

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

НОВОСИБИРСК - 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук и Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования Новосибирском национальном исследовательском университете (Новосибирский государственный университет)

**Научный
руководитель**

Поздняков Иван Павлович
кандидат химических наук, с.н.с. лаб. фотохимии ИХКГ
СО РАН

**Официальные
оппоненты**

Соколова Ирина Владимировна
доктор физико-математических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник лаборатории фотофизики и
фотохимии молекул, Федеральное государственное
автономное образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский
Томский государственный университет», г. Томск

Куренкова Анна Юрьевна
кандидат химических наук, научный сотрудник отдела
гетерогенного катализа, Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки «Федеральный
исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К.
Борескова СО РАН», г. Новосибирск

**Ведущая
организация**

Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Федеральный исследовательский центр проблем
химической физики и медицинской химии Российской
академии наук, г. Черноголовка

Защита диссертации состоится “3” июля 2024 года в 16:45 часов на заседании Диссертационного совета 24.1.150.01 при ФГБУН Институте химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН) по адресу: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХКГ СО РАН и на сайте <http://kinetics.nsc.ru>. Текст автореферата размещён на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, Институтская, 3, ИХКГ СО РАН, учёному секретарю диссертационного совета 24.1.150.01; e-mail: ref_dissovet@kinetics.nsc.ru.

Автореферат разослан “__” _____ 2024 года

Учёный секретарь

диссертационного совета,
кандидат химических наук



И. П. Поздняков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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). Они демонстрируют высокие квантовые выходы фотолиза и образования активных форм кислорода (АФК, главным образом гидроксильного радикала) под действием ультрафиолетового излучения, высокая стабильность этих комплексов при нейтральных значениях рН дает им большое преимущество перед обычными системами фото-Фентона, которые можно использовать только при ультрафиолетовом облучении в кислой среде.

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 [1]. Для успешного применения карбоксилатных комплексов железа в AOPs необходимо иметь следующие фундаментальные данные по их фотохимии:

- 1) Информацию о механизмах и эффективности фотолиза карбоксилатных комплексов железа в зависимости от экспериментальных условий (рН, концентрации реагентов и сторонних добавок), ведь величины квантовых выходов определяют и эффективность последующей генерации $\cdot\text{OH}$ радикалов.
- 2) Измеренные константы скоростей реакции гидроксильного радикала с характерными представителями целевых классов загрязнителей необходимы для оценок эффективности применяемых фотосистем в реальных условиях водоочистки.
- 3) Сведения о квантовых выходах образования гидроксильных радикалов, степени фотодegradации и минерализации целевых загрязнителей при фотолизе карбоксилатных комплексов железа без и в присутствии дополнительных окислительных добавок.

Поскольку полоса поглощения радикала $\cdot\text{OH}$ лежит в глубоком ультрафиолете, 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: применение конкурентный метод с использованием вещества с известным значением k_{OH} в качестве стандарта [2] и методы с временным разрешением (лазерный импульсный фотолиз,

импульсный радиоллиз), которые позволяют напрямую оптически регистрировать реакцию радикала $\cdot\text{OH}$ с целевым соединением [3], для применения метода импульсного фотолиза необходима фотохимическая система 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

Не смотря на обширность литературы, большинство работ написаны учеными-экологами, 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) 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) фотодеградаци 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 $\cdot\text{OH}$ с

целевыми соединениями, а также эффективности применения $\cdot\text{OH}$ и $\text{SO}_4\cdot^-$ для фотодегградации и минерализации экотоксикантов. В ходе работы были поставлены следующие задачи:

1. Определение механизма фотолиза и спектральных свойств первичных интермедиатов в фотохими 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 времяразрешённых методов 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

гидроксиокомплекса $[\text{FeOH}]^{2+}$ 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 гидроксиокомплекса $[\text{FeOH}]^{2+}$ в качестве источника гидроксильного радикала и дикациона метил виологена в качестве селективной ловушки.

Показано, что присутствие персульфата калия (PS) снижает рабочую концентрацию карбоксилатного лиганда, увеличивает скорость и эффективность процесса фотодеградаци и позволяет достичь полной деградации загрязнителей.

