH}} = 0,2$) был измерен методом лазерного импульсного фотолиза с использованием нитробензола в качестве селективной ловушки радикала [147]. Это значение хорошо согласуется с результатами стационарных измерений методом ВЭЖХ (таблица 1), поэтому в дальнейшем оно использовалось во всех фотохимических экспериментах, представленных в диссертации. Для возбуждения на длине волны 365 нм было использовано среднее значение $\phi_{\text{OH}} = 0,074$.

К сожалению, фотолиз комплекса $[\text{FeOH}]^{2+}$ нельзя использовать для генерации гидроксильных радикалов при pH выше 4, в связи с переходом его в менее активные гидролизованные формы трехвалентного железа. Стоит отметить, что в литературе было предложено всего несколько систем для фотохимической генерации радикалов $\cdot\text{OH}$ в нейтральных и слабощелочных гомогенных растворах под действием УФ-излучения: нитрит/нитрат-ионы [147, 148], пероксид водорода [149] и персульфат-ион [118].



Однако все эти системы имеют ряд существенных ограничений: перекись водорода, персульфат-ион и нитрат-ион практически не поглощают в УФ-области и для возбуждения в УФ-диапазоне требуются очень высокие концентрации этих соединений (≥ 10 mM при длине оптического пути 1 см). Кроме того, персульфатная система эффективно генерирует $\cdot\text{OH}$ радикал только в щелочной среде при $pH > 9$ [151]. В нитратной системе, в дополнение к гидроксильному радикалу, образуются другие активные соединения, такие как атом кислорода ($\text{O}(\text{}^3\text{P})$) и пероксинитрит (ONOO^-) [147]. Нитритная система может использоваться для генерации гидроксильных радикалов в УФ-диапазоне, но для этого также требуются высокие концентрации нитрит-иона (≥ 5 mM при длине оптического пути 1 см). Хорошие квантовые выходы $\cdot\text{OH}$ радикала могут быть получены только при использовании систем пероксид водорода/персульфат-ион ($pH > 9$) [149, 150], в то время как для нитратных/нитритных систем значения ϕ_{OH} довольно малы [148]. В этом отношении комплексы оксалата железа могут являться хорошей заменой вышеупомянутым традиционным фотосистемам, поскольку обладают интенсивным поглощением в УФ-диапазоне, подходят для использования в концентрациях $\leq 0,1$ mM в околонеutralных растворах и, как будет показано в диссертации, демонстрируют высокие значения ϕ_{OH} , слабо зависящие от начальных условий эксперимента.

Величины констант скорости реакции позволяют сравнивать скорости протекания разных процессов, что позволяет выбрать наиболее вероятные в данных условиях. Обычно неизвестную константу скорости реакции гидроксильных радикалов (k_{OH}^X) определяют конкурентным методом с использованием вещества (S) с известным значением k_{OH} в качестве стандарта [22 – 25]:



Основным преимуществом вышеуказанного подхода является возможность использования стационарных (фото) химических методов получения радикала $\bullet OH$ и широко распространенных и удобных методов оптической спектроскопии или ВЭЖХ для расчета значения k_{OH}^X . Однако этот подход имеет ряд серьезных недостатков, а именно:

- 1) Это относительный метод, дающий в результате соотношение k_{OH}^X / k_{OH}^S , поэтому необходимо использовать стандарт с очень точно определенным значением k_{OH}^S .
- 2) Если для генерации радикала $\bullet OH$ используется фотохимическое возбуждение, то ни X, ни S не должны демонстрировать детектируемого поглощения и/или собственной фотохимической активности под воздействием возбуждающего света.
- 3) Если происходят реакции между вторичными органическими радикалами и исходными соединениями X и S, определение k_{OH}^X с использованием этого метода даст неверный результат.

Менее популярный, но более надежный подход основан на использовании метода с временным разрешением (лазерный импульсный фотолиз (LFP) или импульсный радиолиз (PR)), который позволяет напрямую оптически регистрировать реакцию радикала $\bullet OH$ с целевым соединением [26 – 29] при образовании поглощающего аддукта. Главное преимущество этого подхода в том, что это абсолютный метод, который позволяет напрямую вычислять значения k_{OH}^X .

Однако у него также есть некоторые недостатки, заключающиеся в следующем:

- 1) Как методы LFP, так и PR являются менее распространенными и более сложными методами по сравнению с традиционным и простым методом ВЭЖХ.
- 2) В методе LFP необходима фотохимическая система с высоким квантовым выходом генерации гидроксильных радикалов, а X не должен поглощать и/или иметь собственной фотохимической активности при возбуждающем свете.
- 3) Если аддукт $\bullet OH$ с молекулой X проявляет низкое поглощение в диапазоне регистрации установки LFP или PR или его поглощение обусловлено интенсивным поглощением исходных соединений, расчет k_{OH}^X будет очень сложным или даже невозможным.

Последние два недостатка можно было бы преодолеть подбором ловушки, которая не поглощает на длине волны возбуждения, эффективно реагирует с гидроксильным радикалом и образует промежуточное соединение с хорошим поглощением в удобном оптическом диапазоне [74].

1.3. Модельные загрязнители

1.3.1. Фотодеградация мышьяксодержащих органических соединений

Наибольшее внимания предыдущих исследователей удостоились три часто используемых представителя класса мышьяксодержащих органических соединений: пара-арсаниловая кислота (p-ASA), роксарсон (ROX) и нитарсон (NIT) [108, 153 – 155]. Авторами, в основном, исследовалась зависимость скорости фотодеградации данных веществ и состав конечных фотопродуктов от pH среды, а также от наличия различных добавок.

В статье [108] исследовалось воздействие УФ-облучения (254 нм) без и с добавлением H_2O_2 на окисление ROX и NIT. Авторами приводятся сведения о содержании ROX в птичьем помёте на уровне 14 - 54 мг/кг, в сточных водах концентрации для общего мышьяка и ROX составляли 40 и 1.07 мкг/л, соответственно. Была получена зависимость интенсивности поглощения данных веществ от pH и длины волны и определены спектры поглощения разных форм соединений. Для ROX квантовый выход показал минимальное значение при pH 6-8, для NIT квантовый выход монотонно уменьшался с увеличением pH. Полученный авторами (в зависимости от pH) квантовый выход, составил $2.3-8.4 \times 10^{-3}$ для ROX и $1.3-2.7 \times 10^{-3}$ для NIT, соответственно. Авторами была построена зависимость трансформации ROX и NIT при различных дозах H_2O_2 от поглощенной дозы света. Было замечено, что более высокие дозы H_2O_2 приводили к более быстрой трансформации органических соединений мышьяка из-за образования большего количества гидроксильных радикалов за счёт катализируемого светом разложения H_2O_2 . Авторами было отмечено, что константы скорости фотолиза демонстрировали линейную зависимость от начальной концентрации H_2O_2 . Из этого был сделан вывод, что выход гидроксильного радикала в процессе УФ возбуждения H_2O_2 является движущей силой ускоренной фототрансформации данных органических соединений мышьяка. Кроме того, была исследована зависимость скорости фотолиза ROX от концентрации нитратов

(не влияет), а также бикарбоната и растворенного органического вещества (приводит к уменьшению скорости фотолитического разложения за счет конкурентной реакции с $\bullet\text{OH}$ радикалами).

В статье [153] исследовали удаление мышьяка и деградацию *p*-ASA образующимися (оксигидро)оксидами железа в системе Fe(II)/пероксидисульфат (PDS). Результаты показали, что при низком pH *p*-ASA разлагается очень быстро: при использовании концентрации 5 мкМ, удаётся достичь более 99% деградации в течение 10 мин при оптимальной дозировке Fe(II) (100 мкМ) и PDS (150 мкМ) при pH 3, – в то время как менее 66% мышьяка удалялось при pH 3-5. Более высокий уровень pH (3-7) препятствует деградации *p*-ASA, но способствует удалению мышьяка. При pH 6-7 было удалено более 98,5% от общего количества мышьяка, в то время как эффективность деградации *p*-ASA была ниже: 52,4%. Анализы инфракрасной спектроскопией с преобразованием Фурье (FTIR) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (XPS) показали, что как продукты As(V), так и остатки *p*-ASA были связаны с (оксигидро)оксидами железа посредством гидроксильных групп. Катионы (например, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) и анионы (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) не оказывали существенного влияния на удаление мышьяка, в то время как SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} и гуминовые кислоты ингибировали удаление мышьяка, главным образом, влияя на дзета-потенциал частиц железа и, как следствие, их сорбционную способность.

Также показано, что увеличение дозы PDS с 0 мкМ до 150 мкМ при фиксированной дозировке Fe(II) в 100 мкМ повышало эффективность разложения *p*-ASA в течение 10 мин с 0,7% до 100%. При фиксированной дозировке PDS, равной 100 мкМ, эффективность деградации *p*-ASA за 10 мин сначала увеличилась с 8,8% до 98,2% по мере увеличения концентрации Fe(II) с 0 мкМ до 75 мкМ, а затем постепенно снижалась при дальнейшем увеличении дозы Fe(II). Таким образом, авторы утверждают, что при молярном соотношении Fe(II)/PDS равном 1:1,5 при pH 3 в течение 10 минут достигается эффективное, быстрое и почти полное удаление 5 мкМ *p*-ASA. При этом эффективность процесса значительно (со 100% до ~5% деградации исходного соединения) снижается с увеличением pH с 3 до 7, что было связано с интенсивным осаждением железа в условиях более высокого pH и самодиссоциацией PDS нерадикальными путями. Также в случаях, когда pH превышал 7, одна из возможных активных окислительных форм в системе Fe(II)/PDS (Fe(IV)), быстро разлагалась или гидролизовалась, что делало ее неспособной окислять *p*-ASA. В работе было исследовано накопление продуктов наряду с разложением *p*-ASA, показано, что концентрация *p*-аминофенола (*p*-AP) и As(III) сначала увеличивалась, а затем уменьшалась, за чем следовало увеличение NH_4^+ , *p*-бензохинона (*p*-BQ) и As(V), указывая на то, что *p*-ASA сначала распадается на *p*-AP и As(III), которые позднее окисляются до *p*-BQ и As(V), с последующим разложением на CO_2 и H_2O (Рис. 2), что приводит к снижению ТОС на 19,4% по истечении 60 мин реакции.

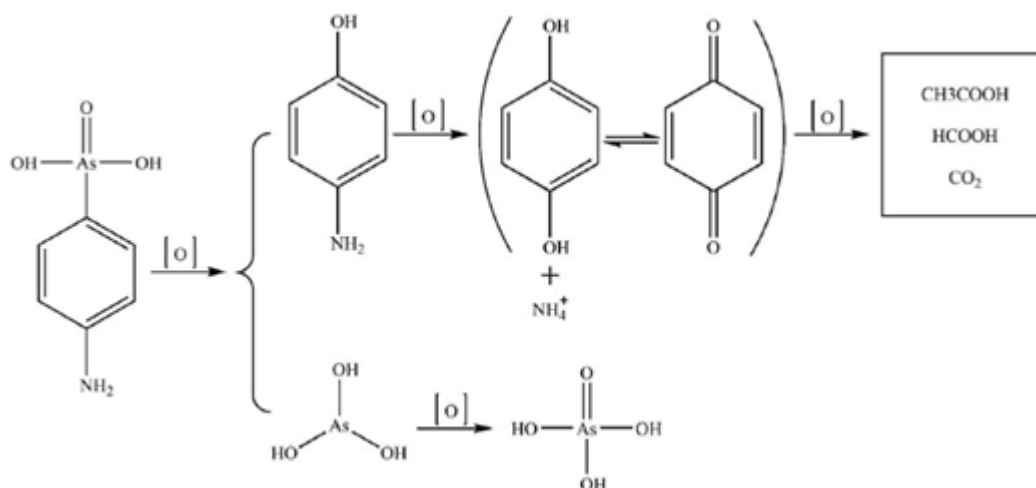


Рис. 2. Предполагаемый механизм разложения p-ASA, предложенный в статье [153].

NH_4^+ был относительно стабилен в растворе, а общее содержание азота в p-AP, p-ASA и NH_4^+ было в основном неизменно, что указывало на то, что NH_4^+ является конечной формой азота. As(III) был обнаружен в начале фотолиза, а затем исчезал, As(V) же существовал на протяжении всего эксперимента, и постепенно его концентрация увеличивалась, сопровождаясь деградацией p-ASA и уменьшением содержания As(III). Измерение общего мышьяка показывает, что никаких других форм мышьяка во время деградации p-ASA не было, что позволило авторам предположить, что p-ASA окисляется с отщеплением группы $-\text{AsO}(\text{OH})_2$ от ароматического кольца в форме As(III), затем As(III) быстро окислялся до As(V).

В работе [154] показано, что при использовании легированного TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-Ni}$), при облучении видимым светом, удаётся разложить 76% p-ASA за 180 мин, при использовании нелегированного TiO_2 результат был ниже: 60%. Разложение 10 мг/л p-ASA изучали в диапазоне pH 3,0–9,0 с использованием $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 1,0 (загрузка катализатора 1 г/л) в качестве фотокатализатора при облучении видимым светом. Было замечено, что процент разложения увеличивается с повышением pH до 5, а затем слегка падает. Это объясняется тем, что p-ASA существует в виде катиона при pH ниже $\text{pK}_{a1}=2.7$, является нейтральной молекулой между pK_{a1} и $\text{pK}_{a2}=4$ и анионом при превышении данного значения pH, соответственно, сильно адсорбируется на поверхности катализатора в кислых условиях ($4,0 \leq \text{pH} \leq 6,54$) из-за электростатического притяжения отрицательного заряда, связанного с p-ASA, и положительного заряда, связанного с $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 1,0. При $\text{pH} \geq 6,54$ p-ASA и $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 1,0 оба обладают отрицательно заряженными поверхностями, которые создают электростатическое отталкивание и снижают уровень адсорбции.

Фотолиз и исследования термической стабильности были проведены в качестве контрольного теста для оценки вклада светового облучения и/или адсорбции в разложение *p*-ASA. Эксперименты по фотолизу в течение 180 мин без катализатора привели к незначительному расходу *p*-ASA с удалением менее 1%. С другой стороны, эксперименты по адсорбции (в отсутствие облучения) на катализаторе $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 1,0 продемонстрировали более высокую адсорбционную способность *p*-ASA на поверхности катализатора, позволяющую удалить 45,6% загрязнителя. При оптимальных условиях процент минерализации раствора *p*-ASA при видимом облучении составлял 37% при использовании TiO_2 , в то время как при использовании образца $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 1,0 было достигнуто снижение содержания ТОС на 51%.

В работе [155] исследовалась фотодеградация *p*-ASA при ультрафиолетовом (254 нм) облучении в присутствии персульфата (PS) при pH=6. Авторами показано, что добавление 5 мМ PS вызывает заметное ускорение деградации *p*-ASA, так что для достижения полного удаления 8 мкМ загрязнителя потребовалось всего ~7 мин облучения. Кроме того, эффективность фотоокисления повышалась с увеличением дозы PS. Контрольные эксперименты не показали явного изменения концентрации *p*-ASA в отсутствие облучения, как с PS, так и без него, что свидетельствовало об отсутствии термического разложения *p*-ASA под действием PS. Также в работе было получено резкое снижение полного органического углерода (ТОС) в системе UV/PS: достигалось ~90% удаление ТОС из раствора после 180-минутного облучения. Стоит отметить, что только 23% ТОС удалялось при прямом фотолизе *p*-ASA (<45 мин облучения) и с относительно низкой скоростью, основное удаление ТОС достигалось при продолжительном УФ-облучении, причём скорость процесса значительно возрастала после 45 мин фотолиза. Этот факт указывал на то, что падение ТОС в основном было связано с окислением вторичных продуктов фотолиза кислоты.

Для более глубокого понимания эффективности $\text{SO}_4^{\cdot-}$ в процессе окисления *p*-ASA, в качестве ловушки радикалов использовали этанол (EtOH). Начальная скорость реакции снизилась с 1,14 М/мин до 0,49 М/мин в присутствии 40 мМ EtOH в растворе, что наглядно подтверждало важность сульфатного радикала для протекания процесса фотодеградации. Более того, присутствие EtOH приводило к тому, что система UV/PS демонстрировала эффективность ниже, чем в экспериментах с использованием только УФ-облучения. Данный факт был вполне ожидаем, если принять во внимание конкуренцию PS с *p*-ASA за кванты света. Анализ фотопродуктов выявил образование нескольких ароматических соединений: гидроксibenзальдегида, нитробензола, бензолдиолсульфата, *o*-ASA (продукт перегруппировки фото-Фриса) и бифениларсиновой кислоты. Это позволило авторам предположить механизм фотолиза, основанный на разрыве связи As-C, который приводит к образованию неорганических соединений мышьяка и различных органических продуктов.

Таким образом, в существующих работах механизмы и активные интермедиаты в фотодегradации органических соединений мышьяка постулированы исключительно на данных стационарных экспериментов, посвященных измерению скорости фотолиза и определению природы фотопродуктов при варьировании pH, содержания кислорода и в присутствии разных химических ловушек. Отсутствуют данные об идентификации короткоживущих интермедиатов с помощью времязрешенных методов, информация об абсолютной эффективности фотолиза (квантовых выходов) целевых соединений в разных условиях.

1.3.2. Фотодегradация органических гербицидов

Многие гербициды под воздействием УФ облучения (Таблица 2) демонстрируют неустойчивость и малое время жизни в природных водах (дни-недели), трансформируясь в органические продукты с неизвестной токсичностью, что говорит о важности фотохимических реакций. Существующие исследования показывают, что наличие гуминовых веществ ускоряет фотодегradацию гербицидов 3-АТ, атразина и МСРА [156, 157, 158]. Также известно, что облучение карбоксилатных комплексов железа (с щавелевой, лимонной, муравьиной кислотами и т.п.) приводит к окислению и гидроксигированию 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты (2,4-D, близкий аналог гербицида триклопир) что, как предполагается, связано с генерацией АФК при фотолизе этих комплексов [159, 160].

Таблица 2. Стабильность некоторых гербицидов под действием солнечного УФ света

Соединение	Устойчивость к солнечному свету	Прямой фотолиз	Диоксид титана	Гуминовые в-ва	Системы на основе Fe(III)/Fe(II) (Fe(III)-карбоксилаты, Fe ²⁺ , [FeOH] ²⁺)
Дикамба	Неустойчив	[161]	[162]	-	[163]
Триклопир	Неустойчив	[164, 166]	[164, 166, 167]	-	-
Атразин	Неустойчив	[103, 168]	[169 – 171]	[157, 172]	[163, 173]
Метсульфурон-	Устойчив	[27]	[174]	-	[175]

метил					
3-АТ	Устойчив	-	[74]	[156]	[176]
Метолахло р	Неустойчив	[177, 178]	[179 – 181]	-	[182]
МСРА	Неустойчив	[183 – 185]	[186 – 188]	[158]	[189]

В литературе представлены исследования по прямому фотолизу, фотокатализу с использованием полупроводниковых материалов (как правило, диоксида титана) и гомогенному (фото)катализу с использованием комплексов трехвалентного железа (**Таблица 3**). Особое внимание уделяется гетерогенному фотокатализу с использованием окисления на диоксиде титана. В зависимости от условий эксперимента механизм окисления включает прямую атаку гербицида фотогенерируемой "дыркой", либо гидроксильным радикалом, образующимся во вторичных реакциях. В результате образуются продукты гидроксирования целевого соединения, при продолжительном облучении возможна и полная минерализация изучаемого гербицида.

Таблица 3. Информация о фотодеградационных продуктах и степени минерализации целевых гербицидов при использовании подходов, указанных в **Таблице 2**

Соединение	Основные фотопродукты и интермедиаты, степень деградации и минерализации, квантовые выходы фотодегградации
Дикамба	Прямой фотолиз гербицида эффективен только при УФ облучении < 300 нм (квантовый выход 0.021 при возбуждении на 275 нм) и приводит к продуктам замены атома хлора в кольце на ОН группу и циклозамыкания карбоксильной и метокси групп [161]. Окисление в процессе фото-Фентона (Fe(III)/H ₂ O ₂ /UV) приводит к практически полной минерализации гербицида [163]. Окисление на диоксиде титана приводит к полной деградации гербицида, однако данные о степени минерализации и конечных продуктах отсутствуют [162].
Триклопир	Прямой фотолиз гербицида идет под действием УФ и симулированного солнечного света с образованием неидентифицированных продуктов [164, 166]. Окисление на диоксиде титана ведет к продуктам замены хлора на ОН в кольце и разрушения боковой цепи, с полной деградацией и частичной минерализацией гербицида при продолжительном облучении [164-167].
Атразин	Прямой фотолиз гербицида эффективен только при УФ облучении < 290 нм и

	<p>приводит к продуктам окисления боковой цепи и замены атома хлора на ОН группу [103, 168]. Взаимодействие с гидроксильным радикалом, генерируемым при фотолизе гидроксокомплекса $[\text{FeOH}]^{2+}$ приводит к продуктам окисления боковой цепи [173]. Так же показан положительный эффект присутствия гуминовых веществ и ионов железа на скорость фотодегградации гербицида, связанный с возможной генерацией АСК [157, 172]. Фотоокисление гербицида на диоксиде титана приводит к его полному исчезновению с образованием ряда промежуточных продуктов окисления боковой цепи и гидроксирования, однако степень минерализации невысока (10%) в связи с образованием стабильного фотопродукта - циануровой кислоты [169-171]. Окисление в процессе фото-Фентона ($\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) приводит к полному исчезновению гербицида и его частичной минерализации [163]</p>
Метсульфурон-метил	<p>Прямой фотолиз гербицида эффективен только при УФ облучении короче 290 нм (квантовые выходы равны 0.03 и 0.012 при возбуждении на 254 и 280 нм) и связан с разрывом С-S связи и образованием соответствующих продуктов [27]. Окисление гидроксильным радикалом, генерируемым при фотолизе гидроксокомплекса $[\text{FeOH}]^{2+}$ приводит к образованию продуктов деметилирования, гидроксирования и разрыва триазинового кольца гербицида [175]. Аналогичные продукты были получены при фотоокислении пестицида на диоксиде титана, причем при продолжительном облучении удается достичь 80% минерализации гербицида [174].</p>
Амитрол	<p>Соединение устойчиво к прямому фотолизу. Окисление на диоксиде титана приводит только к частичной минерализации и дегградации гербицида, в связи с отравлением поверхности фотокатализатора [74]. Показан положительный эффект присутствия гуминовых веществ на скорость фотодегградации гербицида, без деталей о механизме такого воздействия [156]. Окисление гидроксильным радикалом, генерируемым при фотолизе гидроксокомплекса $[\text{FeOH}]^{2+}$ приводит к образованию 5-гидроксиамитрола и уразола и полной минерализации гербицида при продолжительном облучении [176]</p>
Метолахлор	<p>Прямой фотолиз гербицида под действием УФ излучения приводит к появлению продуктов дехлорирования, гидроксирования и циклизации, некоторые из которых демонстрируют токсичность выше, чем у исходного соединения [177, 178]. Квантовые выходы и интермедиаты прямого фотолиза не определялись. Окисление на диоксиде титана ведет к продуктам гидроксирования по бензольному кольцу, замены хлора на ОН в боковой</p>

	<p>цепи и отщепления боковой цепи [179, 180]. Полного исчезновения и минерализации гербицида в фотокаталитической системе удается достичь только в присутствии дополнительного окислителя (озона) [181]. Основным окислительным агентом считается ОН радикал. Окисление в процессе фото-Фентона (Fe(III)/H₂O₂/UV) приводит к полному исчезновению и минерализации гербицида с образованием в качестве промежуточных соединений продуктов гидроксирования по бензольному кольцу и отщепления боковой цепи [182].</p>
МСРА	<p>Прямой фотолиз гербицида под действием УФ излучения приводит к появлению продуктов гидроксирования и отщепления боковой цепи, механизм фотопроцессов точно не установлен [183]. Квантовый выход прямого фотолиза при возбуждении на 254 и 280 нм зависит от рН и достигает для анионной формы гербицида величины 0.15 и 0.59, соответственно [184, 185]. Показан положительный эффект присутствия гуминовых веществ на скорость фотодеградаци гербицида, без деталей о механизме такого воздействия [158]. Окисление на диоксиде титана приводит к полной деградации и минерализации гербицида, с образованием продуктов гидроксирования по кольцу и окисления боковой цепи в качестве промежуточных соединений [186-188]. Окисление в процессе фото-электроФентона (Fe(II)/H₂O₂/UV) приводит к полному исчезновению и частичной минерализации гербицида с образованием в качестве промежуточных соединений продуктов гидроксирования по бензольному кольцу, отщепления боковой цепи и раскрытия ароматического цикла [189].</p>

1.4. Заключение

Стремление к разработке экологичных, дешёвых и удобных методов борьбы с различными органическими экотоксикантами стимулирует разработку методов очистки сточных и питьевых вод, включающих применение AOPs с использованием солнечного и искусственного света. Впервые AOPs были представлены в работе [190] как процессы, включающие образование гидроксильных радикалов в количествах, достаточных для очистки воды от загрязнителей. Позднее, определение было расширено, появилось разделение на фотолитические и нефотолитические методы, началось применение различных сильных окислителей, таких как перекись водорода (H₂O₂) или озон (O₃), катализаторов (ионы железа,

оксиды металлов и т.д.) и внешнего воздействия (ультрафиолетовый свет, солнечный свет, ультразвук) отдельно или в комбинации при различных условиях (температура, давление, рН и др.). К сожалению, до сих пор в научной литературе не хватает данных об эффективности генерации активных радикалов и степени минерализации загрязнителей в гомогенных фотосистемах, основанных на карбоксилатных комплексах железа. Остается актуальной и задача модифицирования эффективности этих систем с помощью дополнительных окислительных добавок (персульфат ионы, перекись водорода и т.д.) для достижения глубоких степеней минерализации образцов. Для решения указанных задач требуется использование комбинации времяразрешенных методов для регистрации короткоживущих интермедиатов в сочетании с аналитическими методиками (ВЭЖХ, масс-спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, измерение общего органического углерода) для определения органических продуктов деградации и степени минерализации целевого загрязнителя.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реактивы, методики приготовления и контроля состава образцов

Атразин (ATR, Fluka, 98,8%), 2,4-дихлорфеноксибутановая кислота (2,4-DB, Fluka, 99,9%), Дикамба (DIC, Fluka, 99,9%), 2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота (2,4,5-T, Sigma-Aldrich, >97%), Триклопир (TRI, Sigma-Aldrich, аналитический стандарт PESTANAL), гидрат перхлората железа(III) (Aldrich, Германия), моногидрат лимонной кислоты (Merck, марка ACS), гликолевая кислота (99%, Aldrich), п-арсаниловая кислота (p-ASA, 98%, Aladdin Industrial Corporation, Шанхай, Китай), персульфат калия (х.ч., Fluka, St. Louis, USA) и оксалат калия (химически чистый, Rechem, Россия) были использованы без дополнительной очистки. Для экспериментов по ВЭЖХ использовали ацетонитрил (класс ВЭЖХ, Кριοхром, Россия), бензол (химически чистый, Россия) и этанол (химически чистый, Россия). pH растворов доводили до нужного значения разбавленными растворами химически чистых хлорной кислоты и гидроксида натрия. Деионизированная вода (18,2 Мом/см) была получена с помощью системы очистки воды "Ultra Clear" (SG water, Varsbuttel, Германия) и использовалась для подготовки всех экспериментальных образцов.

В экспериментах с гербицидами гидроксиокомплекс $[\text{FeOH}]^{2+}$ (общая концентрация Fe(III) 200 мкМ) получали разбавлением исходного раствора 12 мМ перхлората Fe(III) при pH ~2.7; конечный pH всегда был около 3, при этом данный комплекс был единственной фотоактивной формой на 308 и 365 нм, а также основной фотоактивной формой на 282 и 254 нм. Раствор оксалата Fe(III) готовили путем смешивания исходных растворов 12 мМ перхлората Fe(III) и 4 мМ оксалата калия с типичной конечной концентрацией 0.1 мМ Fe(III) и 1 мМ оксалата, соответственно. pH приготовленного раствора находился в диапазоне 3.0–6.5. Концентрация каждого реагента была выбрана таким образом, чтобы поддерживать $[\text{Fe}(\text{Ox})_3]^{3-}$ в качестве доминирующей формы Fe(III) при всех изученных значениях pH (согласно расчетам с использованием программы Visual MINTEQ 3.0, <https://vminteq.lwr.kth.se/>). Концентрация гербицидов в растворе составляла 100 мкМ (за исключением атразина, концентрация которого составляла 60 мкМ из-за его более низкой растворимости в воде). Для p-ASA начальное значение pH растворов было 3 и 5.5-6.5, что соответствует почти 100% нейтральной и моноанионной формы кислоты (значение pK_a: 2.00, 4.02, и 8.92 [191]).

Растворы цитрата Fe(III) готовили путем смешивания исходных растворов 12 мМ перхлората Fe(III) при pH 2,5 и 4 мМ цитратной кислоты с типичной конечной концентрацией 0,1–0,5 мМ Fe(III) и 1 мМ лимонной кислоты (H₃Cit) при pH 2 и 5, соответственно. Значение pH было выбрано таким образом, чтобы в растворе доминировала одна из форм цитратного комплекса Fe(III) (**Рис. 5**, вставка) [192]. В экспериментах по фотодеградации гербицида триклопир при pH 5 в присутствии комплекса [Fe(OH)Cit]⁻, конечные концентрации ионов железа и лигандов были 5×10⁻⁵ и 10⁻⁴ М, соответственно.

Комплекс Fe(III) с гликолевой кислотой (H₂Glyc) получали смешиванием того же исходного раствора перхлората Fe(III) с 2 мМ гликолевой кислоты с конечной концентрацией 0,1–0,5 мМ Fe(III) и 1 мМ кислоты при pH 3. В этих условиях в растворе преимущественно образуется комплекс [Fe(Glyc)]⁺ [193].

pH контролировали с помощью ионметра Анион-4100 (Инфраспек-Аналит, Россия) или pH-метром Эксперт-pH («Эконикс-Эксперт») с комбинированным электродом ЭСК-10614 (Измерительное оборудование, Россия). Оптические спектры регистрировали с помощью спектрофотометра Agilent 8453 (Agilent Technologies, США).

2.2. Стационарные методы исследования

Эксперименты по стационарному фотолизу, кроме экспериментов с p-ASA, проводились в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см и общим объемом 2 мл при температуре 298 К и при атмосферном давлении. Для проведения экспериментов в обескислороженных растворах, кюветы постоянно продувались потоком аргона высокой чистоты. Стационарные эксперименты по фотолизу p-ASA проводились в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 5 см и общим объемом 10 мл, при температуре 298 К, атмосферном давлении и нормальном содержании кислорода в растворе.

В качестве источников стационарного излучения использовались: эксимерные лампы ХеВг (282 нм, 0,7 Дж/мин) и ХеСl (308 нм, 0,12 Дж/мин) производства Института сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия [194]; ультрафиолетовая лампа Purites без озона мощностью 9 Вт (OSRAM GmbH, Германия), излучающая на 254 нм (0,1 Дж/мин); ртутная лампа высокого давления мощностью 500 Вт с набором стеклянных фильтров для выделения длины волны 365 нм (0,17 Дж/мин).

Для расчета квантовых выходов фотолиза исследуемых комплексов и генерации гидроксильных радикалов интенсивность света от источника определяли с помощью ферриоксалатной актинометрии в той же фотохимической кювете [195]. В расчеты была

внесена поправка на небольшое уменьшение оптического поглощения фотоактивных комплексов Fe(III) во время фотолиза (обычно менее 15%). Все результаты оценивались как среднее значение минимум двух независимых измерений.

Для экспериментов, в которых исследовался ТОС в растворе, две эксимерные лампы ХеСl были использованы в качестве стационарного источника облучения с длиной волны 308 нм (**Рис. 3**). Данные стационарные эксперименты проводили с образцами в кювете с длиной оптического пути 10 см, объемом 57 мл при температуре 298 К и нормальным содержанием кислорода в растворе. Изменение содержания ТОС осуществлялось с помощью комбинированного анализатора углерода Aurora 1030D («OI Analytical»), применялся стандартный метод мокрого окисления персульфатом калия в кислой среде.

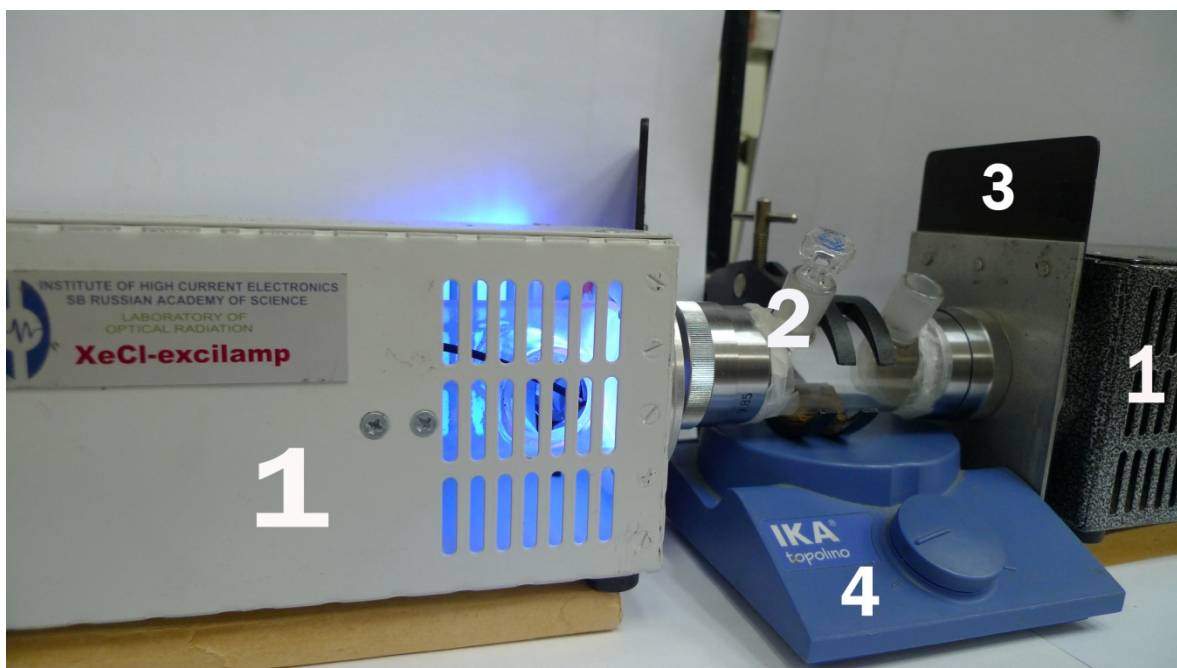


Рис. 3. Внешний вид фотохимического реактора, используемого в работе. (1) – эксилампы, (2) – кювета, (3) – заслонка, (4) – магнитная мешалка.