Для проведения исследований использовались модельные загрязнители: органические гербициды и мышьяксоодержащее 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 (TOC). 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 фотоллиза цитратных и гликолатных комплексов железа, установленный на основании определения квантовых выходов и короткоживущих интермедиатов
2. Методика определения квантового выхода $\cdot\text{OH}$ радикала при фотоллизе 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 фотоллиза 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 фотоллизе 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).

Личный вклад соискателя

Автором осуществлен поиск, систематизация и анализ литературных данных по тематике диссертации. Планирование,

постановка экспериментов по стационарному и лазерному импульсному фотолузу, а также обработка и интерпретация полученных данных выполнены соискателем или при его непосредственном участии. Исследования методами ВЭЖХ, капиллярного электрофореза и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой выполнены совместно с соавторами из МТЦ СО РАН и ИНХ СО РАН, обработка и интерпретация результатов осуществлены автором.

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.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описываются актуальность и разработанность темы исследования, формулируются цели и задачи работы, положения, выносимые на защиту, а также приводятся сведения о степени достоверности результатов исследований, апробации результатов и личном вкладе автора.

Первая глава посвящена литературному обзору и состоит из трех параграфов. 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 их образования. В параграфе 1.3 представлена основная информация о фотодеградационных модельных загрязнителях, применяемых в данной работе: соединениях органического мышьяка и гербицидах.

Вторая глава посвящена подробному описанию используемых в работе экспериментальных методов. Представлена информация по источникам возбуждающего излучения, используемым в стационарных и импульсных экспериментах. Описано устройство и принцип работы установки наносекундного лазерного импульсного фотолуза, используемой для регистрации возникающих в фотоиндуцированных

реакциях короткоживущих интермедиатов и изучения процессов их исчезновения. Также в данном разделе приведена информация, касающаяся используемых реактивов, техники приготовления растворов и условий проведения экспериментов.

В третьей главе представлены экспериментальные данные, разделённые на шесть параграфов.

Первый параграф посвящён фотохимии цитратных и гликолатных комплексов железа. Методом рН-титрования определена константа равновесия для цитратных комплексов, равная 3.3. Далее комплекс $[FeCyt(H_2O)_3]$ ($pH < 3$) обозначается как $[FeCit]$, а депротонированный комплекс $[Fe(OH)Cyt(H_2O)_2]^-$ ($pH > 5$) как $[Fe(OH)Cit]^-$. Методом концентрационного титрования найдена константа стабильности для гликолатного комплекса, равная 1.55.

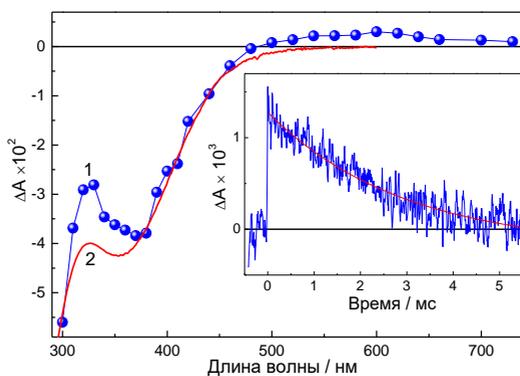


Рис. 1. Лазерный импульсный фотолиз (355 нм, 15 мДж/импульс) комплекса $[FeCit]$ ($4,8 \times 10^{-4}$ М Fe(III), 10^{-3} М Cit, pH 2,1) в растворах, продутых аргоном. Промежуточный спектр поглощения, усредненный во временном интервале 5–50 мкс (1) и его сравнение с инвертированным спектром поглощения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

Показано, что импульсное возбуждение комплекса $[FeCit]$ при pH 2 в насыщенном аргоном растворе на 355 нм приводит к образованию промежуточного поглощения (ТА), спектр которого представлен на **Рис. 1**. Исчезновение поглощения интермедиата происходит в миллисекундном масштабе времени с характерным временем $2,9 \pm 0,2$ мс (**Рис. 1**, вставка). На основании предыдущих результатов долгоживущий интермедиат был

отнесен к радикальному комплексу Fe(II), возникающему в результате внутрисферного переноса электрона:



Для комплекса $[Fe(OH)Cit]^-$ наблюдаемый максимум поглощения находится в районе 550 нм, а характерное время жизни около 60 мкс. Комплекс $[FeGlyc]^+$ демонстрирует максимум поглощения радикального комплекса на 660 нм с характерным временем жизни порядка 2.7 ± 0.3 мс.

Кроме образования радикального комплекса по реакции (1) возможна параллельная реакция с выходом органического радикала в объеме растворителя в результате возбуждения комплекса:



Вклад данного канала был оценен с использованием селективной ловушки – дикатиона метил виологена (MV^{2+}), – образующего в реакции с органическими радикалами катион радикал с характерной узкой и интенсивной полосой поглощения на 396 нм ($\epsilon(396 \text{ нм}) = 41500 \text{ M}^{-1}\text{см}^{-1}$).

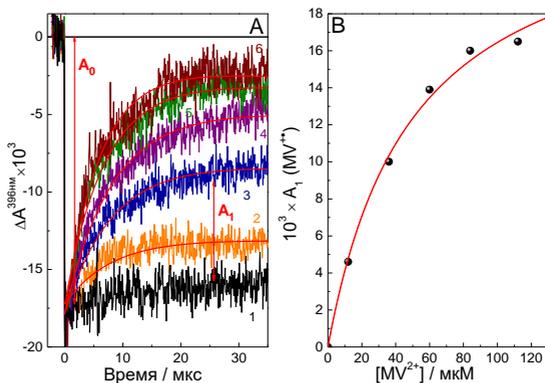


Рис. 2. Лазерный импульсный фотолиз (355 нм, 11,5 мДж/импульс) комплекса $[FeGlyc]^+$ (4.2×10^{-4} М Fe(III), 10^{-3} М Glyc, pH 3) в обескислороженных растворах. (А) – кинетические кривые на 396 нм при концентрации MV^{2+} 0 (1), 12 (2), 36 (3), 60 (4), 84 (5) и 120 μM соответственно. Плавные кривые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

Время жизни $MV^{\bullet+}$ намного превышает 50 мкс (**Рис. 2**), в этих условиях кинетика промежуточного поглощения на 396 нм может быть представлена как:

$$\Delta A(396 \text{ нм}) = A_0 + A_1(1 - \exp(-k_{obs}t)) \quad (3)$$

Где A_0 – начальное просветление из-за фотолиза исходного комплекса Fe(III), A_1 – поглощение радикал-катиона $MV^{+\bullet}$, k_{obs} – наблюдаемая константа скорости образования $MV^{+\bullet}$. Выход A_1 от начальной концентрации MV^{2+} может быть описан уравнением:

$$A_1 = A_{1inf} \frac{[MV^{2+}]}{[MV^{2+}] + k_{Fe}[Fe(III)]/k_{MV}} \quad (4)$$

Где A_{1inf} соответствует максимально достижимой концентрации $MV^{+\bullet}$, при условии, что все органические радикалы реагируют с MV^{2+} .

Выход органических радикалов для комплексов $[FeGlyc]^+$, $[FeCit]$ и $[Fe(OH)Cit]^-$ составляет всего 2.4%, 1% и 1.2%. Таким образом, канал (2) является минорным и основным процессом является образование радикальных комплексов по реакции (1).

Для нахождения первичного квантового выхода фотолиза комплексов использовались длины волн, где отсутствует поглощение радикальных комплексов, и формула:

$$-\Delta A(\lambda) = \varphi_0 \varepsilon(\lambda) I_0 \quad (5)$$

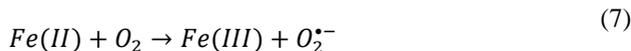
Где ΔA – изменение поглощения исходного комплекса на длине волны λ , φ_0 – первичный квантовый выход, ε – коэффициент молярного поглощения на длине волны λ , I_0 – интенсивность возбуждающего света.