Концентрация исходных соединений, фотопродуктов и общей ароматики (TAR) производилась с помощью системы высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) LC 1200 (Agilent Technologies, США), оснащенной детектором с диодной матрицей. На анализ отбиралось 0.2 – 1 мл облученного образца, образцы хранились в автосемплере хроматографа при 4°C до проведения измерений. В случае экспериментов по проверке термической стабильности образцов они хранились в автосемплере при комнатной температуре. При проведении экспериментов по определению квантовых выходов образования •ОН радикалов путем конверсии бензола в фенол, по истечении соответствующего времени облучения, 1 мл образца помещали во флакон для ВЭЖХ и добавляли 20 мкл этанола, чтобы остановить любые окислительные химические реакции в облученном растворе.

Разделение образцов выполнялось с использованием колонки Agilent Zorbax Eclipse Rapid Resolution XBD-C18 (4.6×100 мм, 80 \AA , 1.8 мкм). Скорость потока составляла $0,5 \text{ мл/мин}$ при использовании смеси подвижных фаз А (вода) и В (ацетонитрил), в присутствии $0,1\%$ муравьиной кислоты (в/в). Для р-ASA использовался изократический режим с 5% В, при определении гербицидов и фенола осуществлялось градиентное элюирование: 0% В ($0-3$ мин), $0-20\%$ В ($3-7$ мин), $20-100\%$ В ($7-15$ мин), 100% В ($15-18$ мин), $100-0\%$ В ($18-19$ мин), 0% В ($19-25$ мин). Объем ввода пробы составлял 80 мкл . Хроматограммы регистрировались на 210 , 230 , 250 , 270 и 290 нм . Анализ полученных результатов проводился с использованием программного обеспечения Agilent ChemStation. Концентрацию фенола (время удерживания 13.4 мин) определяли путем интегрирования хроматографического пика этого соединения на 270 нм с использованием линейной калибровочной кривой в диапазоне концентраций фенола $8-160 \text{ мкМ}$.

Полную концентрацию мышьяка определяли с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP AES) на приборе iCap 6000 Duo (Thermo Scientific, США) с детектором CID и концентрическим небулайзером. Рабочие параметры ICP-AES были следующими: мощность питания 1150 Вт , расход небулайзера $0,75 \text{ л/мин}$, расход охлаждающего газа 12 л/мин . Влияние других элементов устраняли добавлением 0.5 ppm внутреннего стандарта - нитрата скандия ($\text{Sc}(\text{NO}_3)_2$) ко всем измеряемым растворам. As(III) при уровне концентрации $< 0.1 \text{ ppm}$ измеряли методом ICP AES в сочетании с методом генерации гидридов (HG-ICP AES) согласно руководству (Thermo Scientific, США).

Содержание ионов арсенита (As(III)), арсената (As(V)), р-ASA и оксалат-ионов в растворах определяли с помощью системы капиллярного зонного электрофореза (CZE) Capel 3R (компания Lumex, Россия), оснащенной фотометрическим детектором [196]. Разделение проводили в кварцевом капилляре длиной 60 см и эффективной длиной 51 см (до детектора) с внутренним диаметром 75 мкм . Использовались напряжение -25 кВ и не прямое УФ-детектирование на 250 нм . Оптимизированный состав фонового электролита включал $2,6$ -пиридиндикарбоновую кислоту - 5 мМ ; раствор гидроксида цетил-триметил-аммония - $0,5 \text{ мМ}$; $\text{pH} = 11,5$. Введение образца в капилляр осуществлялось пневматически при 30 мбар в течение 5 с .

2.3. Установка лазерного импульсного фотолиза

Эксперименты с временным разрешением производились на установке лазерного импульсного фотолиза (LFP), разработанной в лаборатории фотохимии ИХКГ СО РАН [197], в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см и общим объемом 2 мл . При

необходимости удалить кислород из кюветы, раствор продувался аргоном высокой чистоты в ходе всего эксперимента.

Схема установки лазерного импульсного фотолиза приведена на **Рис. 4**. Источником возбуждения является перестраиваемый лазер LS-2137U (ООО «Лотис», Белоруссия) на основе алюмоиттриевого граната с длиной волны возбуждения 355 или 266 нм, длительностью импульса около 6 нс и энергией в импульсе от 1 до 15 мДж. Интенсивность лазера измеряли с помощью лазерного измерителя мощности и энергии SOLO 2 (Gentec EO, Канада). Источником зондирующего света – ксеноновая лампа ДКСШ-150, горящая в режиме дежурной дуги. Чувствительность установки по оптической плотности до 5×10^{-4} , спектральный диапазон 270-800 нм, временное разрешение 50 нс. Для увеличения отношения сигнал/шум предусмотрено накопление и усреднение кинетических кривых (как правило, производилось 20-40 накоплений). Программное обеспечение установки позволяет записывать выходные данные в формате ASCII, что делает возможным их импорт и дальнейшую обработку в других программах.

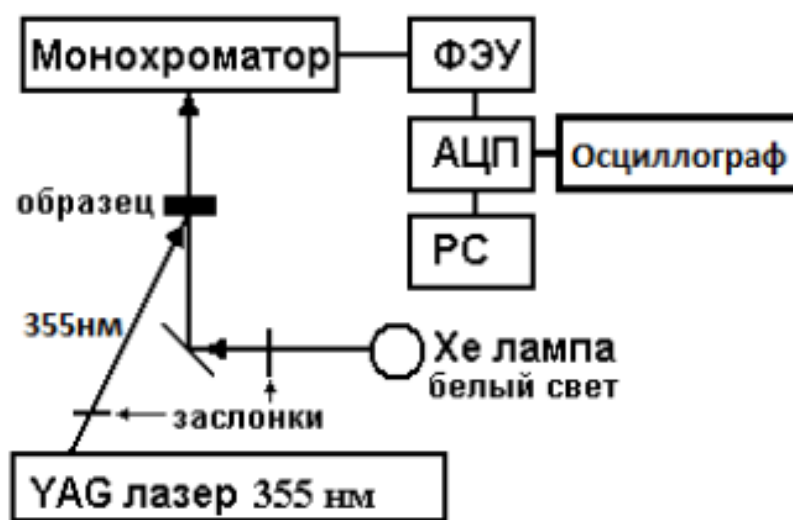


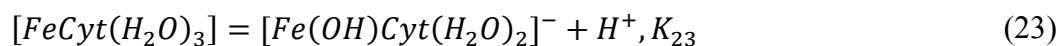
Рис. 4. Принципиальная схема установки лазерного импульсного фотолиза.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Фотохимия цитратных и гликолатных комплексов железа

Эффективность генерации АФК напрямую определяется фотохимическими свойствами исходных карбоксилатных комплексов. Для лучшего понимания связи между структурой карбоксилатного лиганда, фотохимией образующегося комплекса и эффективностью генерации АФК необходимо накопление информации о первичных фотопроцессах для различных координационных соединений. В данном разделе рассматривается фотохимия комплексов железа с довольно распространенными в природе карбоновыми кислотами: лимонной и гликолевой, – которая достаточно слабо представлена в научной литературе, однако необходима для понимания эффективности их участия как в природных фотопроцессах, так и в процессах водоочистки.

Согласно литературным данным, при избытке лиганда, $\text{pH} < 6$ и концентрации ионов железа меньше 1 мМ, в растворе существует два основных комплекса между Fe(III) и цитрат-ионом, находящихся в кислотно-основном равновесии (23) [198]. На **Рис. 5** представлена зависимость поглощения раствора комплексов от pH и построена кривая титрования на 308 нм по формуле (24):



$$A(\lambda) = \frac{C_0(\varepsilon_{[\text{FeCyt}]}[\text{H}^+] + \varepsilon_{[\text{Fe}(\text{OH})\text{Cyt}]}K_{23})}{([\text{H}^+] + K_{23})} \quad (24)$$

Где C_0 – начальная концентрация Fe(III), ε – коэффициент молярного поглощения, K_{23} – константа равновесия. Далее по тексту, комплекс $[\text{FeCyt}(\text{H}_2\text{O})_3]$ обозначается как $[\text{FeCit}]$, а депротонированный комплекс $[\text{Fe}(\text{OH})\text{Cyt}(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ – $[\text{Fe}(\text{OH})\text{Cit}]^-$.

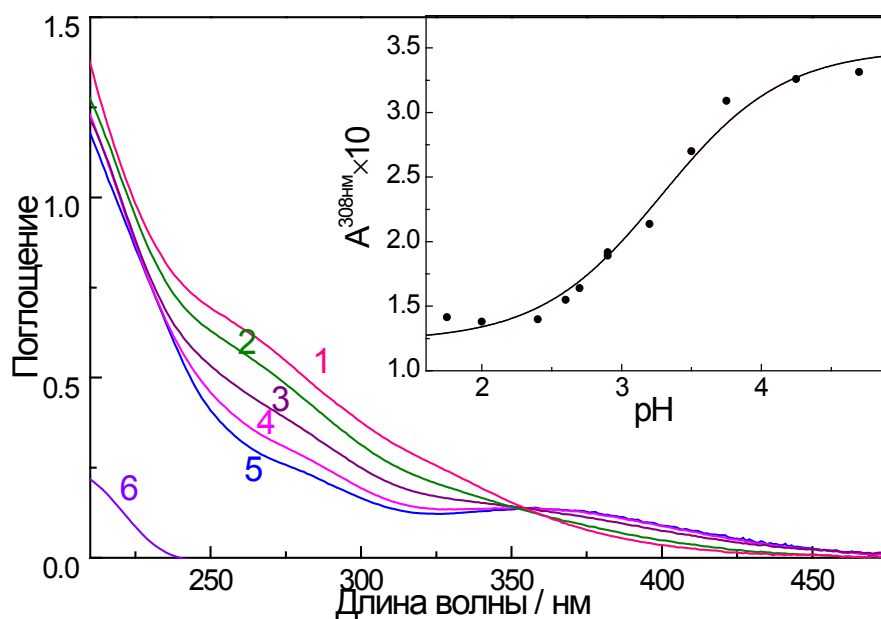


Рис. 5. Изменение спектра поглощения смеси перхлората железа и лимонной кислоты (6) (начальная концентрация: 1.2×10^{-4} М и 10^{-3} М, соответственно) при различных рН раствора: 1.75 (5), 2.7 (4), 3 (3), 3.5 (2) и 4.7 (1). Вставка: кривая изменения оптической плотности на 308 нм от рН и её наилучшая аппроксимация по формуле (24).

При рН меньше трех преобладает комплекс $[\text{FeCit}]$, который характеризуется полосой поглощения на 360 нм с коэффициентом поглощения $\varepsilon(360 \text{ нм}) = 1100 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$. При $\text{pH} > 4$ преобладает депротонированный комплекс $[\text{Fe}(\text{OH})\text{Cit}]^-$, в УФ спектре которого нет ярко выраженных полос поглощения (**Рис. 5**), можно отметить плечо в районе 250 нм с коэффициентами поглощения $\varepsilon(250 \text{ нм}) = 5500 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$ и $\varepsilon(308 \text{ нм}) = 2650 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$ (**Рис. 6**). Наблюдается изобестическая точка на 354 нм, что подтверждает факт существования двух основных форм цитратных комплексов. Найденная по формуле (24) константа равновесия составляет $\text{p}K_{23} = 3.3$, что близко к литературному значению 2.8, измеренному при постоянной ионной силе 0.1 [198], и совпадает с литературным значением 3.3, приведенным в [199].

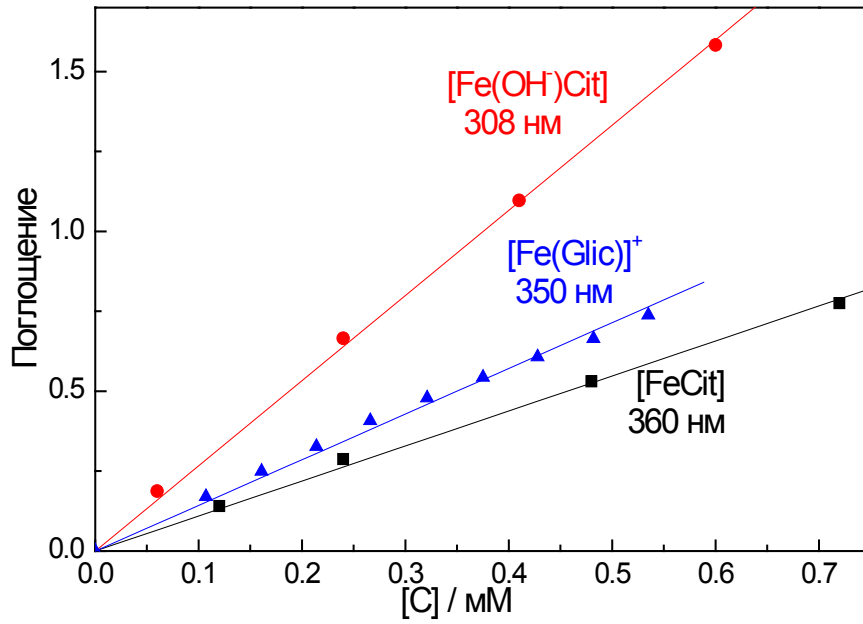
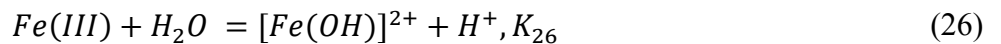
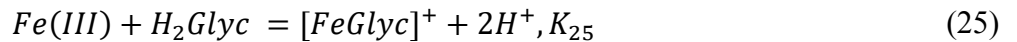


Рис. 6. Закон Бугера–Ламберта–Бера для изучаемых комплексов железа с лимонной и гликолевой кислотами.

При рН 3 в присутствии гликолевой кислоты следует учитывать два основных равновесия:



Где Fe(III) означает аквакомплекс Fe(III). На длинах волн выше 400 нм как аквакомплекс Fe(III), так и $[Fe(OH)]^{2+}$ не имеют собственного поглощения (**Рис. 7**, кривая 2). В этом случае поглощение раствора может быть выражено уравнением (27):

$$A(\lambda) = A_{max} \times \frac{[Glyc]}{[Glyc] + \alpha} \quad (27)$$

$$\alpha = \frac{[H^+]^2 + K_{25}[H^+]}{K_{26}} \quad (28)$$

Где A_{max} – максимальное поглощение комплекса, которое достигается при большом избытке $[Glyc]$. Наилучшее соответствие экспериментальных данных при $\lambda = 410$ нм с использованием уравнения (27) дает $\alpha = 2.6 \times 10^{-4}$ М который позволяет оценить $K_{25} = 2.8 \times 10^{-2}$ М основываясь на экспериментальном значении рН 3.0 и литературном значении $K_{26} = 6.3 \times 10^{-3}$ М [139]. Полученное значение константы стабильности $pK_{25} = 1.55$ близко к литературному значению 1.64 [51].

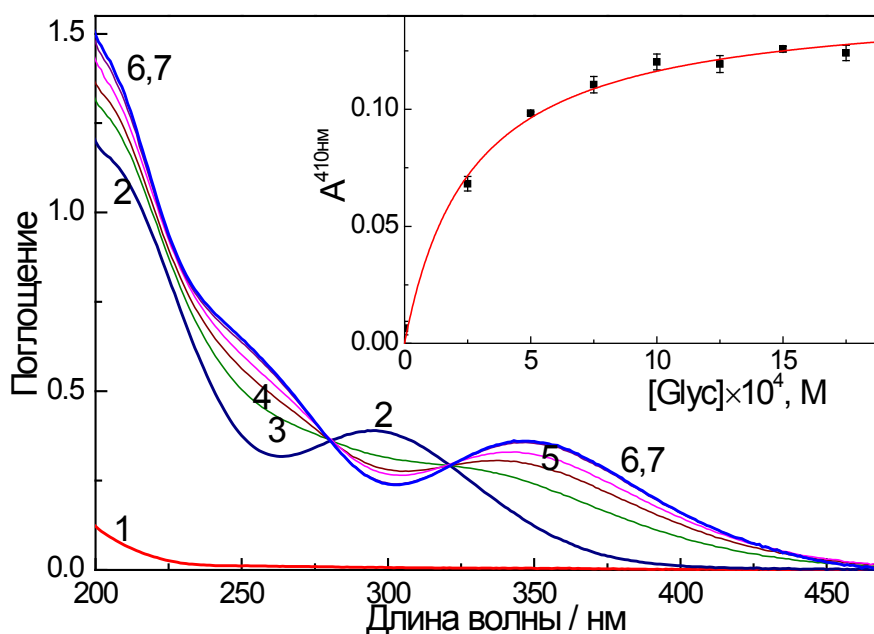


Рис. 7. Спектры поглощения 10^{-3} М Glyc без добавок (1) и смеси 2.2×10^{-4} М Fe(III) с 0 (2), 0.25 (3), 0.5 (4), 0.75 (5), 1.25 (6) и 1.75 (7) $\times 10^{-3}$ М Glyc, соответственно. pH = 3,0. На вставке показана зависимость поглощения на 410 нм от концентрации лиганда. Плавная кривая – наилучшая аппроксимация в соответствии с формулой (27).

$[\text{FeGlyc}]^+$ демонстрирует максимум поглощения на 350 нм с $\epsilon(350 \text{ нм}) = 1560 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$ (**Рис. 7**). Полученные комплексы с гликолевой и лимонной кислотами показывают хорошую термическую стабильность без облучения на временах, значительно превышающих характерные времена фотохимических экспериментов (часы).

Импульсное возбуждение комплекса $[\text{FeCit}]$ в насыщенном аргоном растворе на 355 нм приводит к образованию промежуточного поглощения (ТА), спектр которого представлен на **Рис. 8**. Исчезновение поглощения исходного комплекса в области 300-500 нм накладывается на появление долгоживущего поглощения как в УФ (330 нм), так и в видимой части (600 нм) спектра. Во временном окне 0 – 50 мкс интенсивность сигнала ТА постоянна, наблюдается только мгновенное исчезновение исходного комплекса и образование долгоживущего промежуточного продукта. Исчезновение поглощения интермедиата происходит в миллисекундном масштабе времени с характерным временем $2,9 \pm 0,2$ мс (**Рис. 8**, вставка). На основании результатов [20] долгоживущий интермедиат был отнесен к радикальному комплексу Fe(II), возникающему в результате внутрисферного переноса электрона:



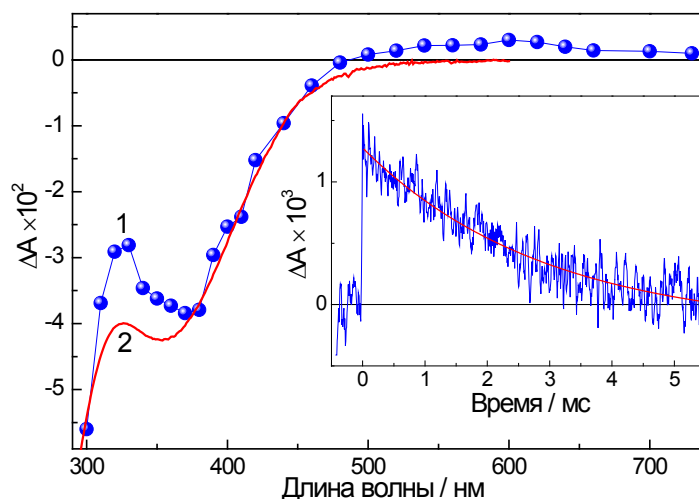


Рис. 8. Лазерный импульсный фотолиз (355 нм, 15 мДж/импульс) комплекса [FeCit] (4.8×10^{-4} М Fe(III), 10^{-3} М Cit, pH 2.1) в растворах, продутых аргоном. Промежуточный спектр поглощения, усредненный во временном интервале 5–50 мкс (1) и его сравнение с инвертированным спектром поглощения комплекса [FeCit] (2). Вставка показывает кинетическую кривую на 630 нм с наилучшей экспоненциальной аппроксимацией со временем жизни 2,9 мс.

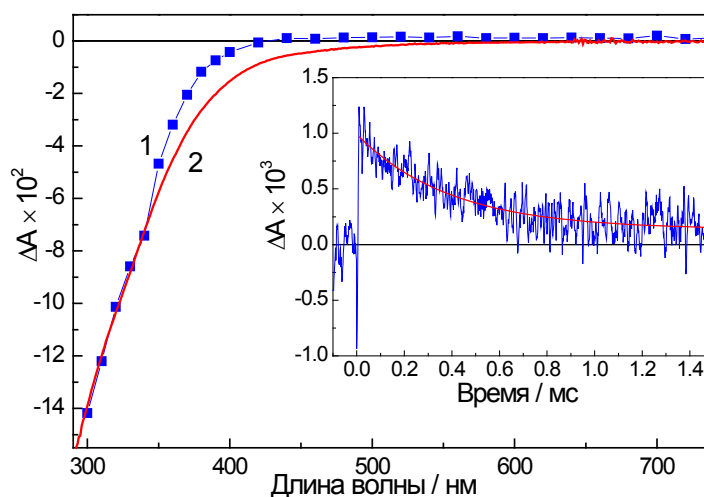


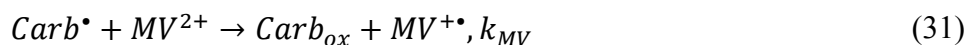
Рис. 9. Лазерный импульсный фотолиз (355 нм, 13.2 мДж / импульс) комплекса [Fe(OH)Cit]⁻ (4.8×10^{-4} М Fe в присутствии 10^{-3} М Cit, pH 5.4). Промежуточный спектр поглощения, усредненный во временном интервале 5-50 мкс (1) и его сравнение с инвертированным спектром поглощения комплекса (2). Вставка – кинетическая кривая на 520 нм с наилучшей обработкой по экспоненциальному закону с временем жизни 60 мкс.

Для комплекса $[\text{Fe}(\text{OH})\text{Cit}]^-$ были получены сходные данные: наблюдаемый максимум поглощения находится в районе 550 нм и характерное время жизни около 60 мкс (**Рис. 9**). Сокращение времени жизни по сравнению с комплексом $[\text{FeCit}]$ связано, по-видимому, с наличием отрицательно заряженной ОН группы в координационной сфере, что приводит к уменьшению кулоновского взаимодействия в паре $\text{Fe}(\text{II})$ – органический радикал и ускорению выхода радикала в объем растворителя. Комплекс $[\text{FeGlyc}]^+$ демонстрирует максимум поглощения радикального комплекса на 660 нм с характерным временем жизни данного интермедиата порядка 2.7 ± 0.3 мс. Следует отметить, что данное время хорошо соответствует значениям, полученным для сходных по строению комплексов с глиоксалевой, пировиноградной и молочной кислотами [20].

Кроме образования радикального комплекса по реакции (29) возможна реализация канала (30), приводящего сразу к появлению органического радикала в объеме растворителя:

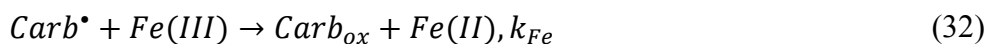


Ранее, в работе [20] для регистрации появления органических радикалов (Carb^\bullet) в процессе (30) была использована селективная ловушка – дикатион метил виологена (MV^{2+}), образующий в реакции (31) катион радикал с характерной узкой и интенсивной полосой поглощения на 396 нм ($\epsilon(396 \text{ нм}) = 41500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$):



В обескислороженных растворах при высокой концентрации MV^{2+} можно преобразовать все органические радикалы в $\text{MV}^{+\bullet}$ и далее сравнить полученное значение с концентрацией фотолизированного комплекса $\text{Fe}(\text{III})$. Ранее было показано, что эффективность процесса (31) для близких по строению к цитратному комплексу карбоксилатных комплексов железа составляет не больше нескольких процентов от общей доли фотолизированных комплексов и основным фотохимическим каналом является реакция (29) [20].

В обескислороженных растворах основными каналами исчезновения органических радикалов (Carb^\bullet) являются конкурентные реакции (31 и 32) с MV^{2+} и исходным комплексом [20].



Принимая во внимание, что время жизни $\text{MV}^{+\bullet}$ намного превышает 50 мкс (**Рис. 10**), в этих условиях кинетика промежуточного поглощения на 396 нм может быть выражена как:

$$\Delta A(396 \text{ нм}) = A_0 + A_1(1 - \exp(-k_{\text{obs}}t)) \quad (33)$$

Где A_0 соответствует начальному просветлению вследствие фотолиза исходного комплекса $\text{Fe}(\text{III})$, а A_1 - поглощению радикал-катиона $\text{MV}^{+\bullet}$, k_{obs} – наблюдаемая константа

скорости образования MV^{+} . Выход A_1 от начальной концентрации MV^{2+} может быть выражен уравнением:

$$A_1 = A_{1inf} \frac{[MV^{2+}]}{[MV^{2+}] + k_{Fe}[Fe(III)]/k_{MV}} \quad (34)$$

Где A_{1inf} соответствует максимально достижимой концентрации MV^{+} , полученной в условиях, когда все органические радикалы реагируют с MV^{2+} в реакции 31.

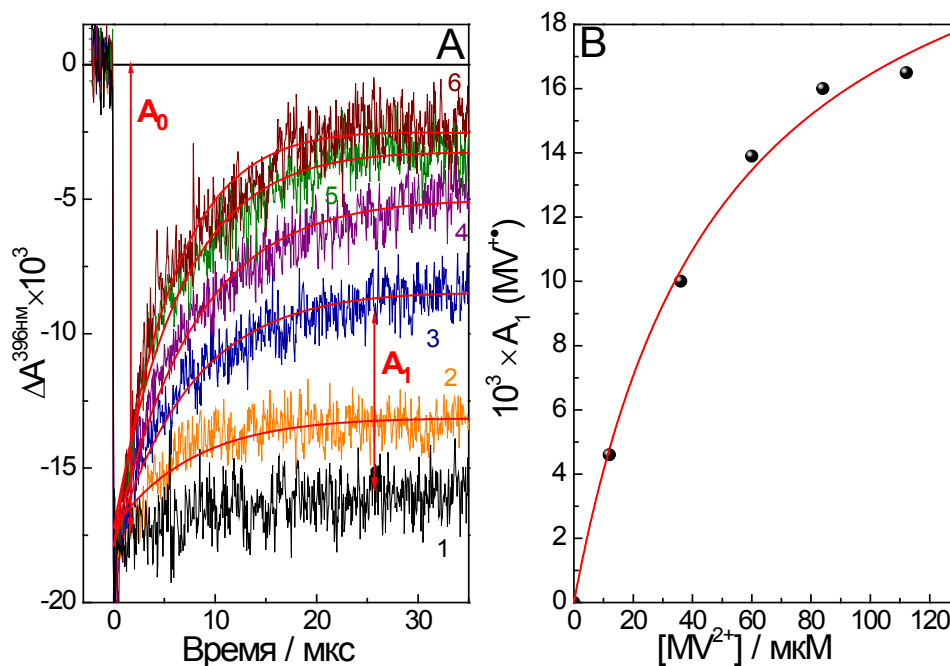


Рис. 10. Лазерный импульсный фотолиз (355 нм, 11,5 мДж/импульс) комплекса $[FeGlyc]^+$ (4.2×10^{-4} М Fe(III), 10^{-3} М Glyc, pH 3) в обескислороженных растворах. (А) – кинетические кривые на 396 нм при концентрации MV^{2+} 0 (1), 12 (2), 36 (3), 60 (4), 84 (5) и 120 мкМ, соответственно. Плавные кривые наилучшим образом соответствуют уравнению (33). (В) – выход радикала MV^{+} (A_1) от начальной концентрации MV^{2+} . Плавная кривая наилучшим образом соответствует уравнению (34) с $A_{1inf} = 0,025$.

В экспериментах с исследуемыми комплексами было обнаружено, что выход органических радикалов для комплексов $[FeGlyc]^+$, $[FeCit]$ и $[Fe(OH)Cit]^-$, составляет 2.4%, 1% и 1.2%, соответственно (Рис. 10 и Рис. 11), что хорошо согласуется с предыдущими результатами для сходных фотосистем [20]. Следует отметить, что для бидентантного лиганда Glyc выход органического радикала в реакции (30) в два раза выше, чем для тридентантного лиганда Cit.

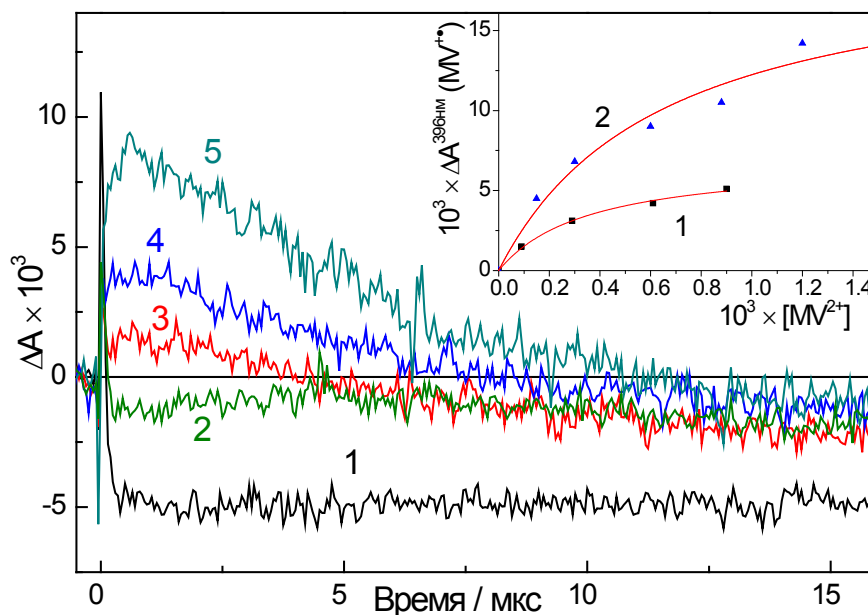


Рис. 11. Лазерный импульсный фотолиз (355 нм, 10.8 мДж/импульс) комплекса $[\text{Fe}(\text{OH})\text{Cit}]^-$ (4.8×10^{-4} М Fe(III) в присутствии 10^{-3} М Cit) при продувке аргоном. Кинетические кривые на 396 нм при концентрации MV^{2+} 0 М (1), 1.5 (2), 3 (3), 6 (4), 12 (5) $\times 10^{-4}$ М, соответственно. Вставка: выход $\text{MV}^{+\bullet}$ радикала при pH 2.1 (1) и 5.4 (2) от начальной концентрации MV^{2+} . Гладкие кривые – наилучшая обработка по формуле 34.

Для определения первичного квантового выхода фотолиза цитратных комплексов в импульсных экспериментах были выбраны длины волн, где отсутствует поглощение радикальных комплексов (370 нм для $[\text{FeCit}]$ и $[\text{FeGlyc}]^+$ и 330 нм для $[\text{Fe}(\text{OH})\text{Cit}]^-$, соответственно).

Для нахождения квантового выхода использовалась формула (35):

$$-\Delta A(\lambda) = \varphi_0 \varepsilon(\lambda) I_0 \quad (35)$$

Где ΔA – изменение поглощения исходного карбоксилатного комплекса на длине волны λ , φ_0 – первичный квантовый выход, ε – коэффициент молярного поглощения исходного комплекса на длине волны λ , I_0 – интенсивность возбуждающего света.

Чтобы избежать необходимости измерения величины I_0 в импульсных экспериментах, были проведены параллельные измерения при одинаковой энергии возбуждения для системы с известной величиной $\varphi \varepsilon(\lambda)$, в качестве которой выступал гидроксокомплекс $[\text{FeOH}]^{2+}$ ($\varphi_0 \varepsilon^{330nm} = 100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [139, 147]. Применяя формулу (35) для обеих систем можно получить выражение (36):

$$\varphi_0 = \left(\frac{\Delta A}{\Delta A^{FeOH^{2+}}} \right) \left(\frac{\varepsilon^{FeOH^{2+}} I^{FeOH^{2+}}}{\varepsilon I} \right) \varphi^{FeOH^{2+}} \quad (36)$$

Где $I^{FeOH^{2+}}$ и I - доля света, поглощенная гидроксокомплексом и $[FeCit]$, соответственно.

Строя зависимость ΔA от $\Delta A^{FeOH^{2+}}$ можно из тангенса наклона рассчитать величину φ_0 . (**Рис. 12**). Характерные величины φ_0 для исследованных комплексов составляют 12-28% (**Таблица 4**, стр. 51).

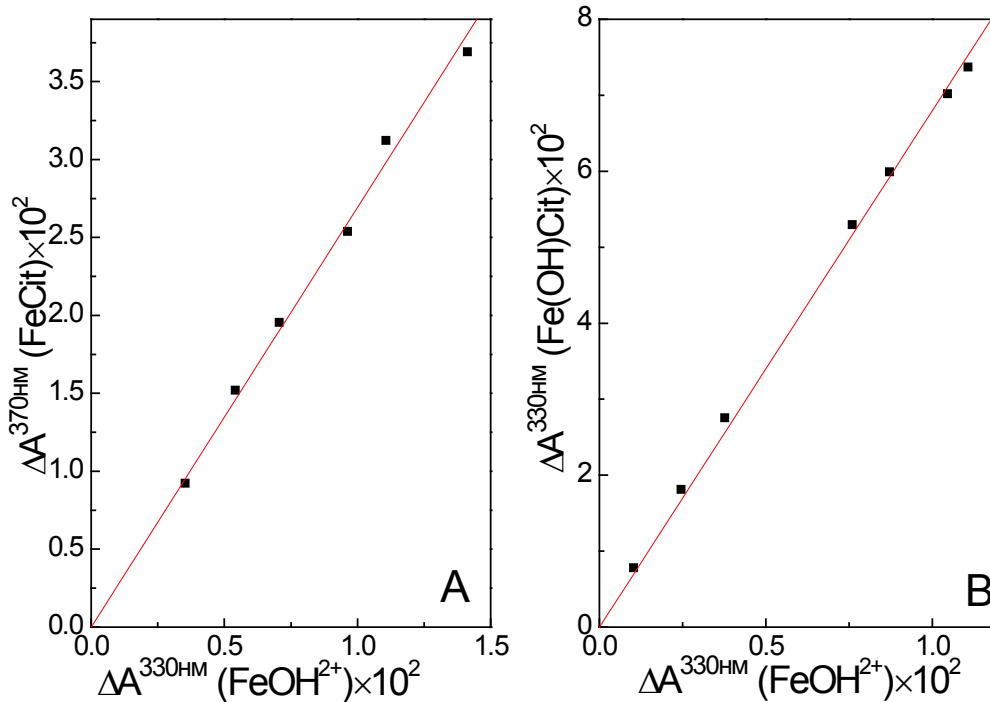


Рис. 12. Зависимость амплитуды просветления для комплексов $[FeCit]$ (A) и $[Fe(OH)Cit]^-$ (B) на 370 и 330 нм от амплитуды просветления для гидроксокомплекса железа на 330 нм.

Стационарное УФ облучение раствора (308 нм) комплекса $[FeCit]$ приводит к его исчезновению без появления новых полос поглощения (**Рис. 13**), что связано с низкими коэффициентами поглощения конечных продуктов фотолиза - ионов $Fe(II)$ и его комплексов с карбоновыми кислотами [200, 201]. После прекращения облучения наблюдается достаточно быстрая темновая регенерация поглощения комплекса с характерным временем порядка 10 мин (**Рис. 14**), связанная с протеканием термического процесса (37):



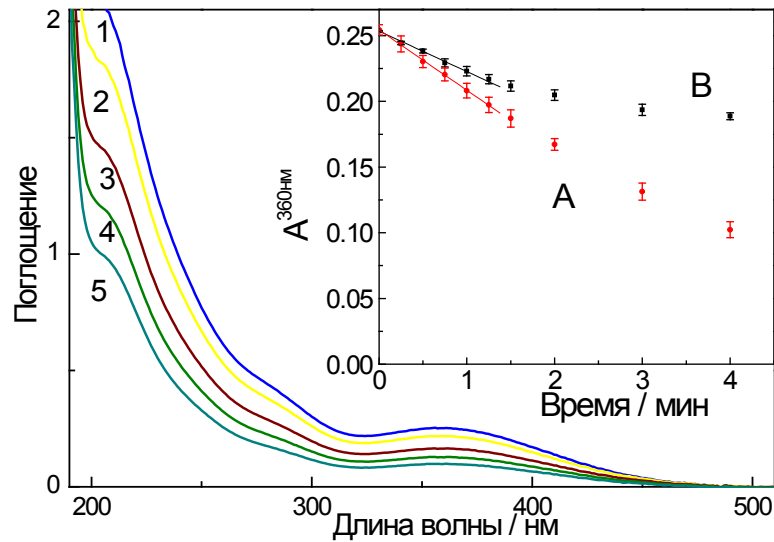


Рис. 13. Изменение спектра поглощения обескислороженных растворов комплекса [FeCit] (2.4×10^{-4} М Fe(III), 10^{-3} М Cit, pH 2.1) в зависимости от времени облучения на 308 нм - 0 (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5) мин. Вставка: характерная зависимость поглощения раствора на 360 нм от времени облучения при продувке аргоном (А) и на воздухе (В). Прямые – линейная аппроксимация начальных точек, используемая для расчета квантового выхода.

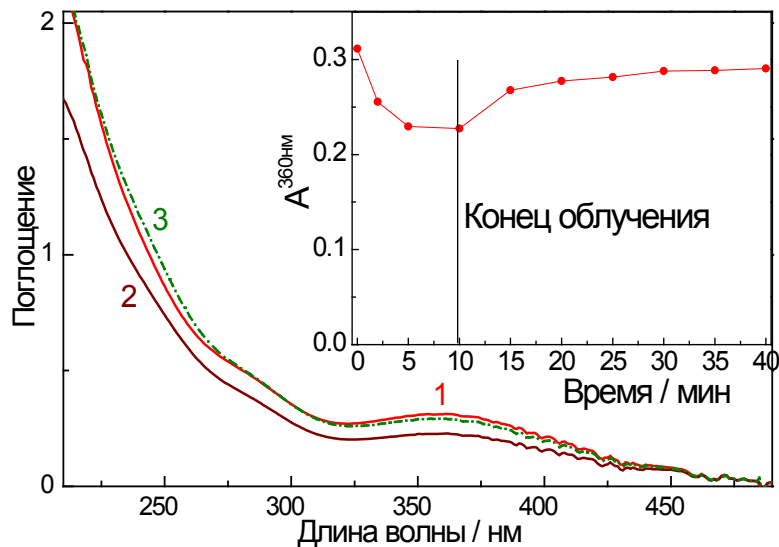


Рис. 14. Стационарный (308 нм) фотолиз комплекса [FeCit]. Кривые (1) и (2) представляют собой спектры поглощения после 0 и 10 мин облучения, (3) – через 30 мин после окончания облучения (пунктирная линия). Вставка представляет собой изменение поглощения на 360 нм во время облучения и в период после облучения. Начальная концентрация Fe(III) и цитрата составляет 2.4×10^{-4} М и 10^{-3} М, соответственно. pH = 2.1.

Аналогичные данные были получены для $[\text{Fe}(\text{OH})\text{Cit}]^-$ и $[\text{FeGlyc}]^+$, однако для данных систем не наблюдается полного восстановления поглощения исходного комплекса в течение часа после окончания облучения (**Рис. 15**, **Рис. 16**).

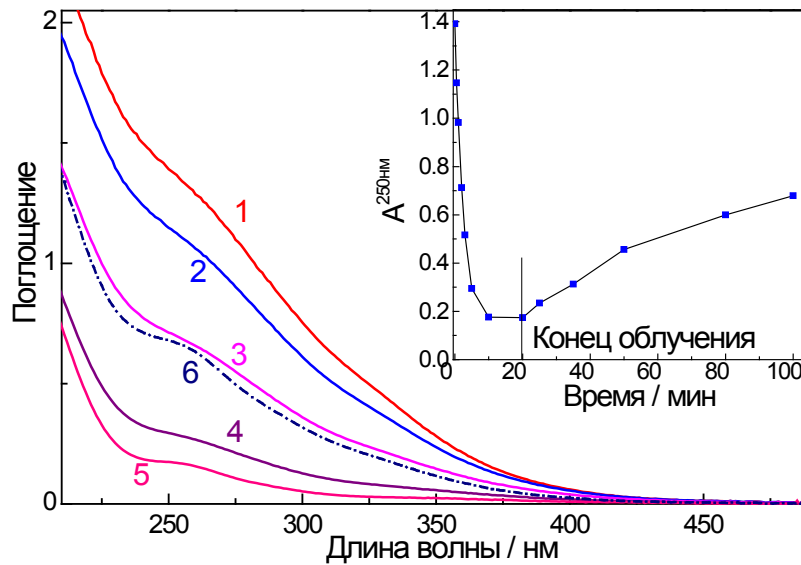


Рис. 15. Стационарный (308 нм) фотолиз комплекса $[\text{Fe}(\text{OH})\text{Cit}]^-$. Кривые (1) – (5) представляют собой спектры поглощения через 0, 0.5, 2, 5 и 20 мин облучения, (6) – через 80 мин после окончания облучения (пунктирная линия). Вставка представляет собой изменение поглощения на 250 нм во время облучения и после него. Начальная концентрация Fe(III) и цитрата составляет 2.4×10^{-4} М и 10^{-3} М, соответственно. pH = 5.1.

Для того, чтобы исключить влияние темновой регенерации на последующие измерения квантовых выходов фотолиза исследуемых комплексов, фотохимические измерения проводились на временах короче 2 минут облучения, и каждая точка по времени облучения соответствовала свежему образцу. Квантовый выход рассчитывался по формуле (38):

$$\varphi_{tot} = \frac{dC}{dt} \times \frac{VN_a}{I_{abs}} \quad (38)$$

где dC/dt – изменение концентрации комплекса в единицу времени, рассчитанное из тангенса угла наклона зависимости оптической плотности на длине волны регистрации от времени облучения (**Рис. 13**, вставка), I_{abs} – число поглощенных образцом квантов света, V – облучаемый объем, N_a – число Авогадро.

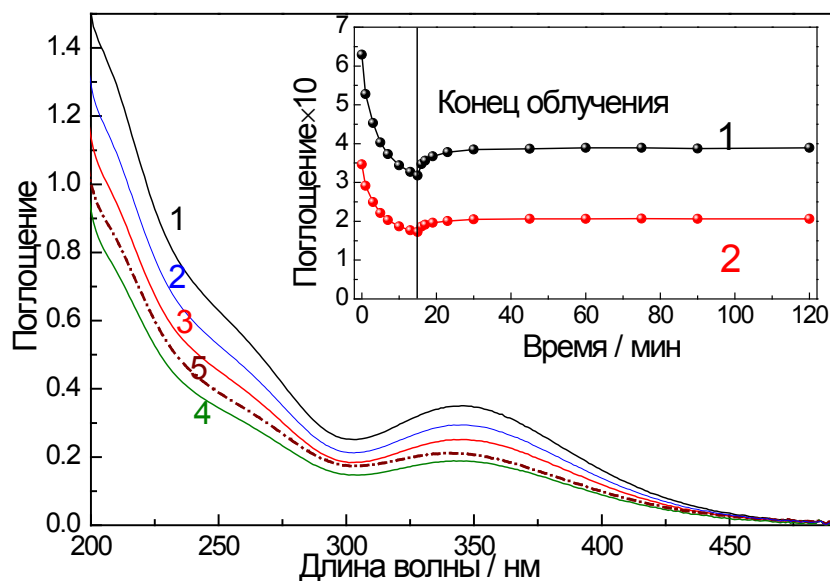
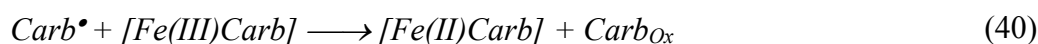
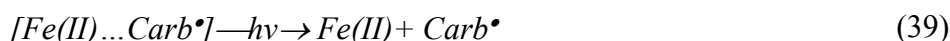


Рис. 16. Стационарный (308 нм) фотолиз комплекса $[\text{Fe}(\text{Glyc})]^+$. Кривые (1) – (4) представляют собой спектры поглощения через 0, 1, 3, 10 мин облучения, (5) - через 120 мин после окончания облучения (пунктирная линия). Вставка: изменение поглощения на 250 (1) и 350 (2) нм во время облучения и после него. Начальная концентрация Fe(III) и гликолевой кислоты составляет 2.3×10^{-4} М и 10^{-3} М, соответственно. pH = 3.0.

Квантовый выход фотолиза (ϕ_{st}) комплекса $[\text{FeCit}]$ при нормальном содержании кислорода в растворе составляет 0.31 ± 0.03 и возрастает примерно в 1.7 раза при удалении кислорода из раствора: $\phi_{\text{st}}(\text{Ar}, 308 \text{ нм}) = 0.52 \pm 0.04$ (Рис. 13, вставка).

Увеличение длины волны возбуждения до 365 нм несколько снижает величину квантового выхода: $\phi_{\text{st}}(\text{Air}, 365 \text{ нм}) = 0.24 \pm 0.03$. Так как в используемых экспериментальных условиях можно пренебречь процессом (37), наблюдаемый рост квантового выхода фотолиза при удалении кислорода связан с наличием конкурентных реакций окисления органических радикалов, образующихся в процессе (39), исходным цитратным комплексом или растворенным кислородом (40, 41):



Дополнительным подтверждением протекания процессов (40, 41) является рост величины $\phi_{\text{st}}(\text{Air})$ при увеличении начальной концентрации комплекса до величины, близкой к значению в обескислороженных растворах (Таблица 5). Кроме того, наличие реакции (40) объясняет то, что квантовый выход в стационарных экспериментах больше первичного

квантового выхода. Если считать, что за счет реакции (41) происходит удвоение первичного квантового выхода в обескислороженных растворах, то можно оценить величину $\phi_0(308 \text{ нм}) = 0.5 \times \phi_{\text{st}}(\text{Ar}, 308 \text{ нм}) \approx 0.26$. Это значение несколько больше величины, полученной при возбуждении на 355 нм, $\phi_0(355 \text{ нм}) = 0.17$ (Таблица 4), что является характерной особенностью фотохимии карбоксилатных комплексов железа [85].

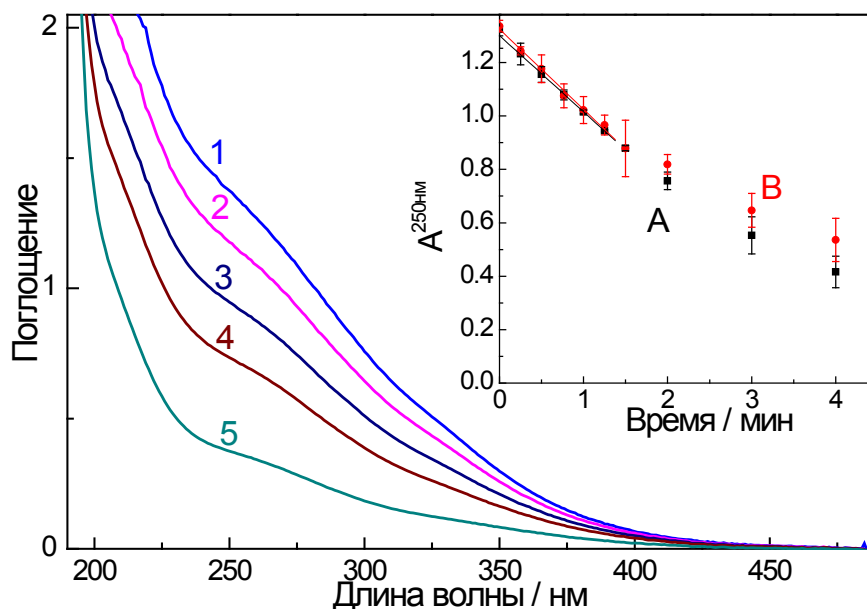


Рис. 17. Изменение спектра поглощения смеси перхлората железа и лимонной кислоты (начальная концентрация: 2.4×10^{-4} М и 1×10^{-3} М, соответственно) при pH=5.2, в зависимости от времени облучения: 0 (1), 0.5 (2), 1 (3), 2 (4), 4(5) мин при продувке аргоном. Вставка: характерная зависимость поглощения раствора на 250 нм от времени облучения при продувке аргоном (А) и на воздухе (В).

УФ облучение комплекса $[\text{Fe}(\text{OH})\text{Cit}]^-$ приводит к изменениям в целом аналогичным тем, что наблюдались для комплекса $[\text{FeCit}]$. Наблюдается некоторое падение величины ϕ_{st} при увеличении длины волны возбуждения с 308 до 365 нм. Однако квантовый выход фотолиза $[\text{Fe}(\text{OH})\text{Cit}]^-$ практически не меняется при удалении кислорода из раствора ($\phi_{\text{st}}(\text{Air}, 308 \text{ нм}) = 0.38 \pm 0.03$ и $\phi_{\text{st}}(\text{Ar}, 308 \text{ нм}) = 0.37 \pm 0.03$ (Рис. 17)) и не зависит от начальной концентрации комплекса (Таблица 5). Также значение $\phi_{\text{st}}(\text{Air}, 365 \text{ нм})$ совпадает в пределах точности с первичным квантовым выходом $\phi_0(355 \text{ нм})$, определяемым в импульсных экспериментах (Таблица 4). Это свидетельствует о низкой эффективности реакции (33) в случае комплекса $[\text{Fe}(\text{OH})\text{Cit}]^-$, что может объясняться наличием двух факторов:

- при pH 5 цитратный радикал и комплекс имеют отрицательные заряды и должны испытывать кулоновское отталкивание при взаимодействии,

- повышение pH ведет к падению окислительно-восстановительного потенциала пары Fe(III)/Fe(II).

Таблица 4. Квантовый выход комплексов в различных условиях.

Комплекс	ϕ_{st} (Ar, 308нм)	ϕ_{st} (Air, 308нм)	ϕ_{st} (Air, 365нм)		ϕ_0 (355нм)
[FeGlyc] ⁺	0.65 ± 0.05	0.46 ± 0.03	0.16 ± 0.01	-	0.12 ± 0.02
[FeCit]	0.52 ± 0.02	0.31 ± 0.03	0.24 ± 0.03	0.28 [84]	0.17 ± 0.03
[Fe(OH)Cit] ⁻	0.37 ± 0.02	0.38 ± 0.02	0.3 ± 0.03	0.45 [84]	0.28 ± 0.03

Таблица 5. Квантовый выход комплексов в зависимости от концентрации железа.

Комплекс	1.2×10 ⁻⁴ М	2.4×10 ⁻⁴ М	4.1×10 ⁻⁴ М	4.8×10 ⁻⁴ М	6×10 ⁻⁴ М	7.2×10 ⁻⁴ М
[FeCit]	0.27± 0.02	0.31± 0.03	–	0.44± 0.02	–	0.48± 0.02
[Fe(OH)Cit] ⁻	–	0.38± 0.02	0.37± 0.02	–	0.42 ± 0.02	–

Комплекс [FeGlyc]⁺ при УФ облучении демонстрирует свойства, сходные с комплексом [FeCit] (Таблица 4) и с ранее изученным комплексом с близкой по строению молочной кислотой [20].

Подводя итог, можно сделать общее заключение о высокой фотохимической активности всех исследуемых комплексов, которая зависит от длины возбуждения, концентрации ионов Fe(III) и pH раствора. Следует отметить, что для цитратных комплексов наблюдается разумное согласие полученных величин квантовых выходов при возбуждении на 365 нм с ранее опубликованными данными [84].

3.2. Методика определения квантовых выходов [•]ОН радикалов при фотолизе карбоксилатных комплексов железа

Гидроксильный радикал является самым важным представителем АФК, однако его прямая регистрация в фотохимических экспериментах затруднена из-за его высокой реакционной способности и слабого поглощения в дальней УФ области спектра. Поэтому стандартным подходом для детектирования этого радикала является использование селективных ловушек.

В данной работе в качестве селективной ловушки для $\cdot\text{OH}$ радикала использовался бензол, поскольку он не реагирует с другими АФК и превращается в фенол в реакциях (42, 43) с эффективностью (η) 53% [138].



Квантовый выход гидроксильного радикала может быть рассчитан по формуле (44)

$$\varphi_{\text{OH}} = \frac{k_{\text{obs}}}{\eta I_{\text{abs}}}; k_{\text{obs}} = \frac{\Delta[\text{PhOH}]}{\Delta t} \quad (44)$$

Где k_{obs} – скорость образования фенола при фотолизе, I_{abs} – доля поглощенного фотосистемой возбуждающего света.

Скорости образования фенола были получены как для $[\text{FeOH}]^{2+}$, так и для системы Fe(III)-оксалат при аналогичных экспериментальных условиях, а затем значение φ_{OH} было рассчитано с использованием следующего уравнения:

$$\varphi_{\text{OH}} = \varphi_{\text{OH}}(\text{FeOH}^{2+}) \frac{\varphi_{\text{PhOH}}(\text{Fe-Ox})}{\varphi_{\text{PhOH}}(\text{FeOH}^{2+})} = \varphi_{\text{OH}}(\text{FeOH}^{2+}) \frac{k_{\text{obs}}(\text{Fe-Ox}) I_{\text{abs}}(\text{FeOH}^{2+})}{k_{\text{obs}}(\text{FeOH}^{2+}) I_{\text{abs}}(\text{Fe-Ox})} \quad (45)$$

где $\varphi_{\text{OH}}([\text{FeOH}]^{2+})$ – известный квантовый выход образования гидроксильных радикалов в системе $[\text{FeOH}]^{2+}$; $k_{\text{obs}}(\text{Fe-Ox})$, $\varphi_{\text{PhOH}}(\text{Fe-Ox})$ и $k_{\text{obs}}([\text{FeOH}]^{2+})$, $\varphi_{\text{PhOH}}([\text{FeOH}]^{2+})$ – наблюдаемые константы скорости и квантовые выходы образования фенола в системах Fe(III)-оксалат и $[\text{FeOH}]^{2+}$, соответственно; $I_{\text{abs}}(\text{Fe-Ox})$ и $I_{\text{abs}}([\text{FeOH}]^{2+})$ – интенсивность света, поглощаемого системами.

Чтобы получить значения k_{obs} , скорость образования фенола во время фотолиза измеряли методом ВЭЖХ с оптическим детектированием на 270 нм (**Рис. 18**). Концентрация бензола (1 мМ) была выбрана достаточно высокой для полного перехвата всех гидроксильных радикалов ($k_{40} = 7,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [19]). **Рис. 19** демонстрирует хорошую линейную зависимость концентрации фенола от времени облучения, что позволяет рассчитать значения k_{obs} и φ_{PhOH} в обеих системах.

Принимая во внимание процент превращения (53%) бензола в фенол в реакции (43), мы можем независимо рассчитать $\varphi_{\text{OH}}([\text{FeOH}]^{2+})$ в референсной системе в соответствии с уравнением (45) как 0.23 ± 0.04 на 308 нм и 0.09 ± 0.01 на 365 нм. Эти данные хорошо согласуются с рекомендуемыми литературными значениями 0.2 и 0.074, соответственно [139, 147]. Небольшое расхождение (около 15-20%) между измеренными и литературными значениями $\varphi_{\text{OH}}([\text{FeOH}]^{2+})$ может быть объяснено, если процент превращения бензола в фенол в реакции (45) превышает 53% (около 64%).

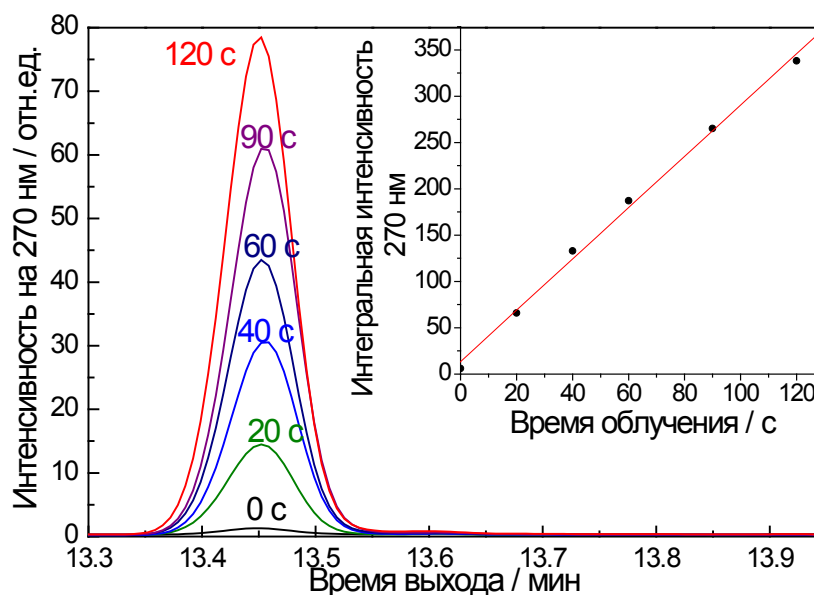


Рис. 18. Стационарный фотолиз (308 нм) оксалата Fe(III) (0,1 мМ перхлората железа(III) и 1 мМ оксалата калия при pH 6,5) в присутствии 1 мМ бензола. УФ-хроматограммы на 270 нм, снятые через 0, 20, 40, 60, 90 и 120 с облучения. Вставка показывает изменение интегральной интенсивности пика фенола ($RT = 13,45$ мин) в процессе облучения. Прямая линия - это наилучшее линейное соответствие экспериментальных данных (точек).

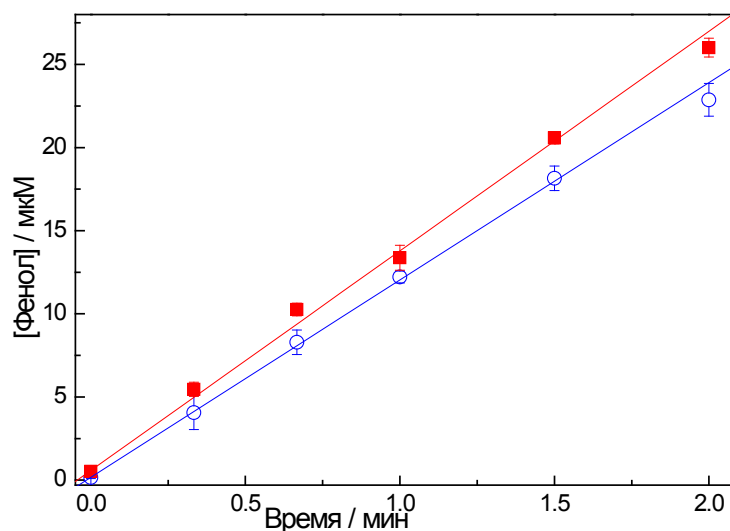
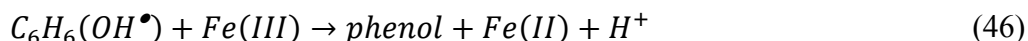


Рис. 19. Зависимость концентрации фенола от времени облучения при стационарном фотолизе (308 нм) $[FeOH]^{2+}$ (открытые кружки, 0,2 мМ перхлората Fe(III) при pH 3) и Fe(III)-оксалата (заполненные квадраты, 0,1 мМ перхлората Fe(III) и 1 мМ оксалата калия при pH 6.5) в присутствии 1 мМ бензола.

Другим возможным объяснением может быть дополнительное образование фенола в реакции первичного радикала $C_6H_6(OH^\bullet)$ с ионами Fe(III):



Однако итоговое уравнение (45) не содержит процент превращения бензола в фенол, литературные значения $\phi_{OH}([FeOH]^{2+})$ были использованы в дальнейшем для всех расчетов ϕ_{OH} , за исключением экспериментов с возбуждением на 254 нм.

Значение $\phi_{OH}(308 \text{ нм})$ в системе Fe(III)-оксалат, рассчитанное по уравнению (45), составляет $0,25 \pm 0,02$ при pH 6,5 и увеличивается примерно на 20% с уменьшением pH (**Рис. 20**). Неоднократно сообщалось о подобной зависимости от pH для образования радикала $\cdot OH$ (R_{OH}) или для кажущихся констант скорости (k_{app}) исчезновения некоторых загрязняющих веществ в фотосистемах Fe(III)-карбоксилат [136, 202, 203]. Обычно это объясняется кислотно-щелочным равновесием между радикалами HO_2^\bullet и $O_2^{\bullet-}$ ($pK_a = 4,8$), реакции которых с ионами Fe(II) и Fe(III) приводят к образованию гидроксильных радикалов (**Рис. 1**, см. также реакции (47-49) ниже).

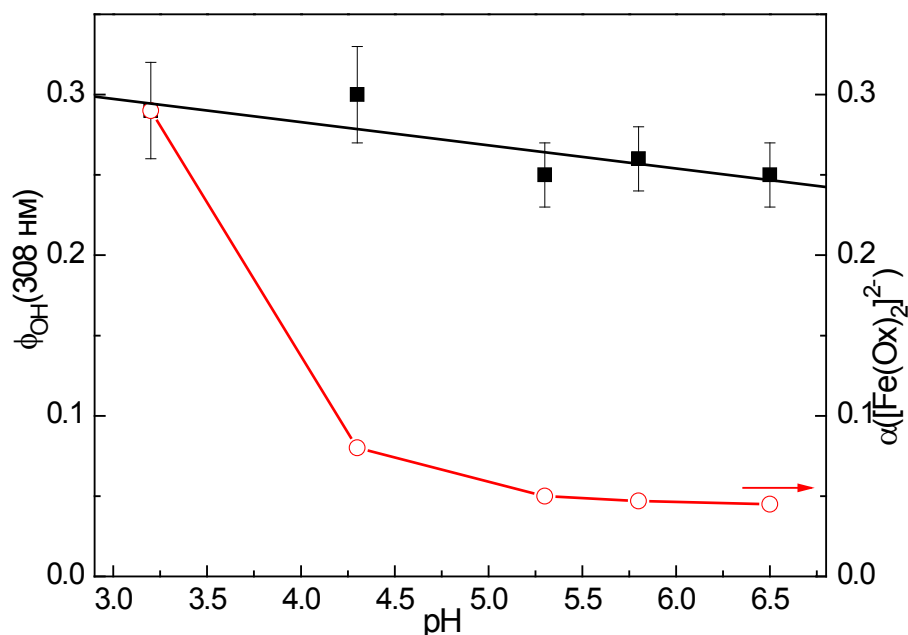


Рис. 20. Зависимость $\phi_{OH}(308 \text{ нм})$ (заполненные квадраты, левая ось) и относительного процентного содержания $[Fe(Ox)_2]^-$ комплекса (пустые кружки, правая ось) от pH раствора. Во всех случаях использовали 0,1 мМ перхлората железа(III) и 1 мМ оксалата калия. Прямая линия является наилучшей линейной аппроксимацией экспериментальных данных.

Увеличение концентрации $[\text{Fe}(\text{Ox})_2]^-$ комплекса при низком рН (до 30% от общего количества $[\text{Fe}(\text{III})]$ при рН 3.2), который демонстрирует несколько более высокий квантовый выход фотолиза по сравнению с $[\text{Fe}(\text{Ox})_3]^{3-}$ комплексом [195] может быть дополнительной причиной наблюдаемого роста ϕ_{OH} (Рис. 20).

Для изучения влияния длины волны возбуждения на эффективность генерации гидроксильных радикалов, как эталонную, так и $[\text{Fe}(\text{Ox})_3]^{3-}$ системы возбуждали на 254, 282, 308 и 365 нм. Для возбуждения на 254 нм мы не можем использовать уравнение (38), поскольку в литературе отсутствуют данные о квантовом выходе $\cdot\text{OH}$ радикала для комплекса $[\text{FeOH}]^{2+}$ в этих условиях. Таким образом, сначала нам необходимо измерить значение $\phi_{\text{OH}}(254 \text{ нм})$ для системы Fe(III)-оксалат независимо, используя уравнение (46), а затем уменьшить его значение на 20% для корректного сравнения с данными на других длинах волн. Было обнаружено, что значение ϕ_{OH} лишь незначительно изменялось с увеличением длины волны возбуждения (таблица 6). Это довольно ожидаемый результат, поскольку квантовый выход фотолиза $[\text{Fe}(\text{Ox})_3]^{3-}$ также практически не зависит от длины волны возбуждения в диапазоне 270–430 нм и увеличивается менее чем на 15% (с 1,24 до 1,4) при возбуждении на более коротких длинах волн [195, 204].

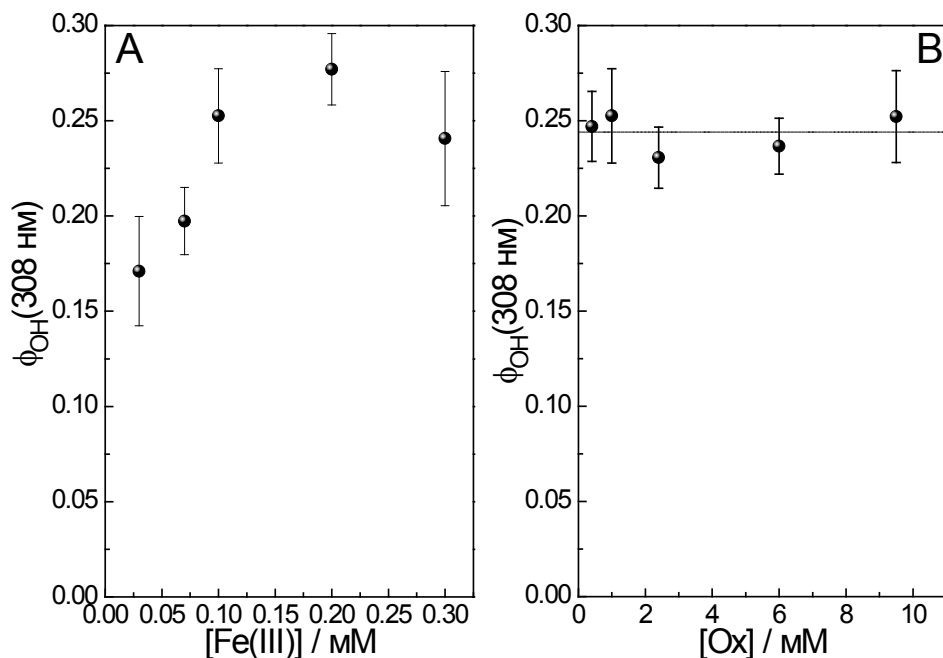
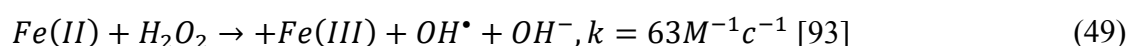
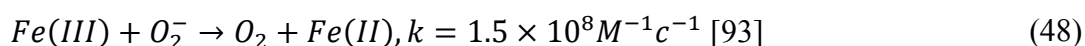


Рис. 21. Зависимость $\phi_{\text{OH}}(308 \text{ нм})$ от концентрации Fe(III) при фиксированном значении $[\text{Ox}] = 1 \text{ мМ}$ (А) и от концентрации оксалата при фиксированном значении $[\text{Fe}(\text{III})] = 0,1 \text{ мМ}$ (В). Во всех случаях значение рН не регулировалось и варьировалось от 5,1 до 6,5 в соответствии с исходным соотношением $[\text{Fe}(\text{III})]/[\text{Ox}]$. Пунктирная линия на рис. В представляет собой среднее значение $\phi_{\text{OH}}(308 \text{ нм})$.