Чтобы не измерять I_0 , были проведены параллельные измерения при одинаковой энергии возбуждения для системы $[FeOH]^{2+}$ с известной величиной ($\varphi_0 \varepsilon^{330nm}$) = 100 $M^{-1}cm^{-1}$ [4]. Применяя формулу (5) для обеих систем, можно получить выражение:

$$\varphi_0 = \left(\frac{\Delta A}{\Delta A^{[FeOH]^{2+}}} \right) \left(\frac{\varepsilon^{[FeOH]^{2+}} I^{[FeOH]^{2+}}}{\varepsilon I} \right) \varphi^{[FeOH]^{2+}} \quad (6)$$

Где $I^{[FeOH]^{2+}}$ и I – доля возбуждающего света, поглощенная референсной и исследуемой системами. Строя зависимость ΔA от $\Delta A^{[FeOH]^{2+}}$, можно из тангенса наклона рассчитать величину φ_0 . (**Таблица 1**).

Стационарное УФ облучение раствора (308 нм) комплекса $[FeCit]$ приводит к его исчезновению без появления новых полос поглощения, что связано с низкими коэффициентами поглощения конечных продуктов фотолиза – ионов Fe(II) и его комплексов с карбоновыми кислотами [5]. После прекращения облучения наблюдается достаточно быстрая темновая регенерация поглощения комплекса с характерным временем порядка 10 мин, что связано с протеканием термического процесса:



Аналогичные данные получены для $[Fe(OH)Cit]^-$ и $[FeGlyc]^+$, однако для них наблюдается лишь частичное восстановление поглощения исходного комплекса в течение часа после окончания облучения.

Для исключения влияния темновой регенерации при измерении квантовых выходов далее использовались времена облучения короче 2 минут и каждая точка отвечала свежему образцу. Применялась формула:

$$\varphi_{tot} = \frac{dC}{dt} \times \frac{VN_a}{I_{abs}} \quad (8)$$

где dC/dt – изменение концентрации в единицу времени, I_{abs} – число поглощенных квантов света, V – облучаемый объем, N_a – число Авогадро.

Таблица 1. 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	$0.28 [6]$	0.17 ± 0.03
$[Fe(OH)Cit]^-$	0.37 ± 0.02	0.38 ± 0.02	0.3 ± 0.03	$0.45 [6]$	0.28 ± 0.03

Видно, что стационарные квантовые выходы превышают первичный, в связи с протеканием дополнительной реакции окисления карбоксильного радикала исходным комплексом железа. С этой реакцией конкурирует реакция радикала с растворенным кислородом, что приводит к меньшим значениям квантовых выходов фотолиза в присутствии этого реагента.

Второй параграф посвящён методике определения квантовых выходов $\cdot OH$ радикалов при фотолизе карбоксилатных комплексов железа.

В качестве селективной ловушки $\cdot OH$ радикала был выбран бензол, который не реагирует с другими АФК и превращается в фенол с эффективностью (η) 53% [7]. Квантовый выход гидроксильного радикала может быть рассчитан по формулам:

$$\varphi_{OH} = \frac{k_{obs}}{\eta I_{abs}} ; k_{obs} = \frac{\Delta[PhOH]}{\Delta t} \quad (9)$$

$$\varphi_{OH} = \varphi_{OH}([FeOH]^{2+}) \frac{k_{obs}(Fe-Ox)I_{abs}([FeOH]^{2+})}{k_{obs}([FeOH]^{2+})I_{abs}(Fe-Ox)} \quad (10)$$

где $\varphi_{OH}([FeOH]^{2+})$ – известный квантовый выход образования гидроксильных радикалов в системе $[FeOH]^{2+}$: $0,23 \pm 0,04$ на 308 нм и $0,09 \pm 0,01$ на 365 нм; $k_{obs}(Fe-Ox)$, и $k_{obs}([FeOH]^{2+})$ – наблюдаемые константы скорости образования фенола в системах; $I_{abs}(Fe-Ox)$ и $I_{abs}([FeOH]^{2+})$ – интенсивность поглощённого света в системах. Было показано, что наиболее популярной в экологической фотохимии фотосистемы – триоксалатного комплекса железа $[Fe(Ox)_3]^{3-}$ квантовый выход OH радикалов практически не зависит от концентрации железа, оксалата, pH и длины волны облучения (Табл. 2).