Таблица 6. Зависимость ϕ_{OH} от длины волны возбуждения для комплекса $[Fe(Ox)_3]^{3-}$.

λ , нм	254 нм	282 нм	308 нм	365 нм
ϕ_{OH}	0.28 ± 0.04	0.22 ± 0.04	0.25 ± 0.03	0.22 ± 0.03

Величина ϕ_{OH} (308 нм) демонстрирует постепенный рост с увеличением начальной концентрации ионов Fe(III) в растворе до 0,2 мМ, а затем уменьшается при более высокой концентрации реагента (**Рис. 21А**). Такое поведение связано с конкуренцией двух параллельных реакций (47, 48) с участием ионов Fe(II) и Fe(III), которые регулируют образование H_2O_2 , являющегося предшественником гидроксильного радикала (уравнение (49)):



Начальное увеличение концентрации Fe(III) приводит к росту фотопродукта Fe(II) за счет увеличения поглощения ультрафиолетового света оксалатом Fe(III) и, соответственно, увеличения скорости его фотолиза. Но при концентрации Fe(III) более 0,2 мМ процент поглощенного УФ-излучения в наших экспериментальных условиях изменяется незначительно, разложение супероксидного анион-радикала в реакции (42) становится более важным. Аналогичная зависимость от начальной концентрации ионов Fe(III) была зарегистрирована для R_{OH} и k_{app} исчезновения некоторых загрязняющих веществ в различных фотосистемах, содержащих карбоксилаты Fe(III) [136, 203, 204 – 207]. Однако, в отличие от ϕ_{OH} , эти параметры пропорциональны первоначальному поглощению фотоактивных частиц, а наблюдаемая зависимость обычно более выражена и не показывает четкого плато при высоких концентрациях Fe(III) [136, 203].

Изменение начальной концентрации оксалат-ионов в диапазоне 0,4-10 мМ существенно не влияет на величину ϕ_{OH} (308 нм) (**Рис. 21В**). С одной стороны, результат кажется ожидаемым, поскольку при любых условиях комплекс $[Fe(Ox)_3]^{3-}$ является единственной основной фотоактивной формой в растворе. С другой – обычно сообщается о положительном влиянии избытка лиганда на значения R_{OH} или k_{app} [6, 136, 202, 203, 206, 208]. Это кажущееся противоречие можно объяснить, если принять во внимание, что в большинстве вышеупомянутых работ для достижения хорошей степени деградации молекул-мишеней использовалось длительное облучение. Это приводит к быстрому снижению концентрации лиганда, деградации фотоактивных форм Fe(III), накоплению фотоинертных гидросокомплексов Fe(III) и, как следствие, снижению наблюдаемой эффективности фотодegradации при низкой концентрации лиганда [6, 136, 203, 206]. В этом исследовании мы

измеряем значения ϕ_{OH} на начальной стадии фотолиза, избегая деградации исходных фотоактивных комплексов более чем на 10 – 15%.

Возбуждение оксалата Fe(III) приводит к образованию не только радикала $\cdot OH$, но и других АФК ($HO_2\cdot$, $O_2\cdot^-$ и H_2O_2). Чтобы проверить участие этих АФК в фотоокислении стойких загрязнителей при использовании данной системы, были измерены квантовые выходы фотодеградации (ϕ_{degr}) для набора органических гербицидов (Рис. 22). Все гербициды, за исключением TRI, не обладают значительным поглощением на длинах волн более 300 нм (Рис. 23). Идея состояла в том, чтобы сравнить значения ϕ_{OH} и ϕ_{degr} как в системе Fe(III)-оксалат (где может образовываться несколько АФК), так и в эталонной системе $[FeOH]^{2+}$ (где образуется только $\cdot OH$ радикал). Если только $\cdot OH$ радикал играет роль в окислении гербицидов, то соотношение $\phi_{degr}(Fe-Ox)/\phi_{degr}([FeOH]^{2+})$ должно быть таким же, как для $\phi_{OH}(Fe-Ox)/\phi_{OH}([FeOH]^{2+})$. Если играют роль другие АФК (эффективность генерации которых не такая, как для $\cdot OH$ радикала), то соотношение $\phi_{degr}(Fe-Ox)/\phi_{degr}([FeOH]^{2+})$ должно отличаться.

На Рис. 24 показано изменение концентраций гербицидов DIC и TRI при фотолизе (308 нм) систем $[FeOH]^{2+}$ и Fe(III)-оксалат. Аналогичные результаты были получены для всех других гербицидов. Наблюдаемые константы скорости и квантовые выходы разложения гербицидов (ϕ_{degr}) были рассчитаны с использованием уравнения, аналогичного уравнению 44 с использованием начальной линейной части зависимости концентрации гербицидов от времени облучения (Рис. 24). Значения ϕ_{degr} приведены в таблице 7.

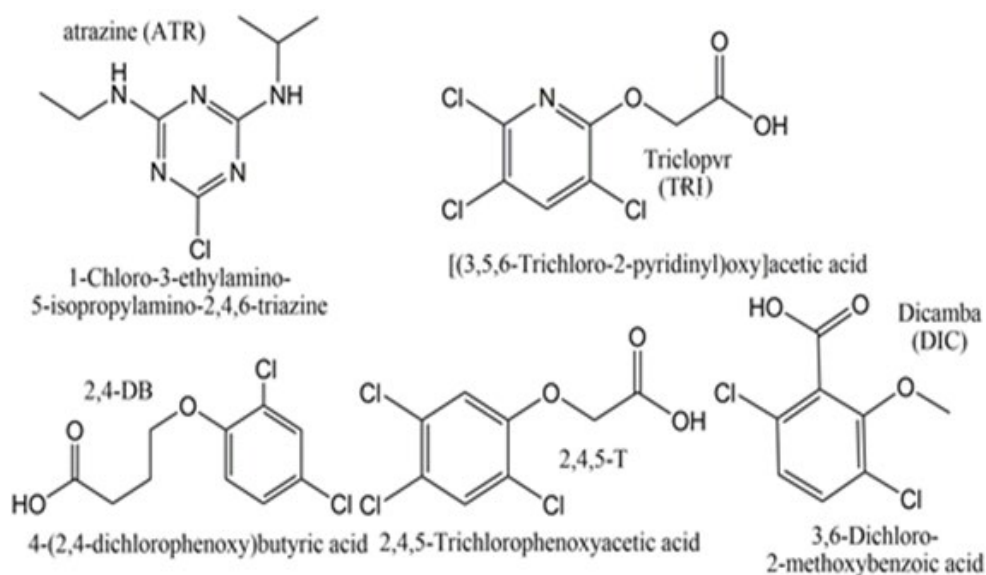


Рис. 22. Структурные формулы органических пестицидов, использованных в данном исследовании

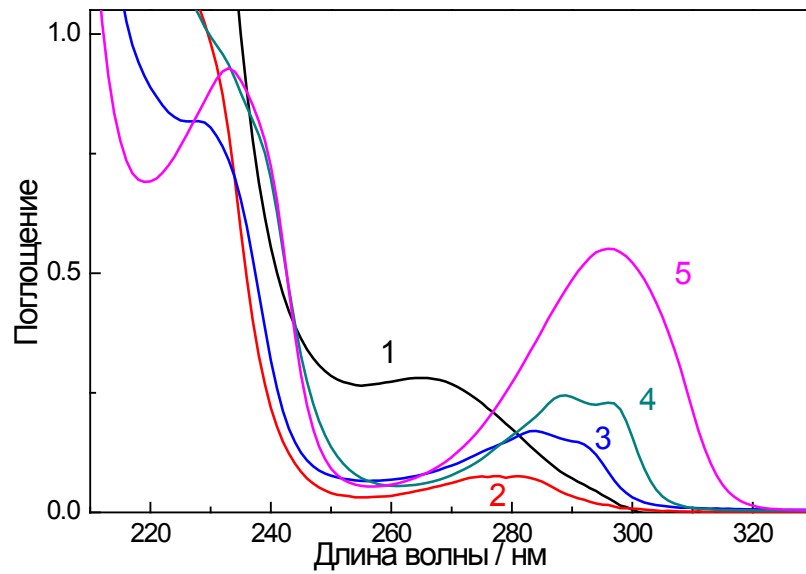


Рис. 23. Спектры поглощения используемых в работе гербицидов: атразин (1), дикамба (2), 2,4-DB (3), 2,4,5-Т (4), TRI (5). Концентрация атразина – 60 мкМ, остальных гербицидов – 100 мкМ, pH 7.

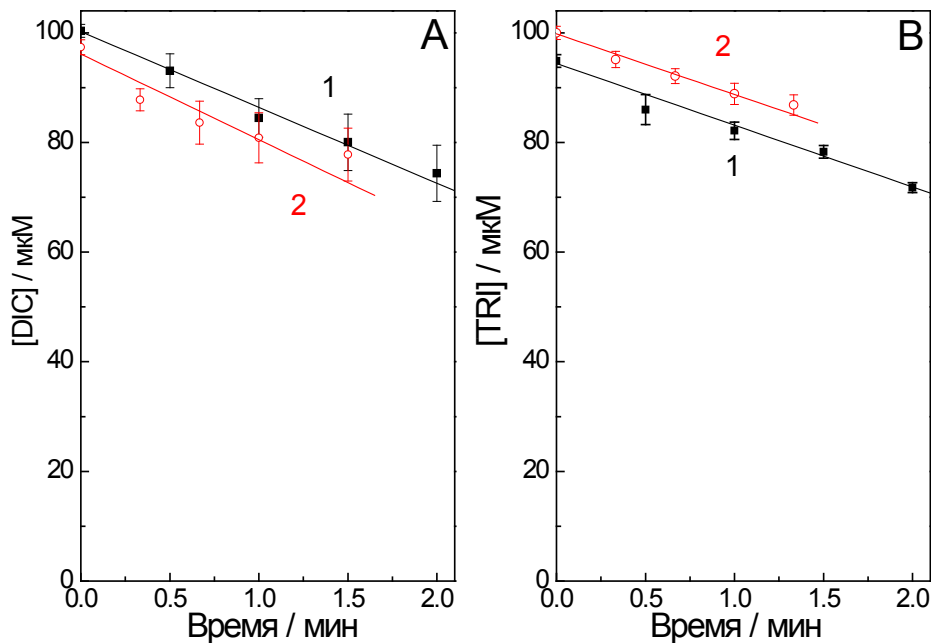


Рис. 24. Стационарный фотолиз (308 нм) систем $[\text{FeOH}]^{2+}$ (заполненные квадраты (1), 200 мкМ перхлората Fe(III) при pH 3) и Fe(III)-оксалат (открытые круги (2), 0,1 мМ перхлората Fe(III) и 1 мМ оксалата калия при pH 5,3–5,8) в присутствии около 100 мкМ дикамбы (А) и трициклопира (В). Прямые линии - это наилучшая линейная аппроксимация экспериментальных данных (точки).

Данные в **таблице 7** показывают, что для обеих систем значения φ_{degr} статистически на 20-50% ниже квантовых выходов образования гидроксильных радикалов ($\varphi_{\text{OH}}=0,2$ для $[\text{FeOH}]^{2+}$ и 0,25 для Fe(III)-оксалат). Этот факт может быть объяснен неполным перехватом радикалов $\cdot\text{OH}$ целевыми соединениями при их концентрации около 0,1 мМ (особенно в случае ATR, который имеет самую низкую начальную концентрацию среди используемых соединений – 60 мкМ). Аналогичное явление наблюдалось в нашей предыдущей работе [209] и в литературе [140, 141]. Кроме того, при фотолизе происходит значительное снижение концентрации гербицидов (на 20-30%, **Рис. 24**) и накопление вторичных продуктов, которые могут конкурировать с основным соединением за активные радикалы. Это также должно привести к более низким значениям φ_{degr} по сравнению со значениями φ_{OH} . Однако соотношение $\varphi_{\text{degr}}(\text{Fe-Ox})/\varphi_{\text{degr}}([\text{FeOH}]^{2+})$ для всех исследованных систем находится в диапазоне 1.05–1.33 (**таблица 7**) и хорошо совпадает с соотношением $\varphi_{\text{OH}}(\text{Fe-Ox})/\varphi_{\text{OH}}([\text{FeOH}]^{2+})=1.25$. Этот факт подтверждает основной вклад гидроксильных радикалов в фотодеградацию устойчивых гербицидов и слабое участие других АФК в процессе окисления.

Таблица 7. Значения φ_{degr} для набора органических гербицидов при фотолизе (308 нм) систем $[\text{FeOH}]^{2+}$ и Fe(III)-оксалат (Fe-Ox).

Соединение	$10^2 \times \varphi_{\text{degr}}([\text{FeOH}]^{2+})$	$10^2 \times \varphi_{\text{degr}}(\text{Fe-Ox})$	pH (Fe-Ox)	$\varphi_{\text{degr}}(\text{Fe-Ox})/\varphi_{\text{degr}}([\text{FeOH}]^{2+})$
2,4-DB	12.0 ± 1.0	16.0 ± 2.0	5.3	1.33
2,4,5-Т	13.0 ± 1.0	17.0 ± 2.0	5.3	1.31
TRI	16.0 ± 2.0	17.0 ± 2.0	5.3	1.06
DIC	14.0 ± 2.0	18.0 ± 3.0	5.8	1.29
ATR	9.5 ± 1.0	10.0 ± 1.0	6.4	1.05

3.3. Методика определения констант скорости реакций гидроксильного радикала

Эффективность используемой фотохимической системы будет зависеть не только от квантовых выходов генерации активных радикалов, но и от скорости их реакции с целевыми соединениями. Особенно это важно для практического применения, при использовании водных растворов, содержащих большое количество посторонних компонентов, конкурирующих с целевыми загрязнителями за активные окислительные радикалы.

Таблица 8. Значения k_{OH^X} и оптические свойства аддуктов $X\cdot OH$ для изученных органических пестицидов.

Соединение (pK _a)	pH	$k_{OH^X} \times 10^{-9}$ M ⁻¹ c ⁻¹	$\lambda_{max}(X\cdot OH)$ нм	Метод ^a	Ссылка
AMT (4.14)	3.4	1.5	< 300	LFP	[74]
	3.0	0.36 ± 0.02	-	SSP	[24]
	7.0	0.59 ± 0.03	-	SSP	[24]
	2.9	0.47 ± 0.04	-	LFP	Эта работа
ATR (1.6)	3.0	2.9	-	SSP	[24]
	7.0	2.7	-	SSP	[24]
	3.6	2.6 ± 0.4	-	SSP	[22]
	2.9	3.5 ± 0.6	-	LFP	Эта работа
2,4-DB (2.6)	2.5	5.2	310	PR	[26] ^b
	9.0	6.6	310	PR	[198] ^b
	3.0	~7.0	315	LFP	[146]
	2.9	5.0 ± 0.3	-	LFP	Эта работа
DIC (1.9)	2.9	3.2 ± 0.3	-	LFP	Эта работа
MSM (3.75)	3.4	3.5	355	LFP	[27]
	2.9	2.5 ± 0.2	-	LFP	Эта работа
2,4,5-T (2.7)	8.5	6.4	320	PR	[29]
	2.9	6.3 ± 0.5	-	LFP	Эта работа
TRI (2.7)	7.0	1.7	-	Озонирование	[211]
	2.9	1.4 ± 0.3	-	LFP	Эта работа

^a – SSP, LFP и PR расшифровываются как «стационарный фотолиз», «лазерный импульсный фотолиз» и «импульсный радиолиз», соответственно; ^b – данные для 2,4-D (2,4-dichlorophenoxyacetic acid, близкий аналог 2,4-DB).

В данном разделе представлена методика определения констант скоростей реакции $\cdot OH$ радикала с тем же набором органических пестицидов, который был использован в п. 3.2. (**Рис. 22**). Стоит отметить, что все эти соединения не проявляют поглощения на 355 нм, стабильны в присутствии ионов Fe(III) и не образуют с ними комплексов. Это было продемонстрировано совпадением суммы спектров поглощения отдельных частиц со спектром смесей и стабильностью последних в течение характерного времени импульсных экспериментов. Также

предполагалось (и было продемонстрировано экспериментально), что аддукты $X-\dot{O}H$ проявляют незначительное поглощение на длинах волн выше 400 нм. Такая ситуация типична для аддуктов $X-\dot{O}H$, образующихся при атаке гидроксильного радикала на бензольное кольцо [19, 28, 210] и совпадает с известными литературными данными для целевых соединений (таблица 8).

Для генерации радикалов $\dot{O}H$ и регистрации его аддуктов с целевыми загрязнителями в импульсных экспериментах был опять использован гидроксокомплекс $[FeOH]^{2+}$ [23, 139 – 147]. В наших экспериментах с LFP концентрация перхлората Fe(III) была 600 мкМ при pH 2,9. В этих условиях гидроксокомплекс $[FeOH]^{2+}$ был основной формой Fe(III) в растворе (около 80%) и единственным фотоактивным соединением с поглощением около 50% квантов света на 355 нм (Рис. 25).

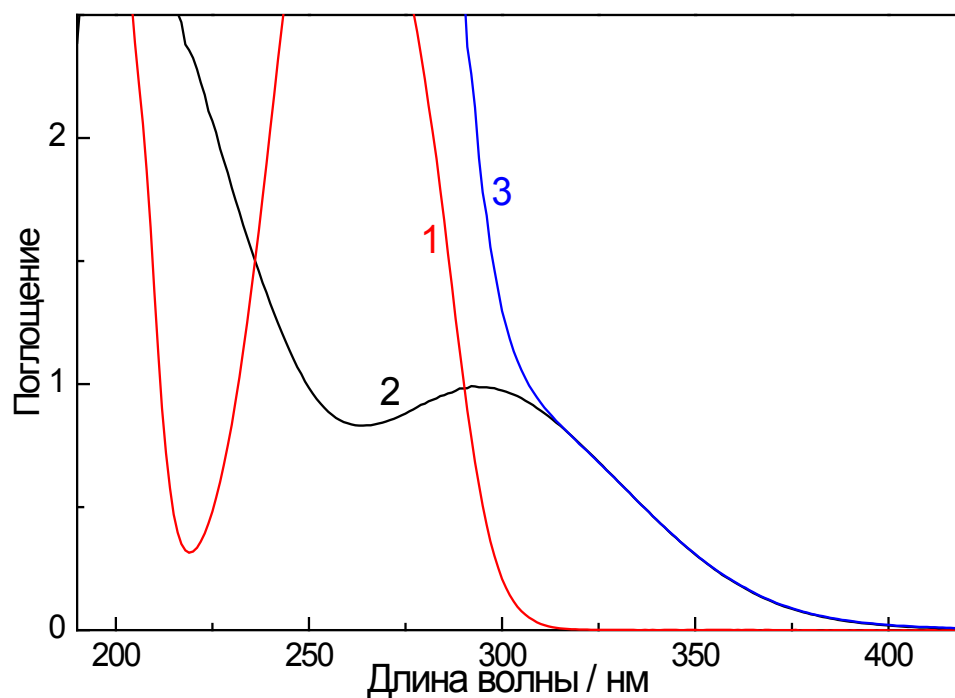


Рис. 25. Спектры поглощения 0.24 мМ MV^{2+} (1), $[FeOH]^{2+}$ (2) гидроксокомплекса (0.6 мМ Fe(III), pH 2.9) и их смеси (3) в воде.

В качестве селективной ловушки для $\dot{O}H$ -радикала был предложен MV^{2+} , который обладает рядом следующих преимуществ:

1) Не имеет собственного поглощения на длинах волн выше 310 нм, не взаимодействует и не окисляется ионами Fe(III) в кислых средах (Рис. 25).

2) Реагирует с гидроксильным радикалом с известной и высокой константой скорости $(2.5 \pm 0.2) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [212, 213].

3) Образует в реакции с гидроксильным радикалом аддукт $MV(\cdot\text{OH})^{2+}$ с хорошим поглощением в удобном оптическом диапазоне ($\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ нм}$, $\epsilon_{\text{max}} = 16000 \pm 700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [212, 213]), где не поглощает ни гидроксокомплекс Fe(III), ни аддукты радикала $\cdot\text{OH}$ с целевыми соединениями.

В условиях наших экспериментов с LFP типичная концентрация радикала $\cdot\text{OH}$ составляет около 1 мкМ, что намного меньше концентрации как MV^{2+} (240 мкМ), так и целевых соединений (25-500 мкМ), использованных в данном исследовании. Это позволяет учитывать только реакции радикала $\cdot\text{OH}$ с вышеуказанными соединениями и использовать приближение псевдопервого порядка при решении следующей кинетической схемы:



$$\frac{d[OH\cdot]}{dt} = -(k_{OH}^X[X]_0 + k_{OH}^{MV}[MV^{2+}]_0)[OH\cdot] \quad (54)$$

$$\frac{d[MV(OH\cdot)^{2+}]}{dt} = k_{OH}^{MV}[MV^{2+}][OH\cdot] - k_d[MV(OH\cdot)^{2+}] \quad (55)$$

где k_d - наблюдаемая константа скорости исчезновения аддукта $MV(\cdot\text{OH})^{2+}$. В этой схеме мы не рассматривали гибель аддуктов $X(\cdot\text{OH})$, поскольку они не имеют собственного поглощения на 470 нм и не мешают измерению сигнала $MV(\cdot\text{OH})^{2+}$.

Стоит отметить, что согласно [212] основным путем исчезновения $MV(\cdot\text{OH})^{2+}$ в водных растворах является диспропорционирование с константой скорости $2k_{\text{dis}} = (1,3 \pm 0,2) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Однако из-за очень низкой концентрации аддукта $MV(\cdot\text{OH})^{2+}$ мы можем успешно использовать реакцию первого порядка (53) для описания исчезновения этой частицы в нашем временном окне (**Рис. 26**). Решение кинетических схем (54 и 55) дает зависимость концентрации аддукта $MV(\cdot\text{OH})^{2+}$ от времени:

$$[MV(OH\cdot)^{2+}] = \frac{k_{OH}^{MV}[MV^{2+}]_0[OH\cdot]_0}{(k_{\text{obs}} - k_d)} [e^{(-k_d t)} - e^{(-k_{\text{obs}} t)}] \quad (56)$$

Где

$$k_{\text{obs}} = k_{OH}^{MV}[MV^{2+}]_0 + k_{OH}^X[X]_0 \quad (57)$$

Принимая во внимание, что только аддукт $MV(\cdot\text{OH})^{2+}$ проявляет поглощение на 470 нм ($\Delta A^{470 \text{ нм}}(t)$), можно получить следующее уравнение для изменения этого параметра со временем:

$$\Delta A^{470\text{нм}}(t) = \varepsilon_{\text{max}} \frac{k_{\text{OH}}^{\text{MV}} [\text{MV}^{2+}]_0 [\text{OH}^\bullet]_0}{(k_{\text{obs}} - k_d)} [e^{(-k_d t)} - e^{(-k_{\text{obs}} t)}] = A [e^{(-k_d t)} - e^{(-k_{\text{obs}} t)}] \quad (58)$$

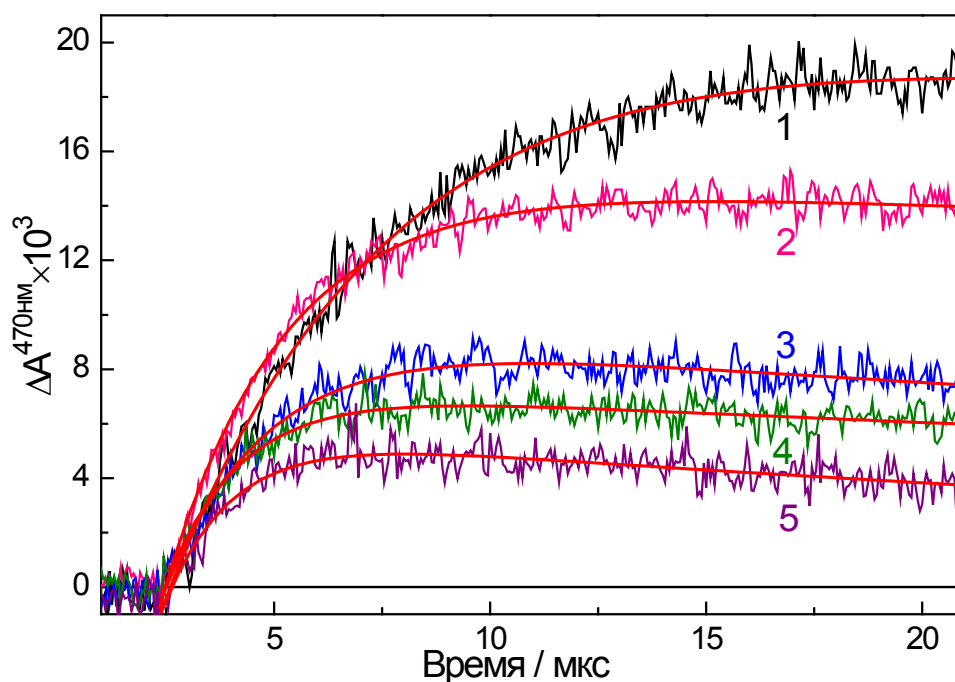


Рис. 26. Кинетические кривые промежуточного поглощения аддукта $\text{MV}(\text{OH})^{2+}$ на 470 нм в присутствии 0 (1), 25 (2), 50 (3), 75 (4) и 100 (5) мкМ гербицида 2,4-DB. Каждая кривая была получена путем усреднения 20-30 независимых лазерных импульсов, энергия возбуждения составляла 5,6 мДж/импульс. Гладкие кривые являются лучшей аппроксимацией по уравнению 56.

Изменение промежуточного поглощения аддукта $\text{MV}(\text{OH})^{2+}$ на 470 нм в присутствии различных концентраций гербицида 2,4-DB показана на **Рис. 26**. Аналогичные результаты были получены для всех других целевых соединений, использованных в исследовании. Стоит отметить, что амплитуда сигнала на 470 нм постепенно уменьшалась с увеличением концентрации 2,4-DB из-за конкуренции между гербицидом и MV^{2+} за OH^\bullet радикалы (**Рис. 26**). Однако во всех случаях отношение сигнал/шум достаточно высокое, чтобы определить значение k_{obs} с точностью 10-15%.

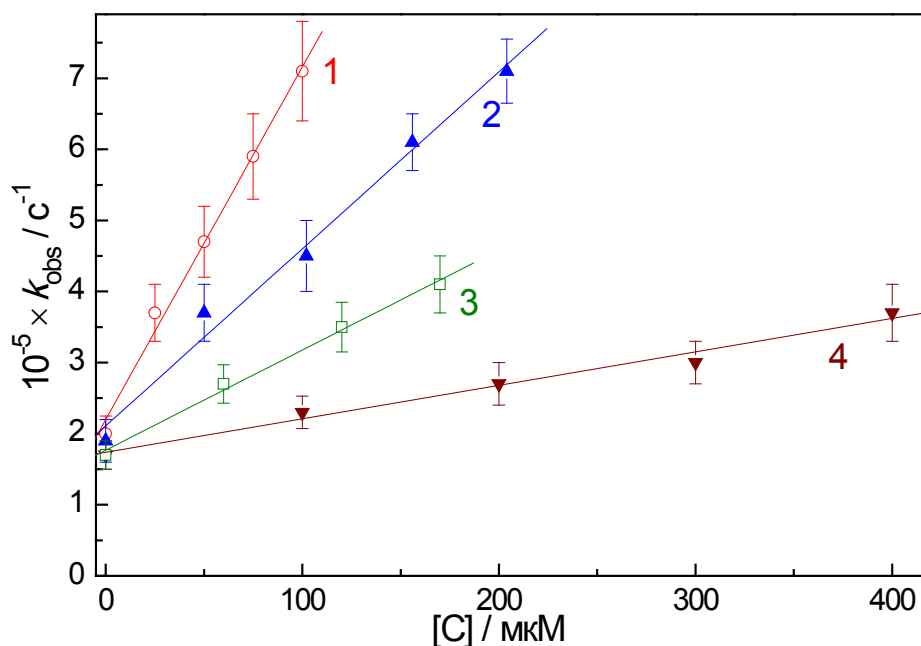


Рис. 27. Зависимость k_{obs} , рассчитанная по уравнению 58, от начальной концентрации 2,4-DB (1), MSM (2), TRI (3) и AMT (4). Прямые линии – наилучшая аппроксимация по формуле 57.

Было получено очень хорошее соответствие для всех концентраций 2,4-DB, а также для других соединений (**Рис. 27**), что подтверждает правильность упрощенной кинетической схемы (54 и 56) и позволяет рассчитать значения k_{OH}^{X} для исследуемых пестицидов (**таблица 8**).

Анализ данных, представленных в **таблице 8**, позволяет сделать вывод, что наш подход дает значения k_{OH}^{X} , которые хорошо совпадают с результатами, полученными как стационарными (стационарный фотолиз, озонирование), так и методами с временным разрешением (LPF, PR). Стоит отметить, что значения k_{OH}^{X} практически не зависят от pH для исследуемых соединений. Это может быть объяснено тем фактом, что изученные гербициды (за исключением AMT, ATR и DIC) не содержат кислотно-основного заместителя, непосредственно связанного с ароматической π -системой.

По этой причине депротонирование алифатического заместителя не приводит к существенному изменению окислительно-восстановительных свойств молекулы-мишени и ее реакционной способности по отношению к гидроксильному радикалу. Это хорошо видно при сравнении значений k_{OH}^{X} для 2,4-DB, 2,4,5-Т и TRI, которые практически одинаковы как для нейтральной, так и для анионной форм гербицида. В случае ATR при любом значении pH выше 2.5 это соединение существует в нейтральной форме ($\text{pK}_a = 1.6$), поэтому значения k_{OH}^{X} для этого соединения не зависят от pH (**таблица 8**). Аналогичная ситуация ожидается для DIC (pK_a

= 1.9), которое существует в виде моноаниона в экологически значимом диапазоне pH. Для АМТ, который содержит способную к протонированию аминогруппу, непосредственно присоединенную к триазольной π -системе, k_{OH}^{X} увеличивается примерно в 1.6 раза для нейтральной формы по сравнению с катионной (таблица 8). Таким образом, мы можем заключить, что для ароматических аминов, фенолов и аналогичных соединений со значениями рКа выше 3, значения k_{OH}^{X} , полученные с помощью нашего подхода, могут быть использованы только в качестве предварительных оценок реакционной способности соединений по отношению к гидроксильному радикалу при более высоком pH.

Однако наш подход позволяет измерять значения k_{OH}^{X} для набора целевых соединений (от двух до четырех) в течение суток благодаря высокому аналитическому сигналу аддукта $\text{MV}(\cdot\text{OH})^{2+}$ и использованию регистрации сигнала на выделенной длине волны (470 нм). Это значительно проще, чем при традиционном подходе с использованием методов LFP или PR, когда сначала необходимо найти максимум поглощения неизвестного аддукта радикала $\cdot\text{OH}$ с исследуемым загрязнителем. В случае же применения стационарных методов необходимо потратить время на поиск подходящего конкурирующего стандарта и на времязатратные ВЭЖХ-измерения.

3.4. Импульсный фотолиз гидроксокомплекса железа (355 нм) и персульфата калия (266 нм) в присутствии p-ASA

Для определения эффективности деградации целевых загрязнителей в AOPs одним из ключевых параметров является константа скорости реакции активных радикалов с изучаемым соединением. В данном разделе на примере пара-арсаниловой кислоты, характерного представителя органических мышьяксодержащих сельскохозяйственных пищевых добавок, определены константы скорости реакции гидроксильных и сульфатных радикалов с p-ASA (Рис. 28), а также свойства образующихся в этих реакциях вторичных органических интермедиатов.

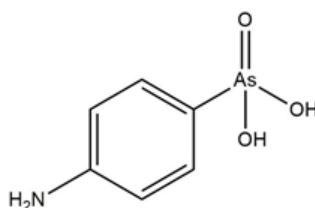


Рис. 28. Структурная формула p-ASA.

Гидроксидный комплекс $[\text{FeOH}]^{2+}$ в кислой среде использовался в качестве стандартной системы по фотогенерации гидроксильного радикала [152] для получения информации о константе скорости реакции $\bullet\text{OH}$ радикала с нейтральной формой *p*-ASA и спектральных свойствах



короткоживущего аддукта данной реакции.

На **Рис. 29** представлен спектр поглощения аддукта $\bullet\text{OH}$ радикала с *p*-ASA (*p*-ASA- $\bullet\text{OH}$) с максимумом поглощения на 430 нм. Сравнивая величину начального просветления в полосе поглощения комплекса $[\text{FeOH}]^{2+}$ на 320 нм ($\Delta A^{320\text{nm}}$) и величину $\Delta A^{430\text{nm}}$, можно определить по известному коэффициенту поглощения для $[\text{FeOH}]^{2+}$ на 320 нм ($\epsilon = 1560 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [139]) значение $\epsilon^{430} = 1600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ для аддукта (**Рис. 29**, вставка).

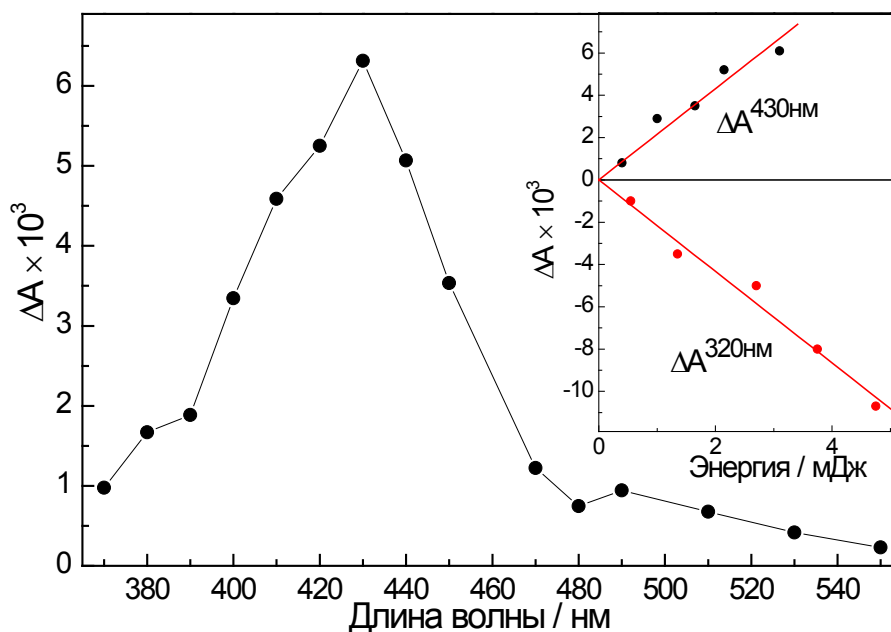


Рис. 29. Импульсный фотолиз (355 нм, 7.7 мДж/импульс) комплекса $[\text{FeOH}]^{2+}$ ($1.1 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 2.9$) в присутствии $2.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ *p*-ASA. Спектр промежуточного поглощения через 8 мкс после возбуждающего импульса. Вставка: зависимость начального просветления в полосе поглощения гидроксокомплекса железа на 320 нм ($\Delta A^{320\text{nm}}$) и максимальной амплитуды сигнала промежуточного поглощения на 430 нм ($\Delta A^{430\text{nm}}$), полученной по формуле (61), от энергии возбуждающего импульса.

Кинетические кривые на 430 нм состоят из двух участков: начального роста, вызванного реакцией $\bullet\text{OH}$ радикала с *p*-ASA, и последующего спада, связанного с гибелью образовавшегося аддукта. Кинетические кривые при разных концентрациях *p*-ASA хорошо аппроксимируются по формуле 61 (Рис. 30А):

$$\Delta A(t) = \Delta A^{430 \text{ nm}} [e^{-k_d t} - e^{-k'_{60} t}] \quad (61)$$

Где $k'_{60} = k_{60}[p\text{ASA}] + k_q$ – наблюдаемая константа скорости гибели $\bullet\text{OH}$ радикала, k_q – эффективная константа гибели $\bullet\text{OH}$ радикала во всех остальных реакциях (рекомбинации, реакции с ионами Fe(II) и другими возможными примесями в растворе). k_d – эффективная константа гибели аддукта $\bullet\text{OH}$ радикала с *p*-ASA.

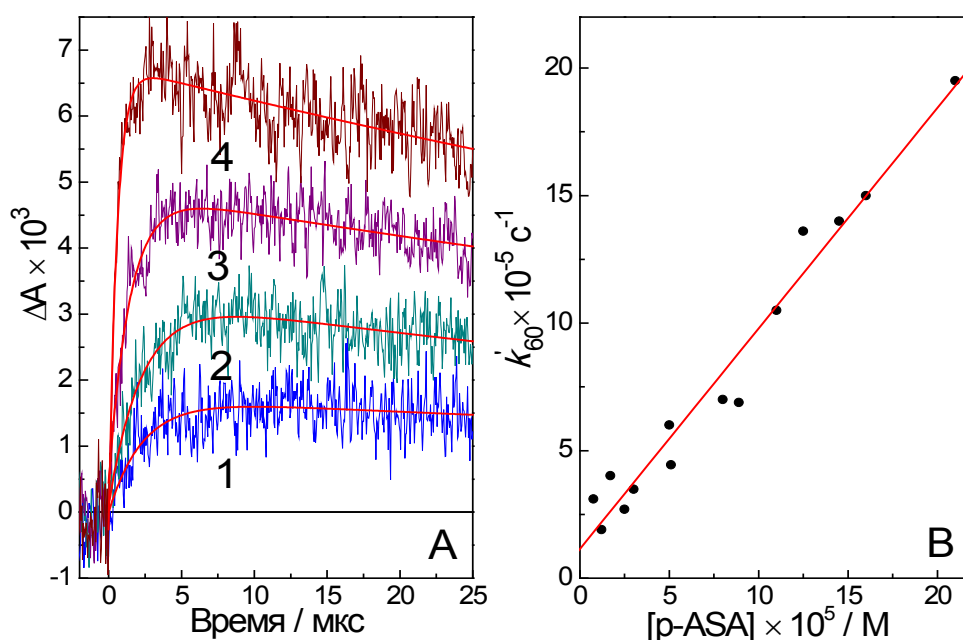


Рис. 30. Импульсный (355 нм, 5.3 мДж/импульс) фотолиз комплекса $[\text{FeOH}]^{2+}$ ($1.1 \times 10^{-3} \text{ M}$, pH = 2.9) в присутствии *p*-ASA. А - Кинетические кривые на 430 нм при концентрации *p*-ASA $1.7 \times 10^{-5} \text{ M}$ (1), $5.1 \times 10^{-5} \text{ M}$ (2), $1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ (3), $2.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ (4), соответственно. Гладкие кривые – наилучшая обработка по формуле (61). В - Зависимость наблюдаемой константы образования сигнала на 430 нм от концентрации *p*-ASA.

Наблюдаемая константа k'_{60} линейно зависит от концентрации целевого соединения (Рис. 30В), что позволяет с хорошей точностью определить константу скорости реакции $\bullet\text{OH}$ радикала с *p*-ASA: $k_{60} = (8.6 \pm 0.5) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Данная величина попадает в диапазон значений (3×10^9 - $1.4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), характерных для реакций гидроксильного радикала с пара-

производными анилина [21]. Мы предполагаем, что $\bullet\text{OH}$ радикал будет реагировать с близкой константой скорости и с моноанионной формой p-ASA, что будет обеспечивать эффективное окисление данного соединения гидроксильным радикалом в широком диапазоне значений pH.

Для получения сульфатного радикала и изучения его реакции с моноанионом p-ASA проводили импульсный (266 нм) фотолиз персульфата калия при pH 7. Энергия возбуждения (порядка 1 мДж / импульс) была выбрана таким образом, чтобы пренебречь собственной фотохимией p-ASA [214]. На **Рис. 31** показана эволюция спектров промежуточного поглощения раствора PS с добавлением p-ASA при pH 7 и кинетические кривые для трех характерных длин волн. Первоначально наблюдалась широкая полоса поглощения с максимумом на 440 нм, соответствующая спектру $\text{SO}_4^{\bullet-}$ радикала [150], которая затем сужается и растет по амплитуде с последующим уменьшением сигнала (**Рис. 31А**).

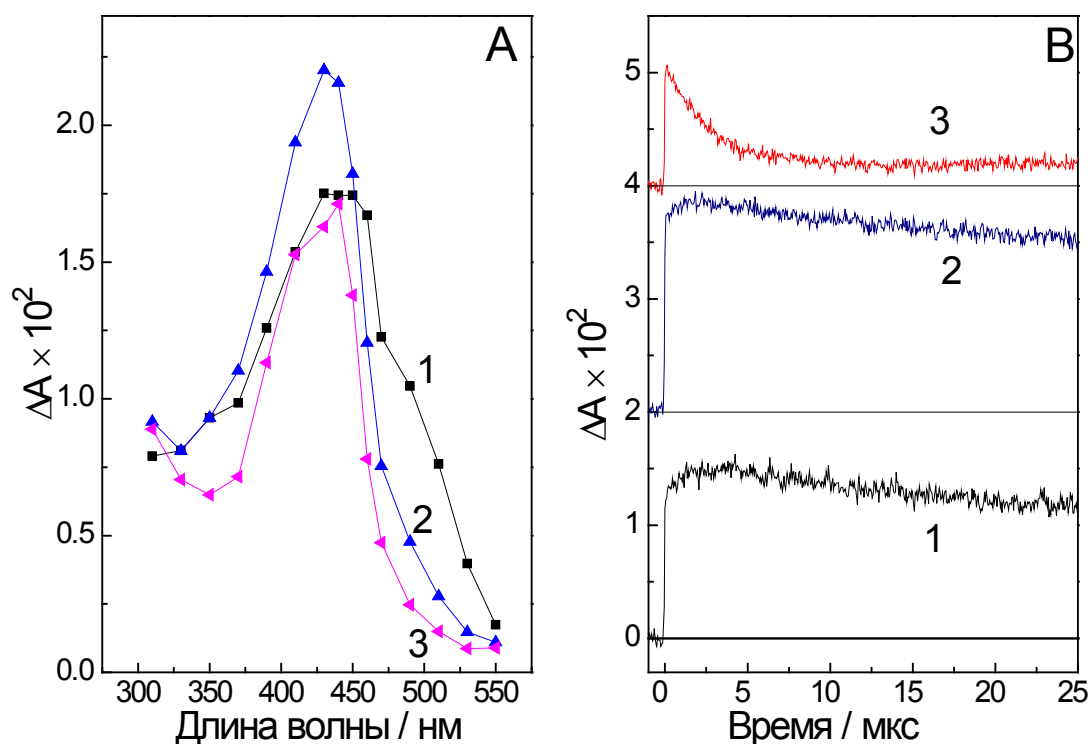
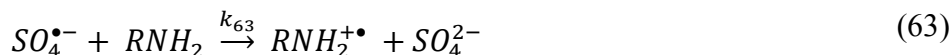


Рис. 31. Лазерный импульсный фотолиз (266 нм) PS (0,045 М) в присутствии 10^{-4} М p-ASA. А) - спектры промежуточного поглощения через 0,05 (1), 3 (2) и 48 (3) мкс после возбуждения. В) - кинетические кривые на трех характерных длинах волн 390 (1), 450 (2) и 490 нм (3). Энергия возбуждения 1,3 мДж / импульс, pH = 7.

Вторичный промежуточный продукт, наблюдаемый при временной задержке более 3 мкс, был отнесен к катион-радикалу p-ASA ($\text{RNH}_2^{\bullet+}$), возникающему при реакции сульфатного

радикала с p-ASA (реакция 48). Аналогичный промежуточный продукт с максимумом поглощения при 430 нм ранее был зарегистрирован при фотоионизации p-ASA в результате прямого фотолиза [214].



Гибель радикала $RNH_2^{+\bullet}$ в начальные моменты времени может быть описана уравнением первого порядка (64) с эффективной константой скорости k_{64} :



Поскольку радикал $SO_4^{\bullet-}$ [150] подвергается эффективной рекомбинации в реакции (62), аналитическое решение для схемы реакций (62-64) не может быть найдено. Однако кинетические кривые изменения промежуточного поглощения на 490 нм были смоделированы численно методом Рунге-Кутты 4-го порядка с использованием кинетической схемы (62-64). Данная длина волны была выбрана по причине наиболее выраженного эффекта уменьшения времени жизни сульфатного радикала с увеличением концентрации целевого соединения (**Рис. 31В**). Для расчетов в качестве фиксированных параметров были взяты коэффициент поглощения сульфатного радикала на 490 нм $\varepsilon(SO_4^{\bullet-}) = 1000 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ [150] и константа рекомбинации этого радикала $2k_{62} = 2,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$, определенная по результатам обработки кинетической кривой на 490 нм по закону второго порядка в отсутствие p-ASA (**Рис. 32**, кривая 1). Остальные параметры были выбраны таким образом, чтобы достичь наилучшего согласования расчетных и экспериментальных кривых в широком диапазоне концентраций p-ASA (**Рис. 32**).

Значение константы скорости реакции радикала $SO_4^{\bullet-}$ с моноанионом pASA: $k_{63} = (2.4 \pm 0.4) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$. Наблюдаемая константа скорости исчезновения радикала $RNH_2^{+\bullet}$ и его коэффициент молярного поглощения на 490 нм: $k_{64} = (5.7 \pm 1.5) \times 10^3 \text{ c}^{-1}$ и $\varepsilon(RNH_2^{+\bullet}) = (3.4 \pm 0.5) \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Это позволяет оценить коэффициент поглощения $RNH_2^{+\bullet}$ в максимуме полосы на 430 нм: $\varepsilon^{430} = 2300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. При проведении аналогичного эксперимента при pH 3 оказалось (**Рис. 33**), что константа скорости реакции сульфатного радикала с нейтральной формой p-ASA $k_{63} = (7.3 \pm 0.6) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ в несколько раз больше, чем полученная для анионной формы, что свидетельствует о сильном влиянии кулоновского отталкивания при взаимодействии двух отрицательно заряженных частиц. Однако обе константы скорости близки к диффузионной, поэтому можно сделать вывод, что радикал $SO_4^{\bullet-}$ может легко окислять p-ASA в широком диапазоне pH даже при низкой концентрации целевого соединения.

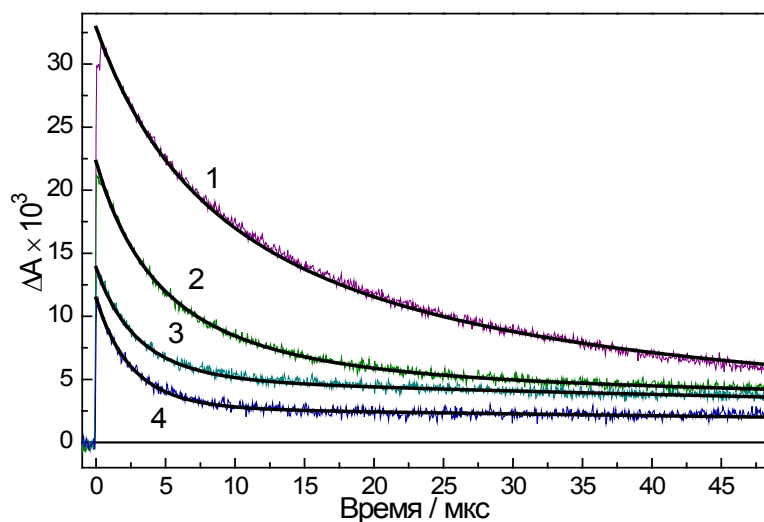


Рис. 32. Лазерный импульсный фотолиз (266 нм) 0.045 М PS в присутствии p-ASA при pH 7. Кинетические кривые (490 нм) при концентрациях p-ASA: 0 М (1), 5.7×10^{-5} М (2), 1.2×10^{-4} М (3) и 2.1×10^{-4} М (4), соответственно. Гладкие кривые являются результатами численного моделирования методом Рунге-Кутты 4-го порядка по кинетической схеме (62-64).

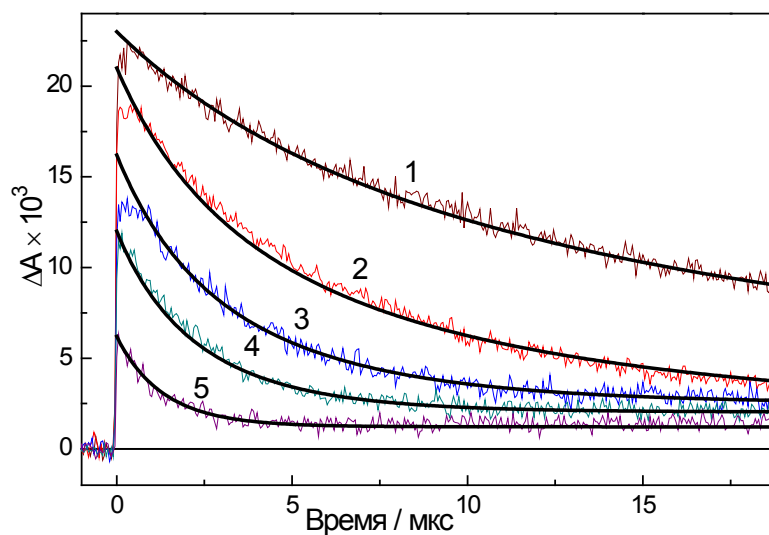


Рис. 33. Лазерный импульсный фотолиз (266 нм) 0.045 М PS в присутствии p-ASA при pH 2.9. Кинетические кривые (490 нм) при концентрациях p-ASA: 0 М (1), 2.2×10^{-5} М (2), 4.1×10^{-5} М (3), 5.7×10^{-5} М (4) и 9.8×10^{-5} М (5), соответственно. Гладкие кривые являются результатами численного моделирования методом Рунге-Кутты 4-го порядка по кинетической схеме (62-64).

3.5. Стационарный фотолиз (308 нм) оксалатного комплекса железа и персульфата калия в присутствии p-ASA

В данном пункте рассмотрено окисление p-ASA гидроксильным радикалом, возникающим при фотолизе оксалатного комплекса железа и дополнительного влияния на этот процесс сульфатных радикалов, возникающих при активации PS фотогенерируемыми ионами двухвалентного железа.

УФ облучение $\text{Fe}(\text{Ox})_3^{3-}$ комплекса в отсутствие p-ASA приводит к постепенной деградации комплекса в связи с окислением оксалатного лиганда и образованием фотоинертных комплексов Fe(III), поглощающих в районе 360 нм [6]. При добавлении p-ASA время жизни комплекса увеличивается и наблюдается деградация целевого соединения, эффективность которой зависит от начальной концентрации p-ASA (Рис. 34).

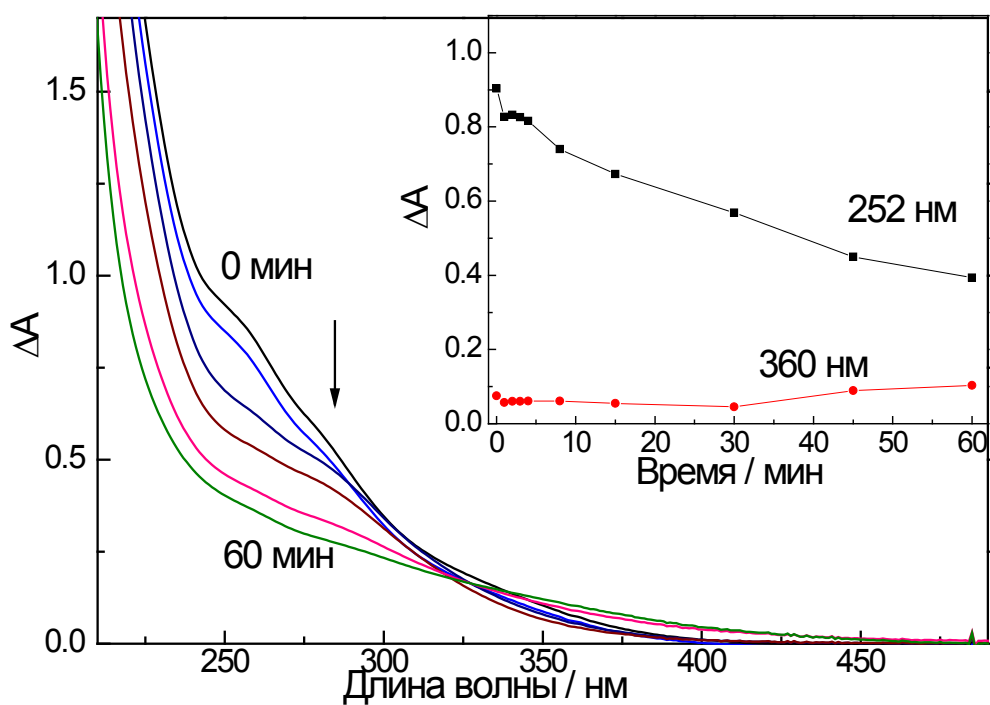


Рис. 34. Изменение спектра поглощения смеси перхлората железа, оксалат-ионов и p-ASA (начальная концентрация: 2×10^{-5} М, 5×10^{-4} М и 2×10^{-6} М, соответственно) при pH=5.6, в зависимости от времени облучения. Вставка: характерная зависимость поглощения раствора от времени облучения для максимума поглощения p-ASA (252 нм) и фотоинертных форм Fe(III) (360 нм).

Считая, что окисление p-ASA определяется преимущественно гидроксильными радикалами, которые расходуются на реакции с целевым соединением (65) и со всеми возможными примесями в растворе (66), можно получить формулу (78):



$$\frac{d[OH^\bullet]}{dt} = \varphi_{OH} * I_{abs} - k_q[OH^\bullet] - k_{65}[pASA][OH^\bullet] \quad (67)$$

$$\frac{d[pASA]}{dt} = -k_{65}[pASA][OH^\bullet] \quad (68)$$

$$\frac{d[pASA]}{dt} = -\frac{\varphi_{OH} * I_{abs}}{[pASA] + \frac{k_q}{k_{65}}} [pASA] \quad (69)$$

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{a * C}{C + b} \quad (70)$$

$$C = C_0 - b * \left(\ln \frac{C}{C_0} \right) - a * t \quad (71)$$

$$\ln \left(1 - \frac{\Delta C}{C_0} \right) \approx -\frac{\Delta C}{C_0} \quad (72)$$

$$C_0 - \Delta C = C = C_0 + b * \frac{\Delta C}{C_0} - a * t \quad (73)$$

$$\Delta C * \left(1 - \frac{b}{C_0} \right) = a * t \quad (74)$$

$$\Delta C = a * \left(\frac{C_0}{C_0 + b} \right) * t \quad (75)$$

$$C = C_0 - a * \left(\frac{C_0}{C_0 + b} \right) * t \quad (76)$$

$$k_{obs} = a * \frac{C_0}{C_0 + b} \quad (77)$$

$$C(t) = C_0 - k_{obs} * t \quad (78)$$

Где C_0 – начальная концентрация p-ASA, $C(t)$ – текущая концентрация p-ASA, t – время, $a = \varphi_{OH} * I_{abs}$ и $b = \frac{k_q}{k_{65}}$, k_{obs} – наблюдаемая константа скорости:

$$k_{obs} = \frac{\varphi_{OH} * I_{abs} * C_0}{C_0 + k_q/k_{65}} \quad (79)$$

Где φ_{OH} – квантовый выход образования $^\bullet OH$ радикала, I_{abs} – интенсивность поглощенного света.

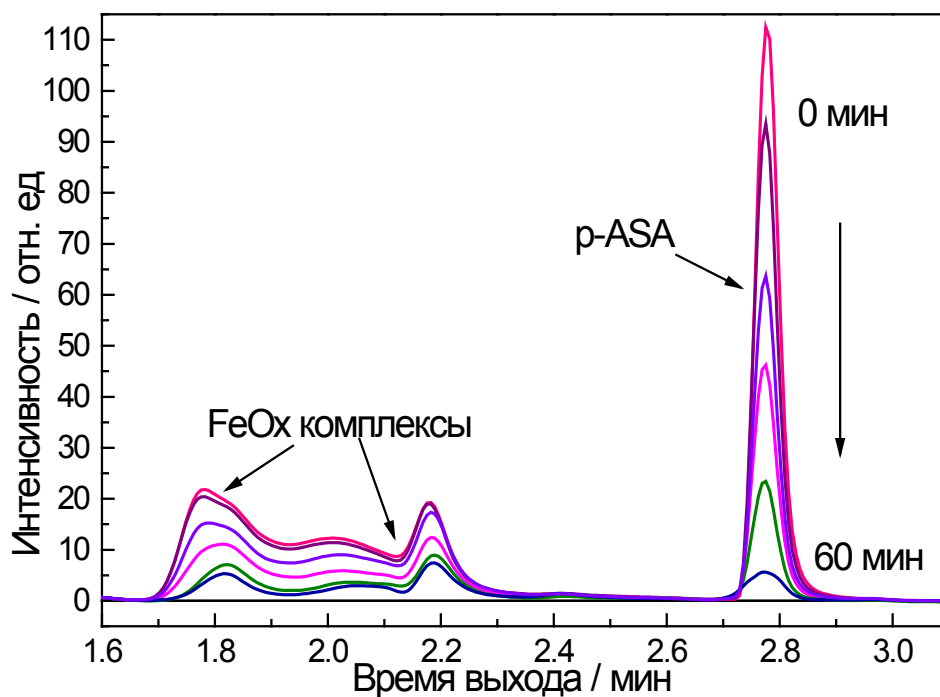


Рис. 35. ВЭЖХ хроматограммы ($\lambda_{\text{рег}} = 250 \text{ нм}$) фотолизованного ($\lambda_{\text{обл}} = 308 \text{ нм}$) раствора p-ASA с нормальным содержанием кислорода в зависимости от времени облучения. Начальная концентрация ионов железа, оксалат-ионов и p-ASA составляла $2 \times 10^{-5} \text{ М}$, $3.6 \times 10^{-4} \text{ М}$ и $6.9 \times 10^{-6} \text{ М}$, соответственно. $\text{pH} = 5.6$

Величины k_{obs} для ряда концентраций p-ASA были получены из линейной аппроксимации изменения площади пиков p-ASA на УФ хроматограммах (**Рис. 35**) на начальной стадии фотолиза при увеличении времени облучения (**Рис. 36А**). Полученные данные хорошо аппроксимируются формулой (79) (**Рис. 36В**), что позволяет оценить квантовый выход образования $\bullet\text{OH}$ радикала при фотолизе комплекса $\text{Fe}(\text{Ox})_3^{3-}$: $\varphi_{\text{OH}} = 0.19$.

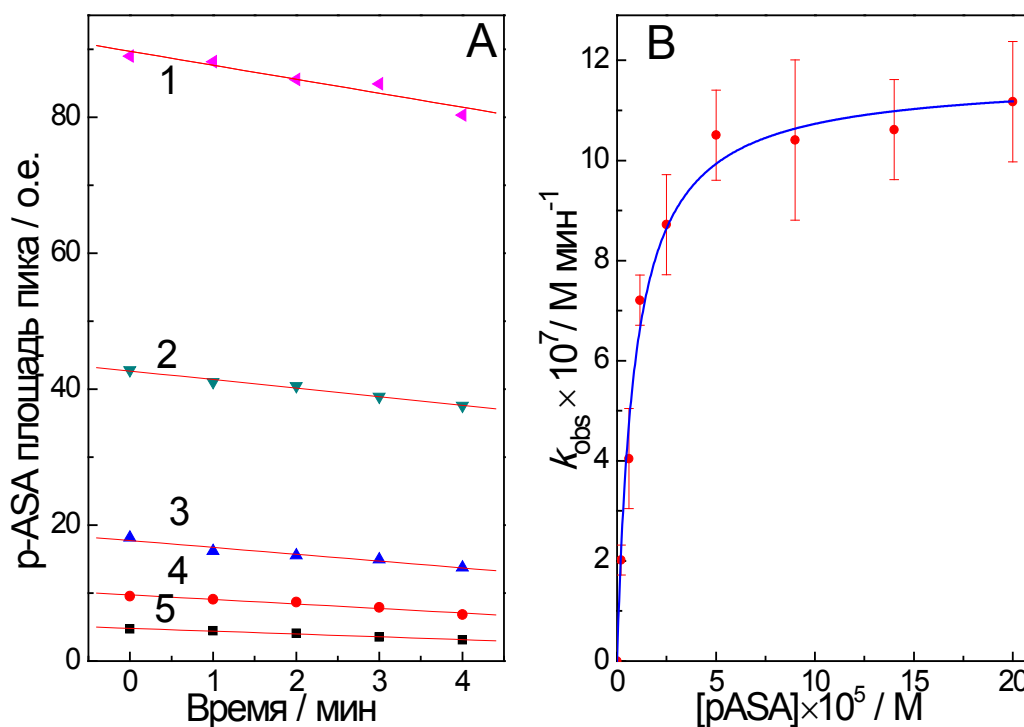


Рис. 36. (А) Зависимость начальной площади хроматографического пика р-АSА на 250 нм от времени облучения для разных концентраций р-АSА: 5×10^{-5} М (1), $2,5 \times 10^{-5}$ М (2), $1,1 \times 10^{-5}$ М (3), 6×10^{-6} М (4), 2×10^{-6} М (5), сплошные линии – лучшие линейные аппроксимации по формуле (78). (В) Зависимость k_{obs} от концентрации р-АSА (точки) с наилучшей подгонкой по формуле (79) (сплошная кривая). Начальная концентрация ионов железа и оксалат-ионов во всех случаях составляла 2×10^{-5} М и 5×10^{-4} М, соответственно. рН=5.6.

На **Рис. 37А** изображена характерная зависимость концентрации различных форм мышьяка от времени облучения. Целевое соединение полностью деградирует уже через 40 минут после начала облучения. Из продуктов деградации, наибольшую концентрацию имеют неорганические формы мышьяка (в основном, As(V)). Следует отметить и значительный расход оксалат-иона, который составляет около 2/3 в данных условиях.

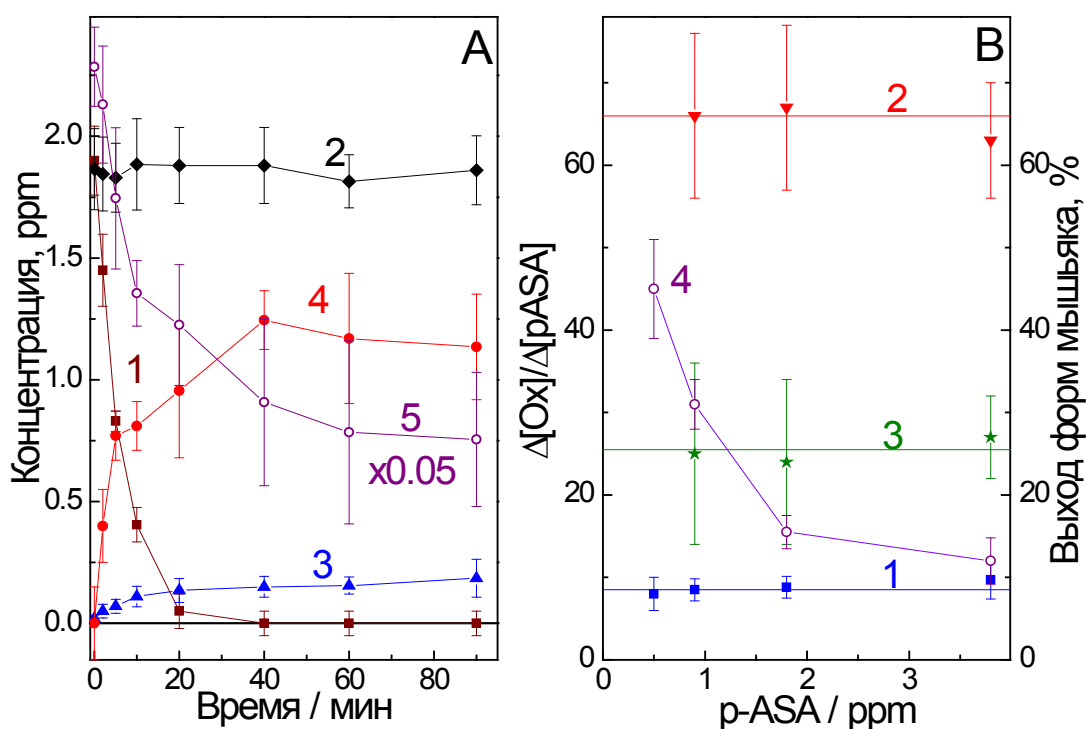


Рис. 37. (А) Изменение концентрации p-ASA (1), общего мышьяка (2), As(III) (3), As(V) (4), и оксалат-иона (5) (для оксалата данные поделены на 20 для лучшей визуализации). (В) Максимальный выход (%) различных форм мышьяка в зависимости от начальной концентрации p-ASA. (1) - As(III), (2) - As (V), (3) - органический мышьяк, рассчитанный как разница общего и всех неорганических форм мышьяка. (4) – количество оксалат-ионов, необходимое для окисления одной молекулы p-ASA. Начальные концентрации ионов железа, оксалат-ионов и p-ASA: 2×10^{-5} М, 5×10^{-4} М и 2.3×10^{-5} М, соответственно. pH=5.6.