Таблица 2. 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

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 их участие в фотоокислении, были измерены квантовые выходы фотодеградационные (φ_{degr}) для набора органических гербицидов. Все гербициды, кроме TRI, не обладают значительным поглощением на длинах волн более 300 нм. Если только $\cdot OH$ радикал играет роль в окислении гербицидов, то соотношение $\varphi_{degr}(Fe-Ox)/\varphi_{degr}([FeOH]^{2+})$ должно быть таким же, как для $\varphi_{OH}(Fe-Ox)/\varphi_{OH}([FeOH]^{2+})$.

Соотношение $\varphi_{degr}(Fe-Ox)/\varphi_{degr}([FeOH]^{2+})$ для всех исследованных систем находится в диапазоне 1.05–1.33 (Таблица 3) и хорошо совпадает с соотношением $\varphi_{OH}(Fe-Ox)/\varphi_{OH}([FeOH]^{2+})=1.25$.

Таблица 3. Значения φ_{degr} для набора органических гербицидов при фотоллизе (308 нм) систем $[FeOH]^{2+}$ и Fe(III)-оксалат (Fe-Ox).

Соединение	$10^2 \times \varphi_{degr}([FeOH]^{2+})$	$10^2 \times \varphi_{degr}(Fe-Ox)$	pH (Fe-Ox)	$\varphi_{degr}(Fe-Ox)/\varphi_{degr}([FeOH]^{2+})$
2,4-DB	12.0 ± 1.0	16.0 ± 2.0	5.3	1.33
2,4,5-T	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

Третий параграф посвящён методике определения констант скорости реакций гидроксильного радикала. Был выбран уже использованный набор органических пестицидов (Табл. 2), которые не проявляют поглощение на 355 нм, стабильны в присутствии ионов Fe(III) и не образуют с ними комплексов, а аддукты гербицидов с $\cdot\text{OH}$ проявляют незначительное поглощение на длинах волн выше 400 нм.

Для генерации радикалов $\cdot\text{OH}$ был использован гидросокомплекс $[\text{FeOH}]^{2+}$ [4]. Концентрация перхлората Fe(III) 600 мкМ, pH 2.9. В этих условиях гидросокомплекс $[\text{FeOH}]^{2+}$ был основной формой Fe(III) в растворе (около 80%) и единственным фотоактивным соединением с поглощением около 50% квантов света на 355 нм.



Селективной ловушкой для $\cdot\text{OH}$ -радикала был MV^{2+} , который:

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

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

3) Образует в реакции с гидроксильным радикалом аддукт $\text{MV}(\cdot\text{OH})^{2+}$ с хорошим поглощением в удобном оптическом диапазоне ($\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ нм}$, $\epsilon_{\text{max}} = 16000 \pm 700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, [8]) где не поглощает ни гидросокомплекс Fe(III), ни аддукты радикала $\cdot\text{OH}$ с целевыми соединениями.

Концентрация радикала $\cdot\text{OH}$ в импульсных экспериментах составляет около 1 мкМ, что намного меньше концентрации как MV^{2+} (240 мкМ), так и целевых соединений (25-500 мкМ). Это позволяет учитывать только реакции радикала $\cdot\text{OH}$ с соединениями и использовать приближение псевдопервого порядка при решении кинетической схемы, в которой не рассматривается гибель аддуктов $\text{X}(\cdot\text{OH})$, поскольку они не имеют собственного поглощения на 470 нм и не мешают измерению сигнала $\text{MV}(\cdot\text{OH})^{2+}$.

Основным путем исчезновения $\text{MV}(\cdot\text{OH})^{2+}$ в водных растворах является диспропорционирование [8] 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 $\text{MV}(\cdot\text{OH})^{2+}$, мы можем успешно использовать реакцию первого порядка для описания исчезновения этой частицы в нашем временном окне. Решение кинетических схем дает зависимость концентрации аддукта $\text{MV}(\cdot\text{OH})^{2+}$ от времени:

$$[\text{MV}(\text{OH}\cdot)^{2+}] = \frac{k_{\text{OH}}^{\text{MV}} [\text{MV}^{2+}]_0 [\text{OH}\cdot]_0}{(k_{\text{obs}} - k_d)} [e^{(-k_d t)} - e^{(-k_{\text{obs}} t)}] \quad (12)$$