Следует отметить, что при концентрации кислоты меньше 2 ppm ($1 \text{ ppm} = 1.33 \times 10^{-5}$ М) удается добиться 100% деградации p-ASA за 30-40 минут УФ облучения, однако при этом в системе накапливается большое количество (порядка 25%) неидентифицированных соединений органического мышьяка (**Рис. 37В**). При этом относительный выход неорганических форм мышьяка (приблизительно 75%) не зависит от начальной концентрации p-ASA (в диапазоне 0,5 - 4 ppm) и составляет приблизительно 9% и 66% для As(III) и As (V), соответственно (**Рис. 37В**). Полученные данные сопоставимы с результатами прямого фотолиза p-ASA, где при фотовозбуждении молекулы кислоты происходит разрыв связи C-As, приводящий к преимущественному образованию неорганических форм мышьяка [154, 214, 215]. По результатам хроматографического анализа, практически 100%-я деградация как целевого

соединения, так основных ароматических фотопродуктов может быть достигнута только при концентрациях *p*-ASA $< 7 \times 10^{-6}$ М (0,5 ppm). Однако при низких концентрациях *p*-ASA расход оксалат-ионов на окисление одной молекулы *p*-ASA значительно возрастает (**Рис. 37В**), что, скорее всего, связано с падением эффективности перехвата $\bullet\text{OH}$ радикалов *p*-ASA и, как следствие, увеличением вклада окисления оксалатных ионов в реакциях (80-81) [19]:

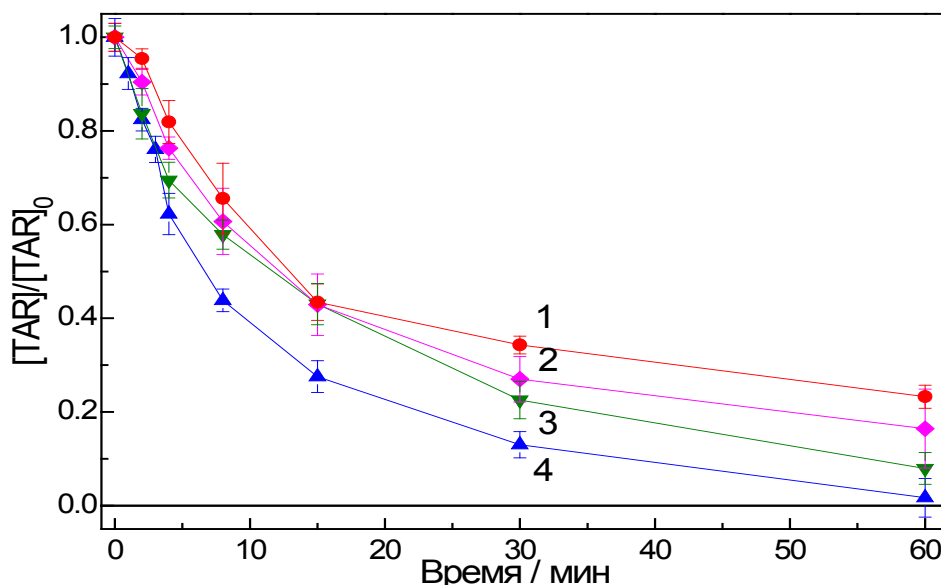
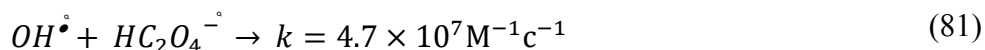
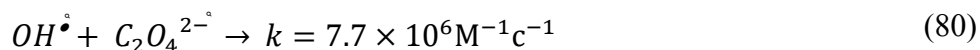


Рис. 38. Изменение содержания общей ароматики (TAR) в ходе стационарного (308 нм) фотолиза, начальная концентрация оксалата 1.2×10^{-4} М (1), 2.4×10^{-4} М (2), 3.6×10^{-4} М (3), 5×10^{-4} М (4), соответственно. Концентрация железа 2×10^{-5} М, *p*-ASA 6.5×10^{-6} М, начальный pH 5.2 – 6.0 в зависимости от концентрации оксалат-ионов.

Начальная концентрация оксалатных ионов в растворе также оказывает сильное влияние на эффективность фотодеградации *p*-ASA (**Рис. 38**). При увеличении их концентрации в четыре раза (с 1.2×10^{-4} до 5×10^{-4} М), степень деградации TAR изменяется от 80 до 98%. Подобный эффект неоднократно обсуждался в литературе [6, 136, 203] и был связан с повышением стабильности исходных комплексов и относительно меньшим расходом оксалата при УФ облучении [6].

Присутствие PS улучшает фотодеградацию *p*-ASA и позволяет снизить в несколько раз рабочую концентрацию оксалат-ионов в растворе с сохранением высокой эффективности фотодеградации целевого соединения и ароматических фотопродуктов (**Рис. 39**). Полученные

данные могут быть объяснены каталитическим разложением PS фотогенерируемыми ионами Fe(II) с регенерацией исходного оксалатного комплекса Fe(III) и дополнительным образованием окислительного сульфатного радикала:

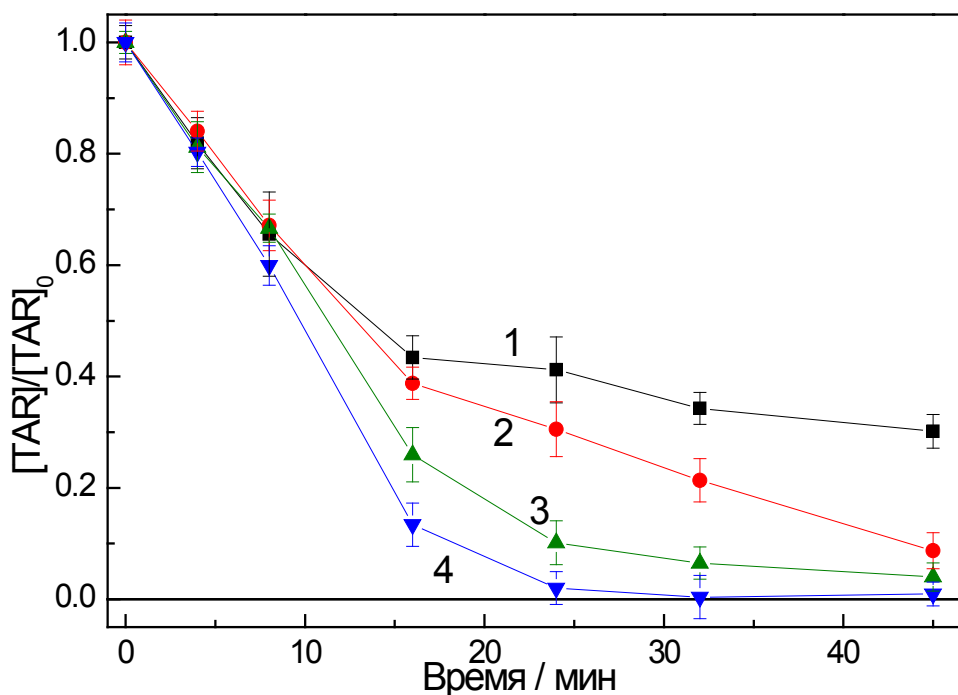


Рис. 39. Эволюция общей ароматики (TAR) в ходе стационарного (308 нм) фотолиза при начальной концентрации PS: 0 М (1), 1×10^{-4} М (2), 3.5×10^{-4} М (3), 10×10^{-4} М (4) на фотодеградацию p-ASA (7×10^{-6} М). Концентрация железа 2×10^{-5} М, концентрация оксалата 1.2×10^{-4} М. pH = 6.7.

Добавление PS также позволяет окислять p-ASA при более высокой концентрации загрязняющего вещества, при которой применение только оксалатного комплекса Fe(III) не дает успеха. На **Рис. 40** показана зависимость выхода различных форм мышьяка от времени облучения оксалатной системы p-ASA – Fe(III) в присутствии и отсутствии PS при начальной концентрации p-ASA около 3 ppm. Без PS наблюдается только частичная (около 50%) деградация p-ASA после 40 мин облучения (**Рис. 40А**). Кроме того, сумма p-ASA и неорганических форм мышьяка в конце облучения ($\approx 1,7$ ppm) значительно меньше общей концентрации мышьяка ($\approx 2,8$ ppm), что указывает на накопление мышьяксодержащих органических побочных продуктов с неизвестной токсичностью.

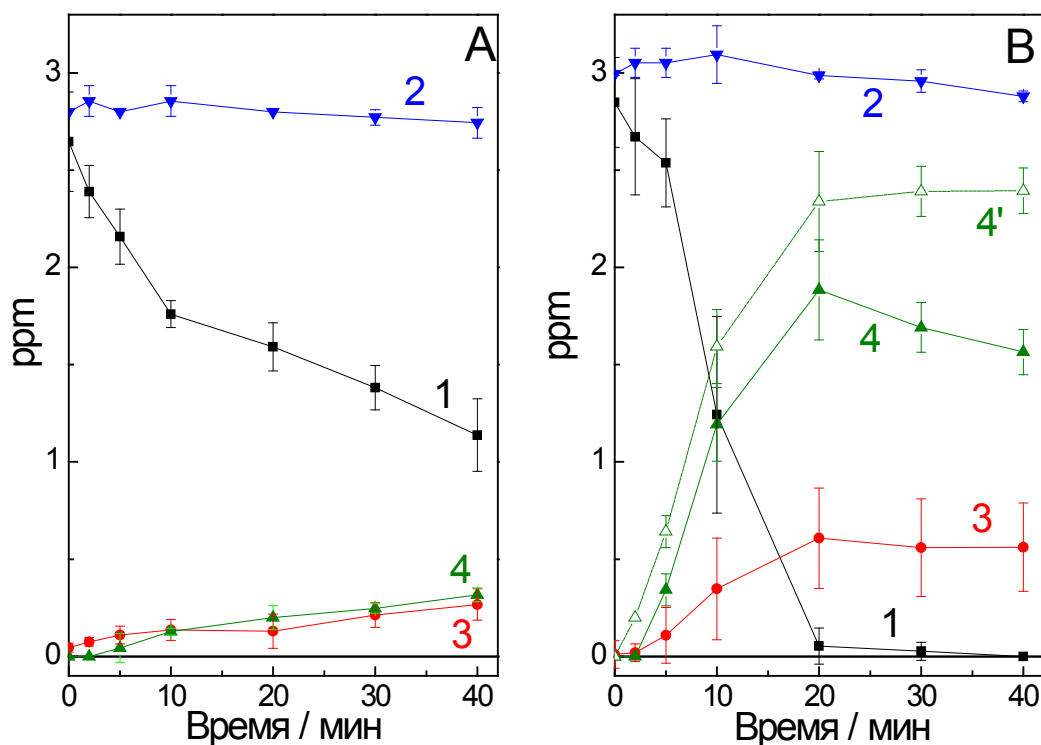


Рис. 40. Временная динамика трансформации форм мышьяка при УФ-фотолизе p-ASA в присутствии оксалата Fe(III) без (A) и с (B) PS: p-ASA (1), полный мышьяк (2), As(III) (3), As (V) (4). (4') - концентрация As(V), скорректированная на занижение сигнала СЕ. $[\text{Fe(III)}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{оксалат}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{PS}] = 0$ и 10^{-3} M , соответственно.

В присутствии PS (**Рис. 40B**) можно добиться полной деградации p-ASA с преобладанием образования неорганических форм мышьяка (главным образом As (V)), которые могут быть удалены стандартными методами очистки воды [216, 217]. Следует отметить, что концентрация As(V), измеренная методом капиллярного электрофореза (CZE), заметно снижается после 20 минут облучения (**Рис. 40B**). Для объяснения такого эффекта были проведены тестовые эксперименты в модельной системе As(V) – оксалат Fe(III) – PS без и с облучением в одних и тех же условиях.

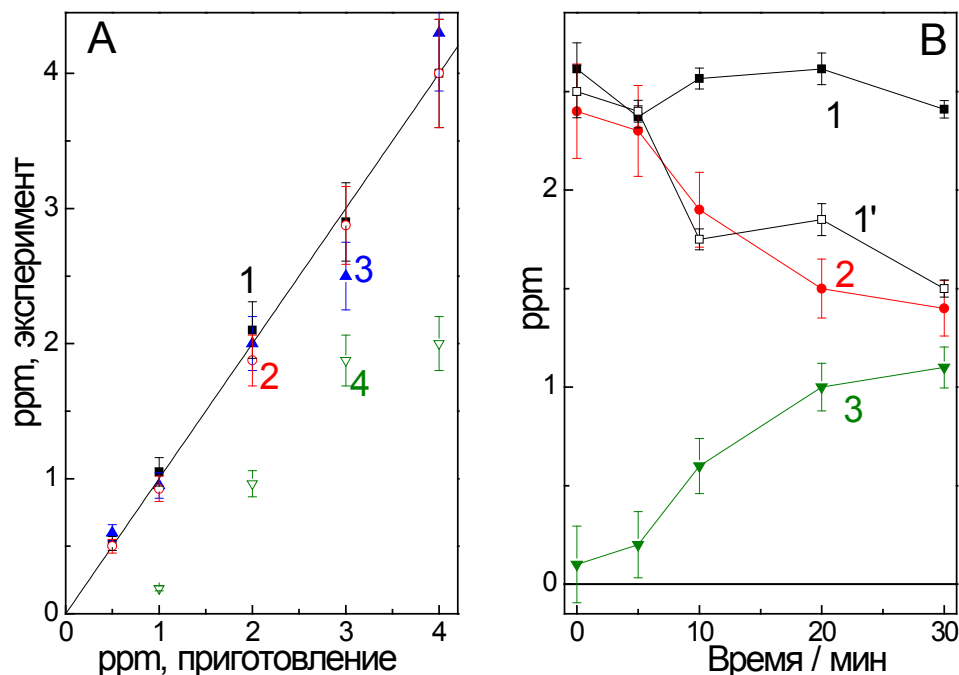


Рис. 41. (А) - сравнение концентрации As (V), измеренной методами ICP-AES (1,3) и CZE (2,4) без (1,2) и после 20-минутного облучения (3,4). (В) – изменение концентрации As (V), измеренное методом ICP-AES с (1) и без встряхивания (1') образцов и методами CZE (2) и разность (3) при облучении на 308 нм 2,5 ppm As(V) в присутствии оксалата Fe(III) и PS. $[Fe(III)] = 2 \times 10^{-5}$ М, $[оксалат] = 1.2 \times 10^{-4}$ М, $[PS] = 10^{-3}$ М, соответственно.

На **Рис. 41** показана разница между расчетной концентрацией As(V) и концентрацией, измеренной методами ICP-AES и CZE в различных условиях. Без облучения оба метода дают отличное согласие с расчетной концентрацией As (V) (**Рис. 41А**). Облучение не влияет на концентрацию As(V), измеренную методом ICP-AES, но приводит к выраженному снижению (0,7 – 2 ppm, в зависимости от исходного значения $[As(V)]$) сигнала As(V), измеренного методом CZE. Это расхождение увеличивается со временем облучения (**Рис. 41В**), указывая на то, что наблюдаемое явление обусловлено продуктами, накапливающимися при деградации Fe(III)-оксалатной системы. Аналогичный эффект наблюдался в нашей предыдущей работе [209], где фотоокисление p-ASA осуществлялось системой Fe(III)-оксалат без PS. Таким образом, следует ожидать регистрацию меньшего количества As(V) методом CZE за счет трансформации части As(V) в нерегистрируемые данным методом формы. Скорее всего, это содержащие As(V) коллоиды гидроксидов железа (например, $Fe_n(AsO_4)_m(OH)_{3(n-m)}$ [34]), образующиеся при деградации оксалатных комплексов железа(III) [133].

Еще одним свидетельством того, что часть мышьяка сорбируется на фотогенерированных комплексах железа, являются результаты измерения общей концентрации мышьяка в течение нескольких дней (**Рис. 42**), показывающие ее систематическое падение в отстоявшихся образцах с восстановлением исходной общей концентрации мышьяка путем встряхивания образцов перед анализом ICP-AES. Этот эффект также представлен на **Рис. 41** (кривые 1 и 1' для образцов с встряхиванием и без него). Это важный экспериментальный факт, так как мы одновременно окисляем p-ASA и адсорбируем образующийся As(V) в одном процессе, что будет полезно для разработки фотохимических методов для удаления мышьяксодержащих соединений из водных растворов.

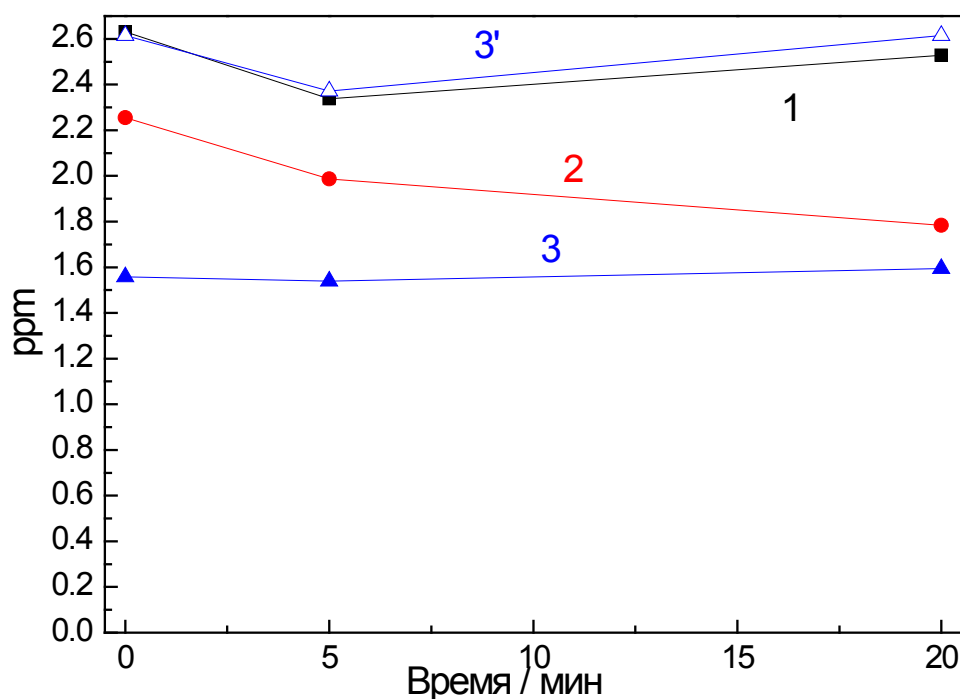


Рис. 42. Измерение общей концентрации мышьяка в образцах без и после 5 и 20 минут облучения на 308 нм, соответственно. Измерения в день облучения (1), через пять дней после облучения (2) и через восемь дней после облучения (3) без встряхивания образцов. (3') - Измерение общей концентрации мышьяка через восемь дней после облучения с предварительным встряхиванием образцов.

Предполагая, что p-ASA полностью превращается в неорганические формы мышьяка, мы можем оценить по данным **Рис. 40В**, что около 0.4 – 0.7 ppm As(V) теряется при 20 и 40 мин облучения, соответственно. Эта оценка ниже, чем предсказанная фотолизом модельной системы (≈ 1 ppm, **Рис. 41В**). Но можно учесть, что в модельной системе АФК, генерируемые

возбуждением оксалата Fe(III), немедленно реагируют с самим комплексом. В присутствии p-ASA эти активные частицы сначала вступают в реакцию с целевым загрязнителем и начинают разрушать комплекс только на заключительной стадии фотолитиза. Таким образом, можно ожидать лучшей стабильности системы Fe(III)-оксалат в присутствии p-ASA, чем в присутствии As(V).

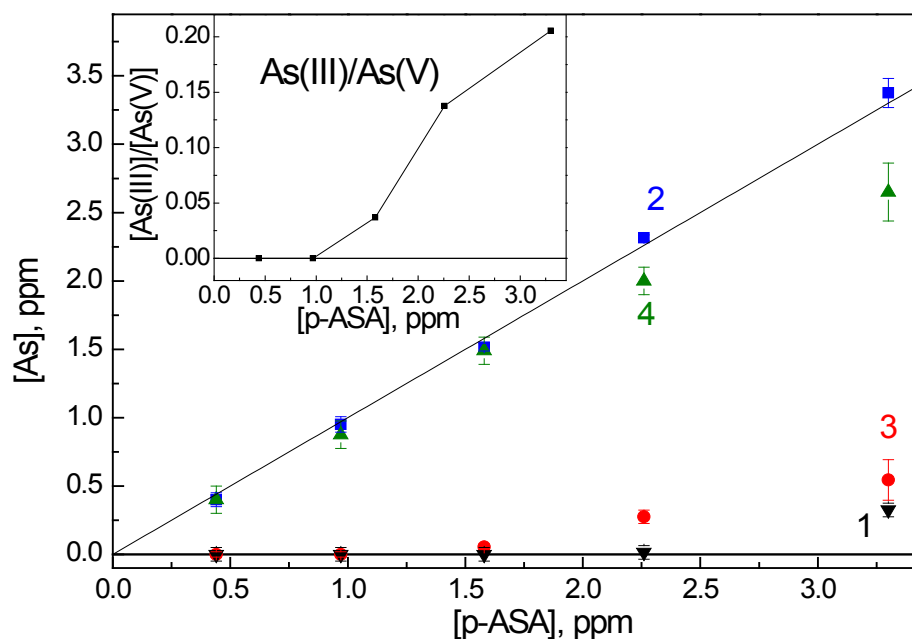


Рис. 43. Выход форм мышьяка после 20 мин УФ-фотолиза p-ASA в присутствии 2×10^{-5} M Fe(III), 1.2×10^{-4} M оксалата и 10^{-3} M PS: p-ASA (1), общий мышьяк (2), As(III) (3), As(V) (4). Прямая линия – линия $y = x$, показывающая, что общая концентрация мышьяка после 20 мин облучения равна начальной концентрации p-ASA. Вставка – соотношение $[As(III)]/[As(V)]$ после 20 мин облучения при различных начальных концентрациях p-ASA.

После коррекции концентрации As(V), измеренной методом CZE, можно сделать вывод, что в присутствии 10^{-3} M PS достигается полное окисление p-ASA до неорганического мышьяка при концентрации загрязнителя до 3 ppm. Соотношение As(III)/As(V) при окислении p-ASA зависит от начальной концентрации соединения. На **Рис. 43** показано распределение форм мышьяка в растворе после 20 мин облучения в зависимости от начальной концентрации p-ASA. Видно, что в этих условиях практически вся p-ASA превращается в неорганический мышьяк.

Наиболее существенно, что снижение концентрации p-ASA с 3.3 до 0.44 ppm приводит к снижению отношения As(III)/As(V) с 0.21 до пренебрежимо малого значения (**Рис. 43**, вставка). По-видимому, при низких концентрациях p-ASA весь фотогенерированный As(III) полностью

окисляется PS. По мере увеличения концентрации p-ASA происходит усиленный расход PS, что, в свою очередь, приводит к неполному окислению фотогенерированного As(III). При реальной концентрации загрязняющего вещества в сточных водах вся p-ASA, как ожидается, полностью преобразуется в As(V) в системе Fe(III) – оксалат – PS, что должно способствовать полному удалению целевого соединения из водного раствора.

На основе вышеизложенных результатов была предложена следующая схема фотодегградации p-ASA в системе Fe(III) – оксалат – PS (Рис. 44). Фотовосстановление оксалатного комплекса приводит к образованию Fe(II), которое окисляется PS и растворенным кислородом с появлением сульфатных и гидроксильных радикалов. Эти активные частицы реагируют с p-ASA с образованием соответствующих катион-радикала и аддукта p-ASA-•OH. Дальнейшее окисление вторичных радикалов приводит к образованию органических мышьяксодержащих продуктов и, далее, неорганических форм мышьяка (арсенит и арсенат). Если концентрация исходной p-ASA низкая, весь As(III) может быть окислен до As(V), подобный эффект наблюдался и в работе [218].

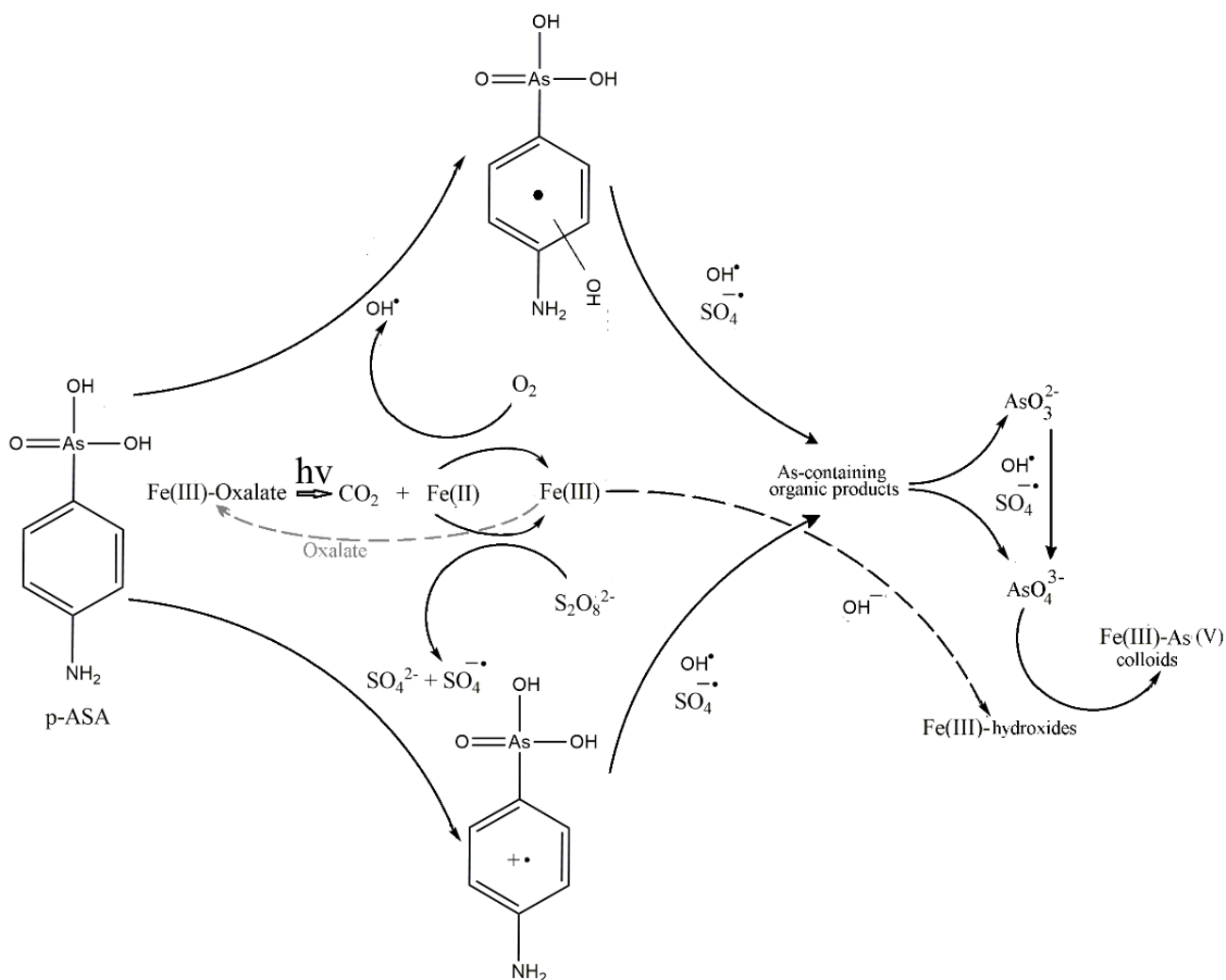


Рис. 44. Общая схема фотодегградации p-ASA в системе Fe(III)-оксалат - PS.

Окисленное растворенным кислородом и персульфатом Fe(II) переходит в исходную форму Fe(III), которая связывается оксалат-ионами с регенерацией исходного фотоактивного комплекса. Когда же оксалат-ион в растворе истощается, железо вступает в реакцию гидролиза с OH^- с образованием гидроксидов железа. Полученные гидроксиды связывают фотогенерируемый As(V), образуя медленно оседающие коллоиды, которые, по-видимому, могут быть далее удалены из раствора путем фильтрации или осаждения (**Рис. 44**).

3.6. Дегградация и минерализация гербицида триклопир в присутствии фотоактивных окислительных добавок

В предыдущем разделе на примере p-ASA было продемонстрировано, что недостаточно добиться 100% дегградации загрязняющего вещества, необходимо также достигнуть высокой (в идеале 100%) степени минерализации образцов, чтобы снять вопрос о возможной токсичности смеси, образующейся в процессе фотолиза. В данном разделе приведены данные по исследованию концентрации общего органического углерода (TOC) при фотоокислении гербицидов триклопира и 2,4-DB в присутствии цитратного комплекса железа $[\text{Fe}(\text{Cit})\text{OH}]^-$ без и с добавкой персульфата калия, как дополнительного окислительного агента.

Изменение спектров поглощения TRI в ходе стационарного фотолиза представлено на **Рис. 45А**. В целом, полученные данные соответствуют предыдущим результатам, опубликованным в работе [219], где использовалась фотохимическая кювета с меньшим объемом (10 мл) и длиной оптического пути (5 см). Наблюдается уменьшение интенсивности в полосах поглощения исходного соединения на 230 и 295 нм и формирование поглощения фотопродуктов в области 250-270 и 315-520 нм. В присутствии комплекса $[\text{Fe}(\text{Cit})\text{OH}]^-$ картина фотолиза в целом сохраняется, за исключением того, что в начальный период фотолиза наблюдается быстрое расходование комплекса на фоне сравнительно медленной дегградации целевого соединения (**Рис. 45В**).

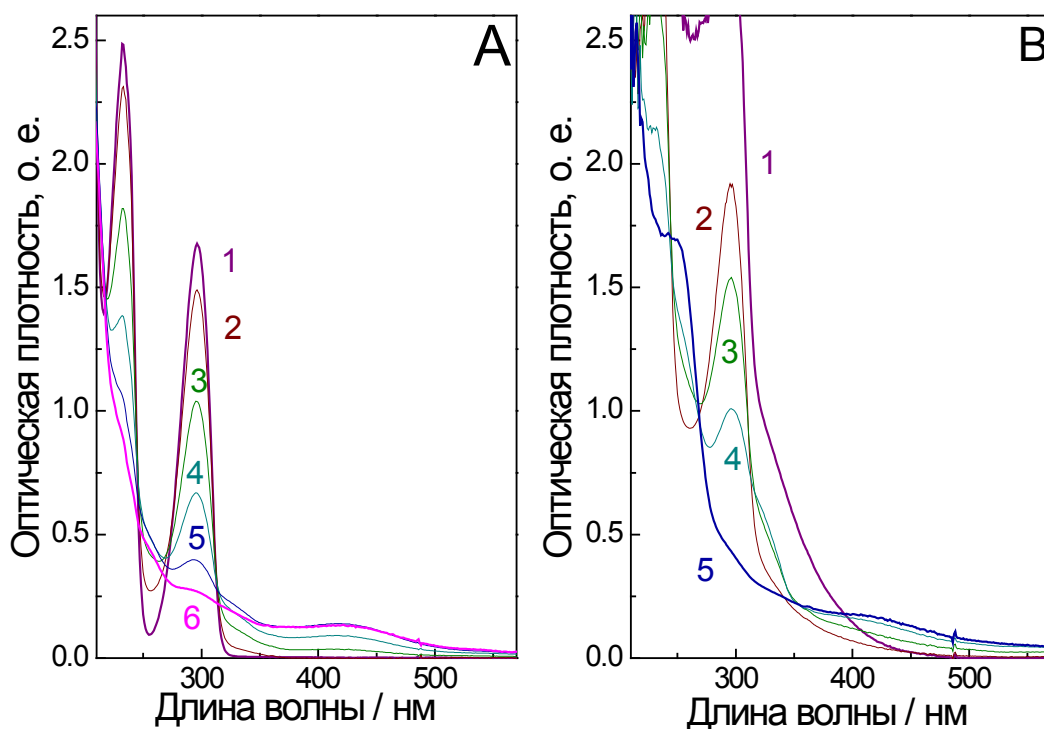


Рис. 45. Стационарный (308) фотолиз TRI без (A) и с (B) комплексом $[\text{Fe}(\text{Cit})\text{OH}]^-$. (A) – изменение оптических спектров после 0 (1), 15 (2), 45 (3), 80 (4), 130 (5) и 180 (6) мин облучения. (B) – изменение оптических спектров после 0 (1), 15 (2), 40 (3), 80 (4) и 180 (5) мин облучения. $[\text{TRI}] = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Fe}(\text{III})] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Cit}] = 10^{-4} \text{ M}$. pH 5.3.

Для определения степени фотодеградациии TRI и состава конечных фотопродуктов, были зарегистрированы хроматограммы облученных растворов в разных условиях. **Рис. 46А** представляет данные по фотолизу целевого соединения без добавок, за 3 часа облучения удается добиться почти полного расходования TRI, что связано с достаточно неплохим квантовым выходом прямого фотолиза данного соединения (4% [219]). Однако в облученной смеси остается достаточно много ароматических фотопродуктов, о чем свидетельствует наличие пиков с временами удерживания 9.4, 9.5, 9.8, 10.6 и 10.7 мин. Таким образом, фотолиз TRI без добавок не позволяет добиться глубокого окисления TRI до алифатических продуктов и диоксида углерода.

Добавка фотоактивных комплексов повышает скорость фотоокисления целевого соединения и снижает количество ароматических продуктов на глубоких стадиях облучения (**Рис. 46В**). Так, в случае использования комплекса $[\text{Fe}(\text{Cit})\text{OH}]^-$, после трех часов облучения в смеси не наблюдаются ароматические продукты.

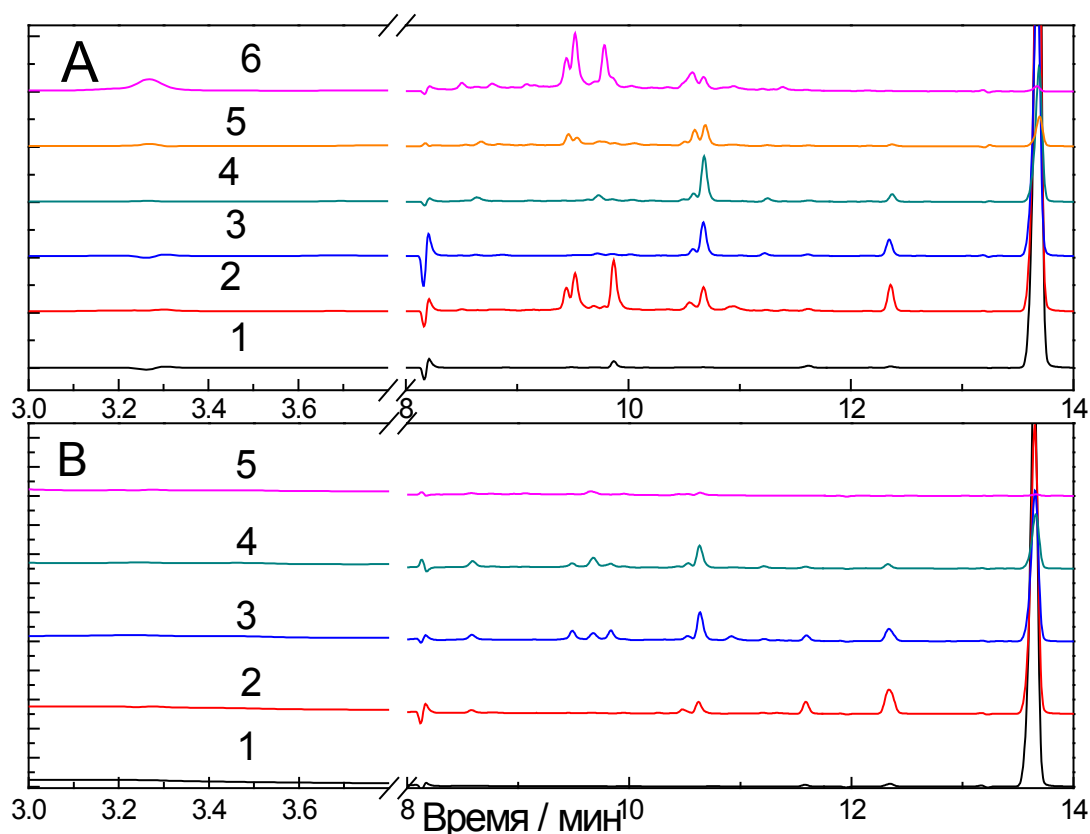


Рис. 46. Изменение хроматограмм (290 нм) при стационарном (308) фотолизе TRI без (А) и в присутствии (В) комплекса $[\text{Fe}(\text{Cit})\text{OH}]^-$. (А) – хроматограммы с регистрацией на 290 нм после 0 (1), 15 (2), 45 (3), 80 (4), 130 (5) и 180 (6) мин облучения. (В) – хроматограммы с регистрацией на 290 нм после 0 (1), 15 (2), 40 (3), 80 (4), 180 (5) мин облучения. $[\text{TRI}] = 2.5 \times 10^{-5}$ М, $[\text{Fe}(\text{III})] = 5 \times 10^{-5}$ М, $[\text{Cit}] = 10^{-4}$ М. рН 5.5.

На **Рис. 47** и **Рис. 48** представлены сводные данные по изменению концентрации TRI и содержания общего органического углерода (в ppm) при фотолизе без и с добавками фотоактивных комплексов железа. Следует отметить, что при отсутствии света за счет термического окисления TRI комплексами железа его концентрация меняется незначительно (треугольники (5) на **Рис. 47**). Во всех случаях, после 3 часов облучения удается достичь почти 100% дегградации целевого соединения, наличие $[\text{Fe}(\text{Cit})\text{OH}]^-$ несколько ускоряет процесс, однако общий положительный эффект не слишком велик. Это связано с тем, что присутствие комплексов железа приводит к снижению доли света, поглощаемого самим TRI, тем самым уменьшая скорость прямого фотолиза. Таким образом, положительный эффект добавки комплекса, связанный с генерацией АФК по реакциям (85-89), в значительной степени компенсируется падением эффективности прямого фотолиза целевого соединения.

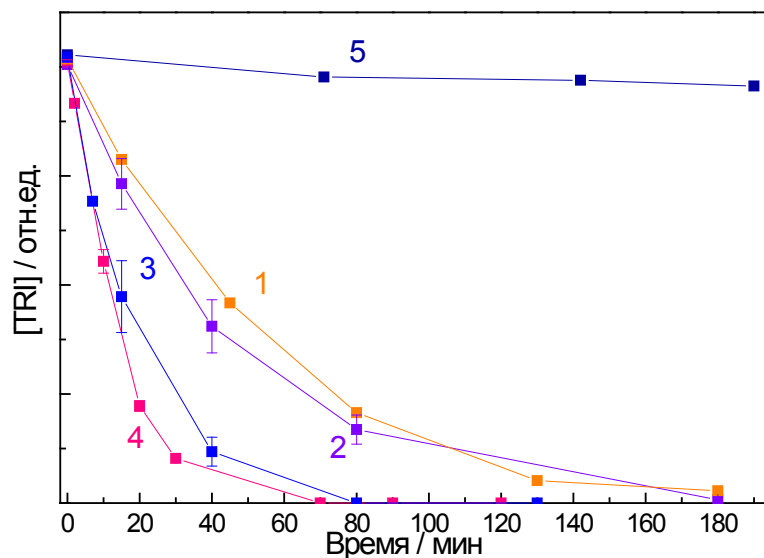


Рис. 47. Изменение концентрации TRI при стационарном (308 нм) фотолизе TRI в следующих условиях: без добавок (1), в присутствии комплекса $[\text{Fe}(\text{Cit})\text{OH}]^-$ при pH 5.3 (2), в присутствии PS (3), в присутствии PS и $[\text{Fe}(\text{Cit})\text{OH}]^-$ при облучении (4) и без него (5). $[\text{TRI}] = 2.5 \times 10^{-5}$ М, $[\text{Fe}(\text{III})] = 5 \times 10^{-5}$ М, $[\text{Cit}] = 10^{-4}$ М, $[\text{PS}] = 10^{-3}$ М.

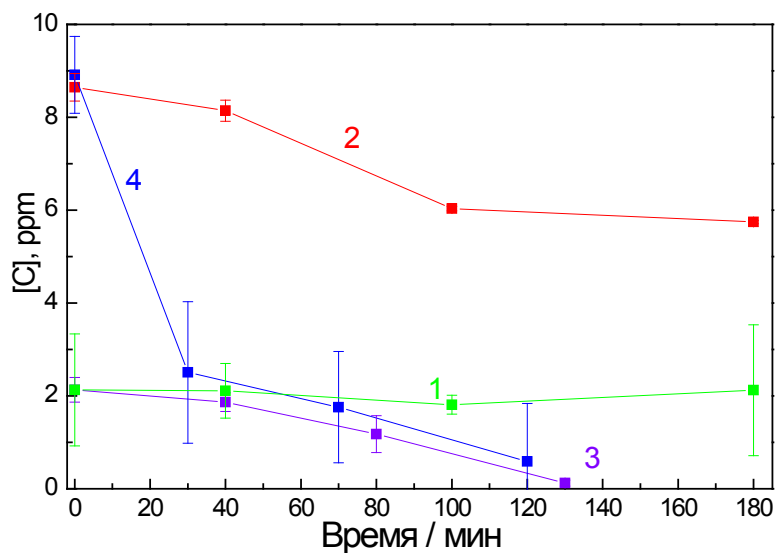


Рис. 48. Изменение концентрации ТОС при стационарном (308 нм) фотолизе TRI в следующих условиях: без добавок (1), в присутствии комплекса $[\text{Fe}(\text{Cit})\text{OH}]^-$ при pH 5.3 (2), в присутствии PS (3), в присутствии PS и $[\text{Fe}(\text{Cit})\text{OH}]^-$ (4). $[\text{TRI}] = 2.5 \times 10^{-5}$ М, $[\text{Fe}(\text{III})] = 5 \times 10^{-5}$ М, $[\text{Cit}] = 10^{-4}$ М, $[\text{PS}] = 10^{-3}$ М.

Однако при добавлении PS удаётся добиться не только полной деградации целевого соединения, но и его полной минерализации (**Рис. 47 (3)** и **Рис. 48 (3)**), при этом, по всей видимости, происходит активация PS продуктами фотодегradации исходного соединения.

Доказательством этому может служить тот факт, что измеренная по начальным точкам **рис. 45** скорость деградации TRI без персульфата 4×10^{-7} М/мин, а с персульфатом – 9.1×10^{-7} М/мин, то есть за счет персульфата окисляется дополнительно 5.1×10^{-7} М/мин гербицида. Однако, с учетом доли света (1.3%), поглощенного персульфатом на 308 нм, и известного квантового выхода фотолиза PS на этой длине волны (0.55 [150]), расчётная скорость генерации сульфатных радикалов равна 9×10^{-8} М/мин, таким образом, вклад в деградацию TRI от прямой генерации этих радикалов не может превышать 20%. В качестве продуктов фотолиза TRI, способных активировать персульфат, можно предположить дигидроксibenзолы, образование которых было показано в предыдущей статье лаборатории [219]. Данные соединения должны легко реагировать с PS с образованием семихинонных радикалов, которые дальше будут окисляться PS до соответствующих хинонов (**Рис. 49**)

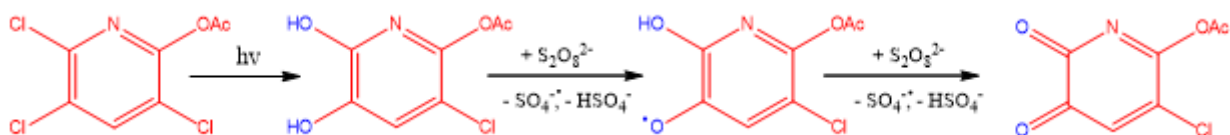
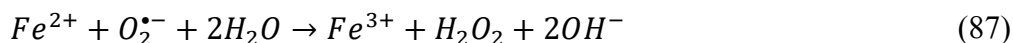
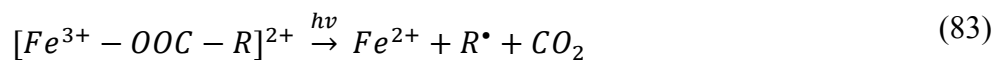


Рис. 49. Возможный механизм активации PS продуктами фотолиза гербицидов на примере одного из фотопродуктов прямого фотолиза TRI.

Использованием обеих фотоактивных добавок удаётся значительно ускорить процесс фотодегradации TRI, при этом вклад от комплекса железа связан с генерацией АФК по механизму (83-89):



В то же время, ТОС раствора практически не падает при прямом фотолизе TRI, что говорит о незначительной степени минерализации образцов, а в присутствии комплекса $[Fe(Cit)OH]^-$ ТОС падает на 3.7 ppm. Нужно отметить, что начальный вклад TRI в ТОС составляет 2.1 ppm, а остальная часть приходится на органический цитрат-ион. Таким образом,

в настоящий момент трудно вычислить точную степень минерализации самого TRI, так как падение ТОС обусловлено и фотодеградацией лиганда, входящего в состав используемых комплексов. Однако, основываясь на данных ВЭЖХ, свидетельствующих о существенном снижении концентрации ароматических продуктов в присутствии комплексов железа (**Рис. 46В**), можно предполагать падение ТОС и за счет частичной минерализации TRI.

Таким образом, PS имеет решающее значение не только для разложения, но и для полной минерализации загрязнителя. Даже без комплексов железа, активирующих персульфат, может происходить его активация с помощью промежуточных продуктов фотодегградации самого гербицида. Этот факт представляет значительный интерес, так как позволяет добиваться окисления TRI и сходных по структуре загрязнителей не только под действием жесткого UVC (254 нм) света, но и с использованием света UVB и UVA диапазонов, где поглощение самого персульфата незначительно.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Показано, что первичным интермедиатом в фотохимии цитратных и гликолатных комплексов железа является долгоживущий радикальный комплекс Fe(II). Определены первичный и стационарный квантовые выходы фотолиза данных комплексов, показана зависимость последнего от концентрации растворенного кислорода и исходного соединения.
2. Предложен экспресс-метод определения констант скоростей реакций $\bullet\text{OH}$ радикала с использованием дикатиона метилвиологена в качестве селективной ловушки и комплекса $[\text{FeOH}]^{2+}$ в качестве фотолитического источника радикала. Данный метод протестирован на широком наборе органических гербицидов и полученные результаты хорошо коррелируют с литературными данными.
3. Предложена методика определения квантовых выходов генерации гидроксильного радикала при фотолизе карбоксилатных комплексов железа, которая протестирована на примере оксалатного комплекса. Показано, что данная система генерирует $\bullet\text{OH}$ радикал с высоким квантовым выходом (~ 0.25), который слабо зависит от концентрации лиганда, pH и длины волны возбуждения, что позволяет рекомендовать оксалатные комплексы железа в качестве эффективной гомогенной системы фотогенерации АФК в водных растворах.
4. Определены реакционная способность гидроксильных и сульфатных радикалов по отношению к пара-арсаниловой кислоте и свойства образующихся органических интермедиатов. Указаны условия, позволяющие добиться полной дегградации p-ASA и ее ароматических продуктов в присутствии оксалата железа без и с добавками персульфата калия. Показано, что при совместном присутствии оксалата железа и PS можно существенно снизить рабочую концентрацию лиганда и возможно добиться полной конверсии p-ASA в арсенат-ион.
5. Показано, что фотолиз цитратных комплексов железа при pH 5 в сочетании с PS приводит к эффективной минерализации гербицида триклопир, при этом продемонстрирована необычная активация персульфата продуктами прямого фотолиза этого соединения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Главные и особые слова благодарности хочется выразить научному руководителю, к.х.н. И.П. Позднякову за определяющую роль в жизни автора, проявленное терпение, наставничество и бесценный переданный опыт. Автор также глубоко признательна д.ф.-м.н. Е.М. Глебову за обучение, советы и за всесторонне оказанную помощь в подготовке данной работы. Благодарственных слов заслуживают и соавторы совместно опубликованных статей, в частности: д.х.н. В.Ф. Плюснин, к.ф.-м.н. В.П. Гривин, к.х.н. О.А. Снытникова, к.ф.-м.н. П.С. Шерин, к.ф.-м.н. Р.Г. Федунов, к.х.н. Е.В. Полякова, д.х.н. О.В. Шуваева, к.х.н. О.С. Кощеева и к.х.н. А.В. Михайлис, содействие которых во многом способствовало продвижению исследований. Автор благодарит д.х.н. Н.М. Бажина, а также других сотрудников лаборатории фотохимии, работающих совместно с автором в разные периоды времени, за необыкновенно дружественную коллективную атмосферу, поддержку и совместные дискуссии. Наконец, отдельной строкой нельзя не отметить содействие сотрудников Института, без усилий и помощи которых данная работа оказалась бы завершена существенно позже, а также кафедры химической и биологической физики и НГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ameta, S. C. Introduction. Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment // *Emerging Green Chemical Technology*. – 2018. – P. 1–12.
2. Sievers, M. Advanced oxidation processes // *Treat. Water Sci.* – 2011. – V. 4. – P. 377–408.
3. Faus, B.C., Zepp, R.G. Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: Roles in the chemistry of atmospheric and surface waters // *Environ Sci. Technol.* – 1993. – V. 27. – P. 517–522.
4. Wu, F., Deng, N. Photochemistry of hydrolytic iron(III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview // *Chemosphere*. – 2000. – V. 41 (8). – P. 1137–1147.
5. Zuo, Y., Hoigné, J. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes // *Environ. Sci. Technol.* – 1992. – V. 26. – P. 1014–1022.
6. Pozdnyakov, I.P., Sherin, P.S., Nikolai, Bazhin, Victor, Plyusnin. [Fe(Ox)₃]³⁻ complex as a photodegradation agent at neutral pH: advances and limitations // *Chemosphere*. – 2018. – V. 195. – P. 839–846.
7. Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R., Carter, S.R. The use of iron in advanced oxidation processes // *J. Adv. Oxid. Technol.* – 1996. – V. 1. – P. 18–26.
8. Deng, Y., Zhao, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment // *Current Pollution Reports*. – 2015. – V. 1(3). – P. 167–176.
9. Giannakis, S., Liu, S., Carratalà, A., Rtimi, S., Talebi Amiri, M., Bensimon, M., Pulgarin, C. Iron oxide-mediated semiconductor photocatalysis vs. heterogeneous photo-Fenton treatment of viruses in wastewater. Impact of the oxide particle size // *Journal of Hazardous Materials*. – 2017. – V. 339. – P. 223–231.
10. Giannakis, S., Liu, S., Carratalà, A., Rtimi, S., Bensimon, M., & Pulgarin, C. Effect of Fe(II)/Fe(III) species, pH, irradiance and bacterial presence on viral inactivation in wastewater by the photo-Fenton process: Kinetic modeling and mechanistic interpretation // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – V. 204. – P. 156–166.
11. Shen, J., Ding, T., Zhang, M. Analytical techniques and challenges for removal of pharmaceuticals and personal care products in water // *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*. – 2019. – P. 239–257.
12. Villegas-Guzman, P., Giannakis, S., Rtimi, S., Grandjean, D., Bensimon, M., de Alencastro, L. F., Torres-Palma, R., Pulgarin, C. A green solar photo-Fenton process for the elimination of bacteria and micropollutants in municipal wastewater treatment using mineral iron and natural organic acids // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – V. 219. – P. 538–549.

13. Belikov, Y. A., Snytnikova, O. A., Grivin, V. P., Plyusnin, V. F., Xu, J., Wu, F., Pozdnyakov, I. P. Photolysis of Fe(III) complex with ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid and its efficiency in generation of •OH radical // *Chemosphere*. – 2022. – V. 309 (Pt 1). – P. 136657.
14. Pozdnyakov, I. P., Wu, F., Melnikov, A. A., Grivin, V. P., Bazhin, N. M., Chekalin, S. V., Plyusnin, V. F. Photochemistry of iron(III)-lactic acid complex in aqueous solutions // *Russian Chemical Bulletin*. – 2013. – V. 62. – P. 1579–1585.
15. Pozdnyakov, I. P., Kolomeets, A. V., Plyusnin, V. F., Melnikov, A. A., Kompanets, V. O., Chekalin, S. V., Lemmetyinen, H. Photophysics of Fe(III)-tartrate and Fe(III)-citrate complexes in aqueous solutions // *Chemical Physics Letters*. – 2012. – V. 530. – P. 45–48.
16. Pozdnyakov, I. P., Glebov, E. M., Plyusnin, V. F., Grivin, V. P., Bunduki, E., Goryacheva, N. V., Duka, G. G. Photochemistry of Fe(III) complex with glyoxalic acid in aqueous solution // *High Energy Chemistry*. – 2009. – V. 43(5). – P. 406–409.
17. Zhang, X., Gong, Y., Wu, F., Deng, N., Pozdnyakov, I. P., Glebov, E. M., Bazhin, N. M. Photochemistry of the iron(III) complex with pyruvic acid in aqueous solutions // *Russian Chemical Bulletin*. – 2009. – V. 58(9). – P. 1828–1836.
18. Feng, W., Nansheng, D., Glebov, E. M., Pozdnyakov, I. P., Grivin, V. P., Plyusnin, V. F., Bazhin, N. M. Kinetics and mechanism of photolysis of the iron(III) complex with tartaric acid // *Russian Chemical Bulletin*. – 2007. – V. 56(5). – P. 900–903.
19. Pozdnyakov, I. P., Melnikov, A. A., Tkachenko, N., Chekalin, S. V., Lemmetyinen, H. and Plyusnin, V. F. Ultrafast photophysical processes for Fe(III)-carboxylates // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43(47). – P. 17590–17595.
20. Glebov, E. M., Pozdnyakov, I. P., Grivin, V. P., Plyusnin, V. F., Zhang, X., Wu, F., Deng, N. Intermediates in photochemistry of Fe(III) complexes with carboxylic acids in aqueous solutions // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2011. – V. 10(3). – P. 425–430.
21. Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., Ross, A. B. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (•OH/•O–) in Aqueous Solution // *Phys. Chem.* – 1988. – V. 17. – P. 513–531.
22. Haag, W. R., Yao, C. C. D. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants // *Environmental Science & Technology*. – 1992. – V. 26(5). – P. 1005–1013.
23. Joseph, J. M., Varghese, R., Aravindakumar, C. T. Photoproduction of hydroxyl radicals from Fe(III)-hydroxy complex: a quantitative assessment // *J. Photochem. Photobiol. A*. – 2001. – V. 146. – P. 67–73.
24. Orellana-García, F., Álvarez, M. A., López-Ramón, M. V., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M. Effect of HO, SO₄^{•–} and CO₃^{•–}/HCO₃^{•–} radicals on the photodegradation of the herbicide

- amitrole by UV radiation in aqueous solution // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – V. 267. – P. 182–190.
25. Sánchez-Polo, M., Abdel daiem, M. M., Ocampo-Pérez, R., Rivera-Utrilla, J., Mota, A. J. Comparative study of the photodegradation of bisphenol A by HO, SO₄⁻ and CO₃⁻/HCO₃ radicals in aqueous phase // *Science of The Total Environment*. – 2013. – V. 463-464. – P. 423–431.
26. Peller, J., Kamat, P. V. Radiolytic Transformations of Chlorinated Phenols and Chlorinated Phenoxyacetic Acids // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2005. – V. 109(42). – P. 9528–9535.
27. Rafqah, S., Aamili, A., Nelieu, S., Kerhoas, L., Einhorn, J., Mailhot, G., & Sarakha, M. Kinetics and mechanism of the degradation of the pesticide metsulfuron methyl induced by excitation of iron(III) aqua complexes in aqueous solutions: steady state and transient absorption spectroscopy studies // *Photochemical & Photobiological Sciences*. – 2004. – V. 3(3). – P. 296–304.
28. Terzian, R., Serpone, N., Fox, M. A. Primary radicals in the photo-oxidation of aromatics — reactions of xylenols with •OH, N₃• and H• radicals and formation and characterization of dimethylphenoxy, dihydroxydimethylcyclohexadienyl and hydroxydimethylcyclohexadienyl radicals by pulse radiolysis // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 1995. – V. 90(2-3). – P. 125–135.
29. Zona, R., Solar, S., Sehested, K. OH-radical induced degradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T) and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA): A pulse radiolysis and gamma-radiolysis study // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2012. – V. 81(2). – P. 152–159.
30. Хаммер М. Дж. Технология обработки природных и сточных вод [Текст] / Перевод с англ. Ю.В. Матвеева; Под ред. Т.А. Карюхиной. - Москва: Стройиздат, 1979. – 400 с.
31. Лыков О.П., Голубева И. А., Мещеряков С.Б. Охрана окружающей среды при переработке и очистке нефти, нефтепродуктов и газа. Учебное пособие для операторов и слесарей по ремонту технологических установок нефте- и газоперерабатывающих предприятий. - М.: Изд. дом «Ноосфера», 2000. – 88 с.
32. Владимиров С.Ю., Лебедева Н.В., Пронченко А.В. – К вопросу о способах извлечения мышьяка из мышьяксодержащих сточных вод, 2012 [<http://www.sarnii.ru/pub/k-voprosu-o-sposobax-izvlecheniya/>]
33. Санитарные правила № ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы. - М: Российский регистр

- потенциально опасных химических и биологических веществ Министерства здравоохранения Российской Федерации, 2003. - 154 с. – Текст: непосредственный.
34. Белевцев, А.Н., Гандурина, Л.В., Ивкин, П.А., Казаков, А.В. Вопросы защиты водных объектов от загрязнения соединениями мышьяка // *Химическая и биологическая безопасность*. – 2010. – V. 5-6. – С. 27–38.
35. Григорян, В.З. Очистка от мышьяка промывных растворов сернокислотного цеха // *Цв. мет.* – 1972. – V. 3. – С. 54–56.
36. Файзуллоев, Н.Ф., Ходжаева, Н.М. КЛИНИКО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВОДОЗАВИСМЫХ ИНФЕКЦИЙ НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ: ПЕРСПЕКТИВЫ И ПРОФИЛАКТИКА // *Вестник Академии медицинских наук Таджикистана*. – 2018. – №1. – С. 141–150.
37. Обеззараживание сточной воды: виды и их особенности [Электронный ресурс]: Режим доступа: <https://novoe-mesto.ru/press/articles/obezzarazhivanie-stochnoy-vody/?ysclid=lrvkl6xa90165072908>
38. МУК 4.3.2030-05. Санитарно-вирусологический контроль эффективности обеззараживания питьевых и сточных вод УФ-облучением: Методические указания. — М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. —20 с. — Текст: непосредственный.
39. Liu, YQ, He, XX, Duan, XD, Fu, YS, Fatta-Kassinos, D, Dionysiou, DD. Significant role of UV and carbonate radical on the degradation of oxytetracycline in UV-AOPs: Kinetics and mechanism // *Water Res.* – 2016. – V. 95. – P. 195–204.
40. Li H, Shang J, Yang Z, Shen W, Ai Z, Zhang L. Oxygen Vacancy Associated Surface Fenton Chemistry: Surface Structure Dependent Hydroxyl Radicals Generation and Substrate Dependent Reactivity // *Environ Sci Technol.* – 2017. – V. 51. – P. 5685–5694.
41. Zhu, L., Ji, J., Liu, J., Mine, S., Matsuoka, M., Zhang, J., Xing, M. Designing 3D-MoS₂ Sponge as Excellent Cocatalysts in Advanced Oxidation Processes for Pollutant Control // *Angewandte Chemie.* – 2020. – V. 59. – P. 13968–13976.
42. Wang, W-L, Wu, Q-Y, Du, Y, Huang, N, Hu, H-Y. Elimination of chlorine-refractory carbamazepine by breakpoint chlorination: Reactive species and oxidation byproducts // *Water Res.* – 2018. – V. 129. – P. 115–122.
43. Escher, BI, Fenner, K. Recent Advances in Environmental Risk Assessment of Transformation Products // *Environ Sci Technol.* – 2011. – V. 45. – P. 3835–3847.
44. Prasse, C, Stalter, D, Schulte-Oehlmann, U, Oehlmann, J, Ternes, TA. Spoilt for choice: A critical review on the chemical and biological assessment of current wastewater treatment technologies // *Water Res.* – 2015. – V. 87. – P. 237–270.

45. Haddad, T, Baginska, E, Kümmerer, K. Transformation products of antibiotic and cytostatic drugs in the aquatic cycle that result from effluent treatment and abiotic/biotic reactions in the environment: an increasing challenge calling for higher emphasis on measures at the beginning of the pipe // *Water Res.* – 2015. – V. 72. – P. 75–126.
46. Li, L., Lai, C., Huang, F., Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., ... Chen, L. Degradation of naphthalene with magnetic bio-char activate hydrogen peroxide: Synergism of bio-char and Fe-Mn binary oxides // *Water Res.* – 2019. – V. 160. – P. 238–248.
47. Ma, J., Ma, W., Song, W., Chen, C., Tang, Y., Zhao, J., ... Zang, L. Fenton Degradation of Organic Pollutants in the Presence of Low-Molecular-Weight Organic Acids: Cooperative Effect of Quinone and Visible Light // *Environ Sci Technol.* – 2006. – V. 40(2). – P. 618–624.
48. Chen, C., Ma, T., Shang, Y., Gao, B., Jin, B., Dan, H., ... Xu, X. In-situ pyrolysis of Enteromorpha as carbocatalyst for catalytic removal of organic contaminants: Considering the intrinsic N/Fe in Enteromorpha and non-radical reaction // *Appl. Catal. B.* – 2019. – V. 250. – P. 382–395.
49. Zhang, W., Li, Y., Fan, X., Zhang, F., Zhang, G., Zhu, Y.-A., ... Duan, X. Synergy of nitrogen doping and structural defects on hierarchically porous carbons toward catalytic oxidation via a non-radical pathway // *Carbon N Y.* – 2019. – V. 155. – P. 268–278.
50. Ye, S., Zeng, G., Tan, X., Wu, H., Liang, J., Song, B., ... Li, X. Nitrogen-doped biochar fiber with graphitization from *Boehmeria nivea* for promoted peroxymonosulfate activation and non-radical degradation pathways with enhancing electron transfer // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2020. – V. 269. – P. 118850.
51. Wang, N, Ma, W, Ren, Z, Du, Y, Xu, P, Han, X. Prussian blue analogues derived porous nitrogen-doped carbon microspheres as high-performance metal-free peroxymonosulfate activators for non-radical-dominated degradation of organic pollutants // *J. Mater Chem. A.* – 2018. – V. 6. – P. 884–895.
52. Lee, J, von Gunten, U, Kim, J-H. Persulfate-Based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks // *Environ Sci Technol.* – 2020. – V. 54. – P. 3064–3081.
53. Matsuura, T. Bio-mimetic oxygenation // *Tetrahedron.* – 1977. – V.33. – P. 2869–2905.
54. Kearns, DR. Physical and chemical properties of singlet molecular oxygen // *Chem Rev.* – 1971. – V. 71. – P. 395–427.
55. Scully, FE, Hoigné, J. Rate constants for reactions of singlet oxygen with phenols and other compounds in water // *Chemosphere.* – 1987. – V. 16. – P. 681–694.
56. Frimer, AA. The reaction of singlet oxygen with olefins: the question of mechanism // *Chem Rev.* – 1979. – V. 79. – P. 359–387.

57. Cheng, X, Guo, H, Zhang, Y, Wu, X, Liu, Y. Non-photochemical production of singlet oxygen via activation of persulfate by carbon nanotubes // *Water Res.* – 2017. – V. 113. – P. 80–88.
58. Zhang, Z., Wang, L., Liu, W., Yan, Z., Zhu, Y., Zhou, S., Guan, S. Photogenerated holes induced rapid eliminating of solid tumors by the supramolecular porphyrin photocatalyst // *National Science Review.* – 2020.
59. Guo, Y, Li, H, Ma, W, Shi, W, Zhu, Y, Choi, W. Photocatalytic activity enhanced via surface hybridization // *Carbon Energy.* – 2020. – V. 2. – P. 308–349.
60. He, Z., Zhong, C., Huang, X., Wong, W.-Y., Wu, H., Chen, L., ... Cao, Y. Simultaneous Enhancement of Open-Circuit Voltage, Short-Circuit Current Density, and Fill Factor in Polymer Solar Cells // *Advanced Materials.* – 2011. – V. 23(40). – P. 4636–4643.
61. Yin, J., Zhang, X. Technologies for bHRPs and risk control // *High-Risk Pollutants in Wastewater.* – 2020. – P. 237–258.
62. Zhang, Y., Zhuang, Y., Geng, J., Ren, H., Xu, K., Ding, L. Reduction of antibiotic resistance genes in municipal wastewater effluent by advanced oxidation processes // *The Science of the Total Environment.* – 2016. – V. 550. – P. 184–191.
63. СанПиН 2.1.4.1116-02. «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества» - М: НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина РАМН, 2002. - 40 с. – Текст: непосредственный.
64. Определение общего органического углерода в обессоленной воде лабораторными методами и спектрофотометрическим анализом. [Электронный ресурс]: Режим доступа: <https://vistaros.ru/stati/analizatory/opredelenie-obshhego-ugleroda-v-vode.html?ysclid=lrn2hbknrb61470112>
65. Gligorovski, S., Strekowski, R., Barbati, S., Vione, D. Environmental implications of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) // *Chem Rev.* – 2015. – V. 115(24). – P. 13051–13092.
66. Wang, J.L. and Xu, L.J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Crit. Rev. Environ // Sci. Technol.* – 2012. – V. 42(3). – P. 251–325.
67. Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H. The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide, and ultraviolet radiation // *Ozone Sci. Eng.* – 1987. – V. 9. – P. 335–352.
68. Andreozzi, R., Raffaele, M., Nicklas, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment // *Chemosphere.* – 2003. – V. 50. – P. 1319–1330.
69. Fenton, H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron // *J. Chem. Soc. Trans.* – 1894. – V. 65(0). – P. 899–910.

70. Pignatello, J.J., Oliveros, E. and MacKay, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* – 2006. – V. 36(1). – P. 1–84.
71. Oturan, M.A. and Aaron, J.-J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* – 2014. – V. 44(23). – P. 2577–2641.
72. Pliego, G., Zazo, J.A., Garcia-Muñoz, P., Muñoz, M., Casas, J.A. and Rodriguez, J.J. Trends in the Intensification of the Fenton Process for Wastewater Treatment: An Overview // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* – 2015. – V. 45(24). – P. 2611–2692.
73. Hug, S.J., Cononica, L., Wegelin, M., Gechter, D., Von Gunten, U. Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters // *Environ. Sci. Technol.* – 2001. – V. 35. – P. 2114–2121.
74. Catastini, C., Rafqah, S., Mailhot, G., Sarakha, M. Degradation of amitrole by excitation of iron(III) aquacomplexes in aqueous solutions // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2004. – V. 162. – P. 97–103.
75. Trovó, A.G., Nogueira, R.F.P., Agüera, A., Fernandez-Alba, A.R., Sirtori, C., Malato, S. Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton, chemical and toxicological evaluation // *Water Res.* – 2009. – V. 43. – P. 3922–3931.
76. Bates, H.G.C., Uri, N. Oxidation of aromatic compounds in aqueous solution by free radicals produced by photo-excited electron transfer in iron complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1953. – V. 75. – P. 2754–2759.
77. Faust, B.C., Hoigné, J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH-radicals in clouds, fog and rain // *Atmos. Environ.* – 1990. – V. 24A. – P. 79–89.
78. De Luca, A., Dantas, R.F. and Esplugas, S. Assessment of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH // *Water Res.* – 2014. – V. 61. – P. 232–242.
79. Balmer, M.E. and Sulzberger, B. Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: effects of pH and oxalate // *Environ. Sci. Technol.* – 1999. – V. 33(14). – P. 2418–2424.
80. Fukushima, M., Tatsumi, K. and Morimoto, K. The Fate of Aniline after a Photo-Fenton Reaction in an Aqueous System Containing Iron(III), Humic Acid and Hydrogen Peroxide // *Environ. Sci. Technol.* – 2000. – V. 34(10). – P. 2006–2013.
81. Huang, W., Brigante, M., Wu, F., Hanna, K. and Mailhot, G. Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe(III)-EDDS complexes // *J. Photochem. Photobiol.* – 2012. – V. A 239. – P. 17–23.