Где

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{OH}}^{\text{MV}}[\text{MV}^{2+}]_0 + k_{\text{OH}}^{\text{X}}[\text{X}]_0 \quad (13)$$

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

$$\Delta A^{470 \text{ нм}}(t) = A[e^{(-k_d t)} - e^{(-k_{\text{obs}} t)}] \quad (14)$$

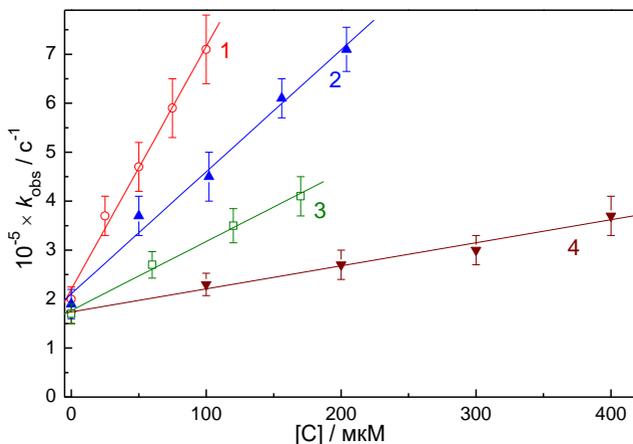


Рис. 3. Зависимость k_{obs} , рассчитанная по уравнению 14, от начальной концентрации 2,4-DB (1), MSM (2), TRI (3) и АМТ (4). Прямые линии – наилучшая аппроксимация по формуле 13.

Уравнение (14) хорошо описывает экспериментальные кинетические кривые (см. диссертацию), что подтверждает правильность упрощенной кинетической схемы и позволяет рассчитать значения k_{OH}^{X} для исследуемых пестицидов (**Рис. 3**).

Подход позволяет измерять значения k_{OH}^{X} для набора целевых соединений (от двух до четырех) в течение суток благодаря высокому аналитическому сигналу аддукта $\text{MV}(\bullet\text{OH})^{2+}$ и использованию регистрации сигнала на выделенной длине волны (470 нм).

Четвёртый параграф посвящён импульсному фотолизу гидроксокомплекса железа (355 нм) и персульфата калия (266 нм) в присутствии пара-арсаниловой кислоты (p-ASA), характерного представителя мышьяксодержащих ветеринарных препаратов.

На **Рис. 4** 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 ($\varepsilon = 1560 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [4]) значение $\varepsilon^{430} = 1600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ для аддукта (**Рис. 4**, вставка).

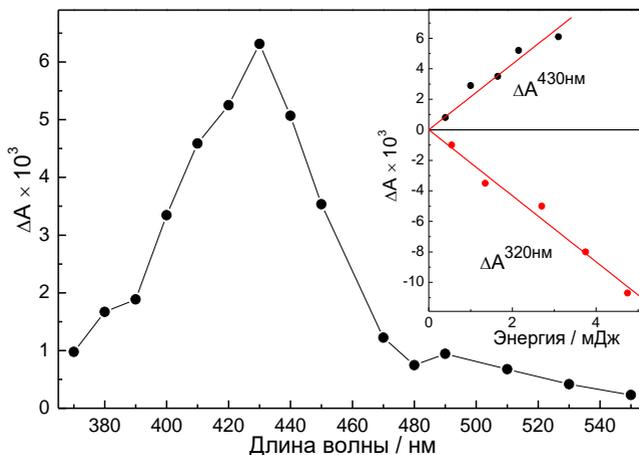


Рис. 4. Импульсный фотолитз (355 нм, 7.7 мДж/импульс) комплекса $[\text{FeOH}]^{2+}$ ($1.1 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 2.9$) в присутствии $2.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ р-ASA. Спектр промежуточного поглощения через 8 мкс после возбуждающего импульса. Вставка: зависимость начального просветления в полосе поглощения $[\text{FeOH}]^{2+}$ 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 (15), от энергии возбуждающего импульса.

Кинетические кривые на 430 нм состоят из двух участков – начального роста, вызванного реакцией $\bullet\text{OH}$ радикала с р-ASA и последующего спада, связанного с гибелью образовавшегося аддукта. Кинетические кривые при разных концентрациях р-ASA хорошо аппроксимируются по формуле (**Рис. 5А**):

$$\Delta A(t) = \Delta A^{430 \text{ nm}} \left[e^{-k_d t} - e^{-k'_{15} t} \right] \quad (15)$$

Где, k'_{15} – это наблюдаемая константа скорости гибели $\bullet\text{OH}$ радикала, $k'_{15} = k_{15}[\text{pASA}] + k_q$; k_q – эффективная константа гибели $\bullet\text{OH}$ радикала во всех остальных реакциях. k_d – это эффективная константа гибели аддукта $\bullet\text{OH}$ радикала с р-ASA.

Наблюдаемая константа k'_{15} линейно зависит от концентрации целевого соединения (**Рис. 5B**), что позволяет с хорошей точностью определить константу скорости реакции $\bullet\text{OH}$ радикала с p-ASA, $k = (8.6 \pm 0.5) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$.

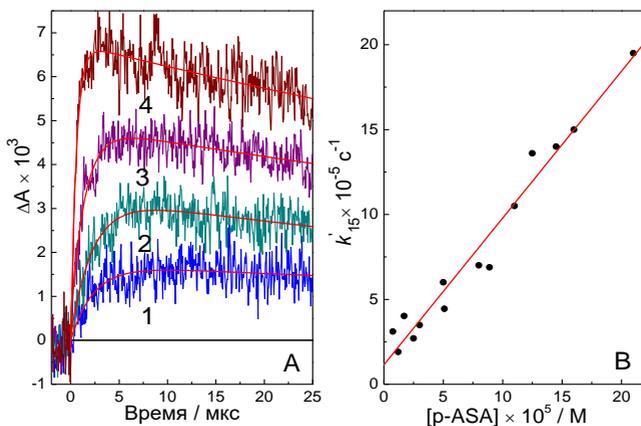


Рис. 5. Импульсный (355 нм, 5.3 мДж/импульс) фотолиз комплекса $[\text{FeOH}]^{2+}$ ($1.1 \times 10^{-3} \text{ M}$, pH = 2.9) в присутствии p-ASA. А - Кинетические кривые на 430 нм при концентрации p-ASA $1.7 \times 10^{-5} \text{ M}$ (1), $5.1 \times 10^{-5} \text{ M}$ (2), $1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ (3), $2.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ (4), соответственно. Гладкие кривые – наилучшая обработка по формуле (15); В - Зависимость наблюдаемой константы образования сигнала на 430 нм от концентрации p-ASA.

Для получения сульфатного радикала и изучения его реакции с моноанионом p-ASA проводили импульсный (266 нм) фотолиз персульфата калия (PS) при pH 7. На **Рис. 6** 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, которая затем сужается и растет по амплитуде с последующим уменьшением сигнала (**Рис. 6A**). Вторичный промежуточный продукт, наблюдаемый при временной задержке более 3 мкс, был отнесен к катион-радикалу p-ASA ($\text{RNH}_2^{\bullet+}$).

Так как одним из основных каналов гибели радикала $\text{SO}_4^{\bullet-}$ является процесс второго порядка - рекомбинация, то аналитическое решение для кинетической схемы реакций, учитывающих рекомбинацию сульфатного радикала и его взаимодействие с p-ASA не может быть найдено.

Кинетические кривые изменения промежуточного поглощения на 490 нм были смоделированы численно методом Рунге-Кутты 4-го порядка (см. диссертацию за подробностями).