82. Katsumata, H., Kaneco, S., Suzuki, T., Ohta, K. and Yobiko, Y. Photo-Fenton degradation of alachlor in the presence of citrate solution // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2006. – V. 180(1–2). – P. 38–45.
83. Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Pérez, J.A.S. and Malato, S. Removal of pharmaceuticals from MWTP effluent by nanofiltration and solar photo-Fenton using two different iron complexes at neutral pH // *Water Res.* – 2014. – V. 64. – P. 23–31.
84. Abrahamson H.B., Rezvani A.B. and Brushmiller J.G. Photochemical and spectroscopic studies of complexes, of iron(III) with citric acid and other carboxylic acids // *Inorg. Chim. Acta.* – 1994. – V. 226(1). – P. 117–127.
85. Weller C., Horn S., Herrmann H. Photolysis of Fe(III) carboxylate complexes: Fe (II) quantum yields and reaction mechanisms // *J. Photochem. Photobiol., A.* – 2013. – V. 268. – P. 24–36.
86. Baba Y., Yatagai T., Harada T. and Kawase Y. Hydroxyl radical generation in the photo-Fenton process: Effects of carboxylic acids on iron redox cycling // *Chem. Eng. J.* – 2015. – V. 277. – P. 229–241.
87. Romero V., Acevedo S., Marco P., Giménez J. and Esplugas S. Enhancement of Fenton and photo-Fenton processes at initial circumneutral pH for the degradation of the β -blocker metoprolol // *Water Res.* – 2016. – V. 88. – P. 449–457.
88. Zou, Y., Deng, Y. Iron(II)-catalyzed photochemical decomposition of oxalic acid and generation of H₂O₂ in atmospheric liquid phases // *Chemosphere.* – 1997. – V. 35. – P. 2051–2058.
89. Feng, W., Nansheng, D. Photochemistry of hydrolytic iron(III) species and photo induced degradation of organic compounds: a minireview // *Chemosphere.* – 2000. – V. 41. – P. 1137–1147.
90. Faust, B.C., Allen, J.M. Aqueous-phase photochemical formation of hydroxyl radical in authentic cloudwaters and fogwaters // *Environ. Sci. Technol.* – 1993. – V. 27. – P. 1221–1224.
91. Batista, A.P.S., Nogueira, R.F.P. Parameters affecting sulfonamide photo-Fenton degradation – iron complexation and substituent group // *J. Photochem. Photo-biol. A.* – 2012. – V. 232. – P. 8–13.
92. Jeong, J., Yoon, J. Dual roles of CO₂^{•-} for degrading synthetic organic chemicals in the photo/ferrioxalate system // *Water Res.* – 2004. – V. 38. – P. 3531–3540.
93. Jeong, J., Yoon, J. pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system // *Water Res.* – 2005. – V. 39. – P. 2893–2900.
94. Kochay, R. J. Effects of iron(III) and manganese(II) ions on the aquatic photodegradation rate of bromoxynil (3,5- dibromo-4-hydroxybenzotirile) herbicide // *Chemosphere.* – 1992. – V. 25. – P. 261–268.

95. Hideki, K., Atushi, I. Photochemical generation rates of hydroxyl radical in aqueous solutions containing Fe(III)- hydroxy complex // *Chemosphere*. – 1993. – V. 27. – P. 2381–2387.
96. Hideki, K., Atushi, I. Kinetics of ferric ion promoted photodegradation of 2-chlorophenol // *Chemosphere*. – 1994. – V. 28. – P. 57–62.
97. Brand, N., Mailhot, G., Bolte, M. Degradation photoinduced by Fe(III): method of alkylphenol ethoxylates removal in water // *Environ. Sci. Technol.* – 1998. – V. 32. – P. 2715–2720.
98. Wang, T. H., Kang, S. F. and Lin, Y. H. Comparison among Fenton-related processes to remove 2,4-dinitrophenol // *J. Environ. Sci. Health A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* – 1999. – V. 34(6). – P. 1267–1281.
99. Potter, F. J. and Roth, J. A. Oxidation of chlorinated phenols using Fenton's reagent // *Hazard. Waste Hazard. Mater.* – 1993. – V. 10(2). – P. 151–170.
100. Barbeni, M., Minero, C. and Pellizzetti, L. Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent // *Chemosphere*. – 1987. – V. 16(10–12). – P. 2225–2232.
101. Maruthamuthu, P., Huie, R.E. Ferric ion assisted photooxidation of haloacetates // *Chemosphere*. – 1995. – V. 30. – P. 2199–2207.
102. Tang, W. Z. and Tassos, S. Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent // *Water Res.* – 1997. – V. 31(5). – P. 1117–1125.
103. Larson, R.A., Scchlauch, M.B. Marley, K.A. Ferric ion promoted photodecomposition of triazines // *J. Agric. Food Chem.* – 1991. – V. 39. – P. 2057–2063.
104. Li, Z. M., Comfort, S. D. and Shea, P. J. Destruction of 2,4,6-trinitrotoluene by Fenton oxidation // *J. Environ. Qual.* – 1997. – V. 26(2). – P. 480–487.
105. Miles, C. J., Brezonik, P. L. Oxygen Consumption in Humic-Colored Waters by a Photochemical Ferrous-Ferric Catalytic Cycle // *Environ. Sci. Technol.* – 1981. – V. 15. – P. 1089–1095.
106. Gogate, P. R. and Pandit, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions // *Adv. Environ. Res.* – 2004. – V. 8(3–4). – P. 501–551.
107. Mitchell, W., Goldberg, S., Al-Abadleh, H. A. In situ ATR–FTIR and surface complexation modeling studies on the adsorption of dimethylarsinic acid and p-arsanilic acid on iron-(oxyhydr)oxides // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2011. – V. 358. – P. 534–540.
108. Adak, A., Mangalgi, K. P., Lee, J., Blaney, L. UV irradiation and UV-H₂O₂ advanced oxidation of the roxarsone and nitarosone organoarsenicals // *Water research.* – 2015. – V. 70. – P. 74–85.

109. Renaud, I.P., Sibi, M.P. Radicals in Organics Synthesis // Wiley-VCH, Weinheim, New York. – 2001. – P. 479–488.
110. Oh, W.-D., Dong, Z., Lim, T.-T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects // *Appl. Catal. B Environ.* – 2016. – V. 194. – P. 169–201.
111. Duan, X., Sun, H., Kang, J., Wang, Y., Indrawirawan, S., Wang, S. Insights into Heterogeneous Catalysis of Persulfate Activation on Dimensional-Structured Nanocarbons // *ACS Catal.* – 2015. – V. 5. – P. 4629–4636.
112. Block, P.A., Brown, R.A., Robinson, D. Novel activation technologies for sodium persulfate in situ chemical oxidation // *In: 4th Int. Conf. on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Battelle, Monterey, CA. – 2004. Columbus: Battelle Press. – 2004. – P. 2A–05.
113. Gao, Y., Gao, N., Deng, Y., Yang, Y., Ma, Y. Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water // *Chemical Engineering Journal.* – 2012. – V. 196. – P. 248–253.
114. Watts, R.J. Enhanced Reactant-Contaminant Contact through the Use of Persulfate In Situ Chemical Oxidation (ISCO) / SERDP Project ER-1489 Washington State University. 2011.
115. Furman, O., Teel, A., Ahmad, M., Merker, M., Watts, R. Effect of basicity on persulfate reactivity // *Journal of Environmental Engineering.* – 2011. – V. 137 (4). – P. 241–247.
116. Matzek, L.W., Carter, K.E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review // *Chemosphere.* – 2016. – V. 151. – P. 178–188.
117. Chen, W.S., Huang, C.P. Mineralization of aniline in aqueous solution by electrochemical activation of persulfate // *Chemosphere.* – 2015. – V. 125. – P. 175–181.
118. Real, F. J, Acero, J. L, Benitez, J. F, Roldan, G., Casas, F. Oxidation of the emerging contaminants amitriptyline hydrochloride, methyl salicylate and 2-phenoxyethanol by persulfate activated by UV irradiation // *J. Chem Technol Biotechnol.* – 2016. – V. 91. – P. 1004–1011.
119. Ocampo, A.M. Persulfate activation by organic compounds. PhD thesis / Ocampo, A.M. Washington state university, Department of Civil and Environmental Engineering, 2009. 77 P.
120. Huang, K.-C., Zhao, Z., Hoag, G.E., Dahmani, A., Block, P.A. Degradation of Volatile Organic Compounds with Thermally Activated Persulfate Oxidation // *Chemosphere.* – 2005. – V. 61. – P. 551–560.

121. Anipsitakis, G.P., Dionysiou, D.D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt // *Environ. Sci. Technol.* – 2003. – V. 37. – P. 4790–4797.
122. Sharma, J., Mishra, I.M., Dionysiou, D.D., Kumar, V. Oxidative Removal of Bisphenol A by UV–C/Peroxymonosulfate (PMS): Kinetics, Influence of Co–Existing Chemicals and Degradation Pathway // *Chem. Eng. J.* – 2015. – V. 276. – P. 193–204.
123. Nfodzo, P., Choi, H. Sulfate radicals destroy pharmaceuticals and personal care products // *Environmental Engineering Science.* – 2011. – V. 28(8). – P. 605–609.
124. Ghauch, A., Tuqan, A.M., Kibbi, N. Ibuprofen removal by heated persulfate in aqueous solution: a kinetics study // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 197. – P. 483–492.
125. Antoniou, M.G., de la Cruz, A.A., Dionysiou, D.D. Intermediates and reaction pathways from the degradation of microcystin–LR with sulfate radicals // *Environ. Sci. Technol.* – 2010. – V. 44(19). – P. 7238–7244.
126. Antoniou, M.G., de la Cruz, A.A., Dionysiou, D.D. Degradation of microcystin–LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e[–] transfer mechanisms // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2010. – V. 96(3–4). – P. 290–298.
127. Lee, Y.–C., Lo, S.–L., Kuo, J., Huang, C.–P. Promoted degradation of perfluorooctanic acid by persulfate when adding activated carbon // *J. Hazard. Mater.* – 2013. – V. 261. – P. 463–469.
128. Ren, W., Zhou, Z., Zhu, Y., Jiang, L.–M., Wei, H., Niu, T., Fu, P., Qiu, Z. Effect of sulfate radical oxidation on disintegration of waste activated sludge // *Int Biodeterior. Biodegrad.* – 2015. – V. 104. – P. 384–390.
129. Michael–Kordatou, I., Iacovou, M., Frontistis, Z., Hapeshi, E., Dionysiou, D.D., Fatta–Kassinos, D. Erythromycin oxidation and ERY–resistant *Escherichia coli* inactivation in urban wastewater by sulfate radical–based oxidation process under UV–C irradiation // *Water Res.* – 2015. – V. 85. – P. 346–358.
130. Anipsitakis, G.P., Tufano, T.P., Dionysiou, D.D. Chemical and microbial decontamination of pool water using activated potassium peroxymonosulfate // *Water Res.* – 2008. – V. 42. – P. 2899–2910.
131. Chou, Y.C., Lo, S.L., Ku, J., Yeh, C.J. Microwave–enhanced persulfate oxidation to treat mature landfill leachate // *J. Hazard Mater.* – 2015. – V. 284. – P. 83–91.
132. Zhang, H., Wang, Z., Liu, C.C., Guo, Y.Z., Shan, N., Meng, C.X., Sun, L.Y. Removal of COD from landfill leachate by an electro/Fe²⁺/peroxydisulfate process // *Chem. Eng. J.* – 2014. – V. 250. – P. 76–82.

133. Wang, P., He, X., Zhang, W., Ma, J., Jiang, J., Huang, Z., Cheng, H., Pang, S., Zhou, Y., Zhai, X. Highly efficient removal of p-arsanilic acid with Fe(II)/peroxydisulfate under near-neutral conditions // *Water Research*. – 2020. – V. 177. – P. 115752.
134. Shen, X., Xu, J., Pozdnyakov, I. P., Liu, Z. Photooxidation of p-Arsanilic Acid in Aqueous Solution by UV/Persulfate Process // *Appl. Sci*. – 2018. – V. 8(4). – P. 615.
135. Фотохимические реакции. Закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна. Квантовый выход реакции. [Электронный ресурс]: Режим доступа: <https://cyberpedia.su/13xf05b.html>
136. Wang, L., Zhang, C., Wu, F., Deng, N., Glebov, E. M., Bazhin, N. M. Determination of hydroxyl radicals from photolysis of Fe(III)-pyruvate complexes in homogeneous aqueous solution // *Reaction kinetics and catalysis letters*. – 2006. – V. 89. – P. 183–192.
137. Li, J., Mailhot, G., Wu, F., Deng, N.S. Photochemical efficiency of Fe(III)-EDDS complex: OH radical production and 17 beta-estradiol degradation // *J. Photochem. Photobiol. A Chem*. – 2010. – V. 212. – P. 1–7.
138. Pan, X.M., Schuchmann, M.N., Sonntag, C. Oxidation of benzene by the OH radical. A product and pulse radiolysis study in oxygenated aqueous solution // *J. Chem. Soc. Perkin Trans*. – 1993. – V. 2. – P. 289–297.
139. Benkelberg, H.-J., Warneck, P. Photodecomposition of iron(III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: wavelength dependence of OH and SO₄⁻ quantum yields // *J. Phys. Chem*. – 1995. – V. 99. – P. 5214.
140. Lee, C., Yoon, J. Determination of quantum yields for the photolysis of Fe(III)-hydroxo complexes in aqueous solution using a novel kinetic method // *Chemosphere*. – 2004. – V. 57(10). – P. 1449–1458.
141. Mailhot, G., Asif, A., Bolte, M. Degradation of sodium 4-dodecylbenzenesulphonate photoinduced by Fe(III) in aqueous solution // *Chemosphere*. – 2000. – V. 41. – P. 363–370.
142. Dainton, F.S., Tordoff, M. The polymerization of acrylamide in aqueous solution. Part 4.—the ferric ion photosensitized reaction at 25°C and the burial-emergence cycle // *Trans. Faraday Soc*. – 1957. – V. 54. – P. 666.
143. Dainton, F. S., James, D. G. L. The polymerization of acrylonitrile in aqueous solution. Part II. The reaction photosensitized by Fe³⁺, Fe³⁺OH, Fe²⁺, and I⁻ ions // *Journal of Polymer Science*. – 1959. – V. 39(135). – P. 299–312.
144. Dainton, F.S., Sisley, W.D. Polymerization of Methacrylamide in aqueous solution. Part 2.—the ferric-ion-photosensitized reaction // *Trans. Faraday Soc*. – 1963. – V. 59. – P. 1377–1384.

145. Baxendale, J.H., Magee, J. The photochemical oxidation of benzene in aqueous solution by ferric ion // *Trans. Faraday Soc.* – 1955. – V. 75. – P. 2754–2759.
146. Pozdnyakov, I., Sherin, P., Grivin, V., Plyusnin, V. Degradation of herbicide 2,4-dichlorophenoxybutanoic acid in the photolysis of $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ and $[\text{Fe}(\text{Ox})_3]^{3-}$ complexes: a mechanistic study // *Chemosphere.* – 2016. – V. 146. – P. 280–288.
147. Benedict, K.B., McFall, A.S., Anastasio, C. Quantum yield of nitrite from the photolysis of aqueous nitrate above 300 nm // *Environ. Sci. Technol.* – 2017. – V. 51. – P. 4387–4395.
148. Mack, J., Bolton, J.R. Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 1999. – V. 128. – P. 1–13.
149. Yu, X.-Y., Barker, J.R. Hydrogen peroxide photolysis in acidic aqueous solutions containing chloride ions. II. Quantum yield of $\text{HO}\cdot(\text{Aq})$ radicals // *J. Phys. Chem.* – 2003. – V. 107 (9). – P. 1325–1332.
150. Ivanov, K.L., Glebov, E.M., Plyusnin, V.F., Ivanov, Yu.V., Grivin, V.P., Bazhin, N.M. Laser flash photolysis of sodium persulfate in aqueous solution with additions of dimethylformamide // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* – 2000. – V. 133. – P. 99–104.
151. Liang, C.J., Su, H.-W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2009. – V. 48. – P. 5558–5562.
152. Pozdnyakov, I.P., E.M. Glebov, V.F. Plyusnin, V.P. Grivin, Yu.V. Ivanov, N.M. Bazhin, D.Yu. Vorobjev. – Mechanism of $\text{Fe}(\text{OH})_2^+(\text{aq})$ Photolysis in Aqueous Solution // *Pure Appl. Chem.* – 2000. – V. 72. – P. 2187–2197.
153. Wang, P., He, X., Zhang, W., Ma, J., Jiang, J., Huang, Z., Cheng, H., Pang, S., Zhou, Y., Zhai, X. Highly efficient removal of p-arsanilic acid with $\text{Fe}(\text{II})$ /peroxydisulfate under near-neutral conditions // *Water Research.* – 2020. – V. 177. – P. 115752.
154. Vega, M. P. B., Hinojosa-Reyes, M., Hernández-Ramírez, A., Mar, J. L. G., Rodríguez-González, V., Hinojosa-Reyes, L. Visible light photocatalytic activity of sol–gel Ni-doped TiO_2 on p-arsanilic acid degradation // *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* – 2018. – V. 85(3). – P. 723–731.
155. Shen, X., Xu, J., Pozdnyakov, I., Liu, Z. Photooxidation of p-Arsanilic Acid in Aqueous Solution by UV/Persulfate Process // *Applied Sciences.* – 2018. – V. 8(4). – P. 615.
156. Ou, X., Quan, X., Chen, S., Zhao, H., Zhang, Y. Atrazine Photodegradation in Aqueous Solution Induced by Interaction of Humic Acids and Iron: Photoformation of Iron(II) and Hydrogen Peroxide // *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* – 2007. – V. 55(21). – P. 8650–8656.

157. Furman, O.S., Yu, M., Teel, A.L., Watts, R.J. Water quality parameters controlling the photodegradation of two herbicides in surface waters of the Columbia Basin, Washington // *Chemosphere*. – 2013. – V. 93. – P. 1734–174.
158. Stangroom, S.J., Macleod, C.L. and Lester, J.N. Photosensitized transformation of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxy acetic acid (MCPA) in water // *Water Research*. – 1998. – V. 32(3). – P. 623–632.
159. Kwan, C. Y., Chu, W. The Role of Organic Ligands in Ferrous-Induced Photochemical Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid // *Chemosphere*. – 2007. – V. 67(8). – P. 1601–1611.
160. Aguer, J.-P., Blachère, F., Boule, P., Garaudee, S., Guillard, C. Photolysis of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid) in aqueous solution and dispersed on solid supports // *International Journal of Photoenergy*. – 2000. – V. 2(2). – P. 81–86.
161. Huston, P. L., Pignatello, J. J. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction // *Water Research*. – 1999. – V. 33(5). – P. 1238–1246.
162. Eyheraguibel, B., ter Halle, A., Richard, C. Photodegradation of Bentazon, Clopyralid, and Triclopyr on Model Leaves: Importance of a Systematic Evaluation of Pesticide Photostability on Crops // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2009. – V. 57(5). – P. 1960–1966.
163. Chu, W., Wong, C. C. The photocatalytic degradation of dicamba in TiO₂ suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations // *Water Research*. – 2004. – V. 38(4). – P. 1037–1043.
164. Poulis, I., Kositzi, M., Kouras, A. Photocatalytic decomposition of triclopyr over aqueous semiconductor suspensions // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 1998. – V. 115(2). – P. 175–183.
165. Qamar, M., Muneer, M., Bahnemann, D. Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide // *Journal of Environmental Management*. – 2006. – V. 80(2). – P. 99–106.
166. Abramović, B., Šojić, D., Despotović, V., Vione, D., Pazzi, M., Csanádi, J. A comparative study of the activity of TiO₂ Wackherr and Degussa P25 in the photocatalytic degradation of picloram // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. – V. 105(1-2). – P. 191–198.
167. Evgenidou, E., Fytianos, K. Photodegradation of Triazine Herbicides in Aqueous Solutions and Natural Waters // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2002. – V. 50(22). – P. 6423–6427.

168. Baranda, A. B., Fundazuri, O., Martínez de Marañón, I. Photodegradation of several triazidic and organophosphorus pesticides in water by pulsed light technology // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2014. – V. 286. – P. 29–39.
169. Parra, S., Elena Stanca, S., Guasaquillo, I., Ravindranathan Thampi, K. Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂ // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2004. – V. 51(2). – P. 107–116.
170. McMurray, T. A., Dunlop, P. S. M., Byrne, J. A. The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO₂ films // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2006. – V. 182(1). – P. 43–51.
171. Caselli, M. Light-induced degradation of metsulfuron-methyl in water // *Chemosphere*. – 2005. – V. 59(8). – P. 1137–1143.
172. Kwan, C. Y., Chu, W. Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in various iron-mediated oxidation systems // *Water Research*. – 2003. – V. 37(18). – P. 4405–4412.
173. Konstantinou, I. K., Sakellarides, T. M., Sakkas, V. A., Albanis, T. A. Photocatalytic Degradation of Selected s-Triazine Herbicides and Organophosphorus Insecticides over Aqueous TiO₂Suspensions // *Environmental Science & Technology*. – 2001. – V. 35(2). – P. 398–405.
174. De la Rochebrochard d'Auzay, S., Brosillon, S., Fourcade, F., Amrane, A. Integrated Process for Degradation of Amitrole in Wastewaters: Photocatalysis/Biodegradation // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. – 2007. – V. 5(1).
175. Rafqah, S., Wong-Wah-Chung, P., Aamili, A., Sarakha, M. Degradation of metsulfuron methyl by heterogeneous photocatalysis on TiO₂ in aqueous suspensions: Kinetic and analytical studies // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – V. 237(1-2). – P. 50–59.
176. Da Silva, J. P., Jockusch, S., Martinho, J. M. G., Ottaviani, M. F., Turro, N. J. Photochemistry of 4-Chlorophenol and 4-Chloroanisole Adsorbed on MFI Zeolites: Supramolecular Control of Chemoselectivity and Reactive Intermediate Dynamics // *Organic Letters*. – 2010. – V. 12(13). – P. 3062–3065.
177. Coffinet, S., Rifai, A., Genty, C., Souissi, Y., Bourcier, S., Sablier, M., Bouchonnet, S. Characterization of the photodegradation products of metolachlor: structural elucidation, potential toxicity and persistence // *Journal of Mass Spectrometry*. – 2012. – V. 47(12). – P. 1582–1593.
178. Souissi, Y., Bouchonnet, S., Bourcier, S., Kusk, K. O., Sablier, M., Andersen, H. R. Identification and ecotoxicity of degradation products of chloroacetamide herbicides from UV-treatment of water // *Science of The Total Environment*. – 2013. – V. 458-460. – P. 527–534.

179. Yang, H., Yang, L., Hu, Z., Liu, H., Pang, H., Yi, B. General transformation law of chlorinated acetanilide herbicides by reactive oxidative species (ROSs) during photocatalytic process // *Journal of Water Process Engineering*. – 2015. – V. 8. – P. e66–e74.
180. Sakkas, V., Arabatzis, I., Konstantinou, I., Dimou, A., Albanis, T., Falaras, P. Metolachlor photocatalytic degradation using TiO₂ photocatalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2004. – V. 49(3). – P. 195–205.
181. Orge, C. A., Pereira, M. F. R., Faria, J. L. Photocatalytic-assisted ozone degradation of metolachlor aqueous solution // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – V. 318. – P. 247–253.
182. Pignatello, J. J., Sun, Y. Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction // *Water Research*. – 1995. – V. 29(8). – P. 1837–1844.
183. Clapés, P., Soley, J., Vicente, M., Rivera, J., Caixach, J., Ventura, F. Degradation of MCPA by photochemical methods // *Chemosphere*. – 1986. – V. 15(4). – P. 395–401.
184. Benitez, F. J., Acero, J. L., Real, F. J., Roman, S. Oxidation of MCPA and 2,4-dby UV Radiation, Ozone, and the Combinations UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂ // *Journal of Environmental Science and Health, Part B*. – 2004. – V. 39(3). – P. 393–409.
185. Zertal, A., Sehili, T., Boule, P. Photochemical behaviour of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2001. – V. 146(1-2). – P. 37–48.
186. Topalov, A., Abramović, B., Molnár-Gábor, D., Csanádi, J., Arcson, O. Photocatalytic oxidation of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid (MCPA) over TiO₂ // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2001. – V. 140(3). – P. 249–253.
187. Zertal, A., Molnár-Gábor, D., Malouki, M. A., Sehili, T., Boule, P. Photocatalytic transformation of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) on several kinds of TiO₂ // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2004. – V. 49(2). – P. 83–89.
188. Mendiola-Alvarez, S. Y., Guzmán-Mar, J. L., Turnes-Palomino, G., Maya-Alejandro, F., Hernández-Ramírez, A., Hinojosa-Reyes, L. UV and visible activation of Cr(III)-doped TiO₂ catalyst prepared by a microwave-assisted sol–gel method during MCPA degradation // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2016. – V. 24(14). – P. 12673–12682.
189. Brillas, E., Boye, B., Dieng, M. M. General and UV-Assisted Cathodic Fenton Treatments for the Mineralization of Herbicide MCPA // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2003. – V. 150(11). – P. E583–E589.

190. Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and UV-radiation // *Ozone Sci. Eng.* – 1987. – V. 9. – P. 335–352.
191. Jaafar, J. Separation of phenylarsonic compounds by ion pairing-reversed phase high performance liquid chromatography // *Teknol.* – 2001. – V. 35. – P. 71–80.
192. Pozdnyakov, I.P., Tyutereva, Y.E., Mikheilis, A.V., Grivin, V.P., Plyusnin, V.F. Primary photoprocesses for Fe(III) complexes with citric and glycolic acids in aqueous solutions // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2023. – V. 434. – P. 114274.
193. Mentasti, E. Equilibria and kinetics of the complex formation between iron(III) and α -hydroxycarboxylic acids // *Inorg. Chem.* – 1979. – V. 18. – P. 1512–1515.
194. Sosnin, E., Oppenlander, T., Tarasenko, V. Applications of capacitive and barrier discharge excilamps in photoscience // *Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* – 2006. – V. 7. – P. 145–163.
195. Weller, C., Horn, S., Herrmann, H. Effects of Fe(III)-concentration, speciation, excitation-wavelength and light intensity on the quantum yield of iron(III)-oxalato complex photolysis // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2013. – V. 255. – P. 41–49.
196. Polyakova, E. V., Shuvaeva, O. V., Koscheeva, O. S., Tyutereva, Yu.E., Pozdnyakov, I. P. Capillary zone electrophoresis as a simple approach for the study of p-arsanilic acid transformation in the process of photolytic degradation // *Electrophoresis.* – 2021. – V. 42. – P. 719–724.
197. Pozdnyakov, I.P., Plyusnin, V.F., Grivin, V. P., Vorobyev, D.Y., Bazhin, N.M., Vauthey, E. Photolysis of sulfosalicylic acid in aqueous solutions over a wide pH range // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2006. – V. 181. – P. 37–43.
198. Field, T. B., McCourt, J. L., McBryde, W. A. E. Composition and Stability of Iron and Copper Citrate Complexes in Aqueous Solution // *Canadian Journal of Chemistry.* – 1974. – V. 52(17). – P. 3119–3124.
199. Seraghni, N., Belattar, S., Mameri, Y., Debbache, N., Sehili, T. Fe(III)-Citrate-Complex-Induced Photooxidation of 3-Methylphenol in Aqueous Solution // *International Journal of Photoenergy.* – 2012. – V. 2012. – P. 1–10.
200. Jortner, J., Stein, G. THE PHOTOCHEMICAL EVOLUTION OF HYDROGEN FROM AQUEOUS SOLUTIONS OF FERROUS IONS. PART I. THE REACTION MECHANISM AT LOW pH // *The Journal of Physical Chemistry.* – 1962. – V. 66(7). – P. 1258–1264.
201. Pozdnyakov, I.P., Kel, O.V., Plyusnin, V.F., Grivin, V.P. Bazhin, N.M. New insight into photochemistry of ferrioxalate // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112 (26). – P. 8316–8322.

202. Zhou, D., Wu, F., Deng, N., Xiang, W. Photooxidation of bisphenol A (BPA) in water in the presence of ferric and carboxylate salts // *Water Res.* – 2004. – V. 38. – P. 4107–4116.
203. Zhang, C., Wang, L., Wu, F., Deng, N. Quantitation of Hydroxyl Radicals from Photolysis of Fe(III)-Citrate Complexes in Aerobic // *Environ Sci & Pollut Res.* – 2006. – V. 13. – P. 156 – 160.
204. Goldstein, S., Rabani, J. The ferrioxalate and iodide–iodate actinometers in the UV region // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2008. – V. 193. – P. 50–55.
205. Batista, A.P.S., Cottrell, B.A., Pupo Nogueira, R.F. Photochemical transformation of antibiotics by excitation of Fe(III)-complexes in aqueous medium // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2014. – V. 274. – P. 50–56.
206. Feng, X., Wang, Z., Chen, Y., Tao, T., Wu, F. Multivariate-parameter optimization for photodegradation of Tetracycline by Fe(III)-Citrate complexes at near-neutral pH // *J. Environ. Eng.* – 2012. – V. 138. – P. 873–879.
207. Seraghni, N., Dekkiche, B.A., Belattar, S., Debbache, N., Sehili, T. Role of Fe(III) and oxalic acid in the photo-fenton system for 3-Methylphenol degradation in aqueous solution under natural and artificial light // *Int. J. Chem. React. Eng.* – 2018. – V. 16. – P. 1–15.
208. Chen, Y., Liu, Z., Wang, Z., Xue, M., Zhu, X., Tao, T. Photodegradation of propranolol by Fe (III)– citrate complexes: kinetics, mechanism and effect of environmental media // *J. Hazard Mater.* – 2011. – V. 194. – P. 202–208.
209. Tyutereva, Yu. E., Sherin, P. S., Polyakova, E. V., Koscheeva, O. S., Grivin V. P., Plyusnin, V. F., Shuvaeva, O. V., Pozdnyakov, I. P. Photodegradation of para-arsanilic acid mediated by photolysis of iron(III) oxalate complexes // *Chemosphere.* – 2020. – V. 261. – P. 127770.
210. Zona, R., Solar, S., Sehested, K., Holcman, J., Mezyk, S. P. OH-Radical Induced Oxidation of Phenoxyacetic Acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. Primary Radical Steps and Products // *The Journal of Physical Chemistry A.* – 2002. – V. 106(29). – P. 6743–6749.
211. Solís, R. R., Rivas, F. J., Gimeno, O., Pérez-Bote, J. L. Photocatalytic ozonation of clopyralid, picloram and triclopyr. Kinetics, toxicity and influence of operational parameters // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.* – 2014. – V. 91(1). – P. 51–58.
212. Solar, S., Solar, W., Getoff, N., Holcman, J., Sehested, K. Reactivity of OH and O⁻ with aqueous methyl viologen studied by pulse radiolysis // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases.* – 1985. – V. 81(4). – P. 1101.
213. Zhang, X., Wu, F., Deng, N., Pozdnyakov, I. P., Glebov, E. M., Grivin, V. P., Plyusnin, V. F., Bazhin, N. N. Evidence of the hydroxyl radical formation upon the photolysis of an iron-

- rich clay in aqueous solutions // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 2008. – V. 94(2). – P. 207–218.
214. Tyutereva, Yu.E., Sherin, P.S., Parkhats, M.V., Liu, Z., Xu, J., Wu, F., Plyusnin, V.F., Pozdnyakov, I.P. New insights into mechanism of direct UV photolysis of p-arsanilic acid // *Chemosphere*. – 2019. – V. 220. – P. 574–581.
215. Li, S., Xu, J., Chen, W., Yu, Y., Liu, Z., Li, J., Wu, F. Multiple transformation pathways of p-arsanilic acid to inorganic arsenic species in water during UV disinfection // *Environ. Sci.* – 2016. – V. 47. – P. 39–48.
216. Vircikova, E., Palfy, P., Molnar, L., Lech, P. As(III) elimination from solutions and As-precipitates characteristic // *Miner Slov.* – 1996. – V. 28. – P. 406–408.
217. Lawrence, R.W., Higgs, S.A.T.W. Removing and stabilizing As in acid mine water // *JOM*. – 1999. – V. 51. – P. 27–29.
218. Huang, Y., Li, X., Zhang, C., Dai, M., Zhang, Z., Xi, Y., Quan, B., Lu, S., Liu, Y. Degrading arsanilic acid and adsorbing the released inorganic arsenic simultaneously in aqueous media with CuFe₂O₄ activating peroxydisulfate system: Factors, performance, and mechanism // *J. Chemical Engineering*. – 2021. – V. 424. – P. 128537.
219. Pozdnyakov I. P., Snytnikova O. A., Yanshole V. V., Fedunov R. G., Grivin V. P., Plyusnin V. F. Direct UV photodegradation of herbicide triclopyr in aqueous solutions: A mechanistic study // *Chemosphere*. – 2022. – V. 293. – P. 133573.