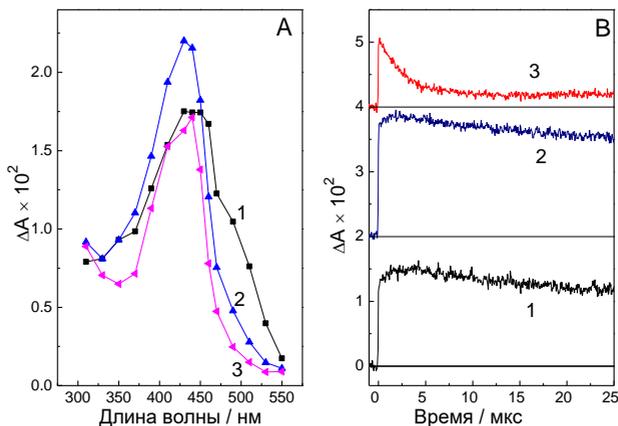


Рис. 6. Лазерный импульсный фотолиз (266 нм) PS (0,045 М) в присутствии 10^{-4} М р-ASA. А) - спектры промежуточного поглощения через 0,05 (1), 3 (2) и 48 (3) мкс после возбуждения; В) - кинетические кривые на трех характерных длинах волн 390 (1), 450 (2) и 490 нм (3). Энергия возбуждения 1,3 мДж / импульс, pH = 7.

Расчеты дали значение константы скорости реакции радикала $\text{SO}_4^{\bullet-}$ с моноанионом р-ASA: $k = (2.4 \pm 0.4) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Наблюдаемая константа скорости исчезновения радикала RNH_2^{++} и его коэффициент молярного поглощения на 490 нм: $k = (5.7 \pm 1.5) \times 10^3 \text{ c}^{-1}$ и $\varepsilon(\text{RNH}_2^{++}) = (3.4 \pm 0.5) \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ соответственно. Коэффициент поглощения RNH_2^{++} в максимуме полосы на 430 нм: $\varepsilon^{430} = 2300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Аналогичный эксперимент при pH 3 показал, что константа скорости реакции сульфатного радикала с нейтральной формой р-ASA в три раза выше, чем с анионной ($k = (7.3 \pm 0.6) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$), что связано с исчезновением кулоновского отталкивания между двумя отрицательно заряженными частицами.

Пятый параграф посвящён стационарному фотолизу (308 нм) оксалатного комплекса железа и персульфата калия в присутствии р-ASA.

При УФ облучении $\text{Fe}(\text{Ox})_3^{3-}$ комплекса в отсутствие р-ASA происходит деградация комплекса, связанная с окислением оксалатного лиганда и образованием фотоинертных комплексов Fe(III), поглощающих в районе 360 нм. При добавлении р-ASA, время жизни комплекса

увеличивается и наблюдается деградация целевого соединения, эффективность которой зависит от начальной концентрации p-ASA.

Считая, что окисление p-ASA определяется преимущественно гидроксильными радикалами, которые расходятся на реакции с целевым соединением и со всеми возможными примесями в растворе, получим:

$$C(t) = C_0 - k_{obs} \times t \quad (16)$$

Где C_0 – начальная концентрация p-ASA; $C(t)$ – текущая концентрация p-ASA; t – время; k_{obs} – наблюдаемая константа скорости:

$$k_{obs} = \frac{\varphi_{OH} \times I_{abs} \times C_0}{C_0 + k_q/k} \quad (17)$$

Где φ_{OH} – квантовый выход образования $\bullet OH$ радикала, k – константа скорости реакции с p-ASA, k_q – константа гибели $\bullet OH$ радикала, I_{abs} – интенсивность поглощенного света.

Величины k_{obs} для ряда концентраций p-ASA были получены из линейной аппроксимации изменения площади пиков p-ASA на УФ хроматограммах (см. рисунок в диссертации). Квантовый выход образования $\bullet OH$ радикала при фотоллизе комплекса $Fe(Ox)_3^3-$: $\varphi_{OH} = 0.19$.

Присутствие PS улучшает фотодegradацию p-ASA и позволяет снизить в несколько раз рабочую концентрацию оксалат-ионов в растворе с сохранением высокой эффективности фотодegradации целевого соединения и ароматических фотопродуктов. Добавление PS также позволяет окислять p-ASA при более высокой концентрации загрязняющего вещества.

На **Рис. 7** 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. 7А**). 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.

В присутствии PS (**Рис. 7В**) можно добиться полной деградации p-ASA с преобладанием неорганических форм мышьяка (главным образом As(V)), которые могут быть удалены стандартными методами очистки воды. Концентрация As(V), измеренная методом капиллярного электрофореза (CZE), заметно снижается после 20 минут облучения (**Рис. 7В**). 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.

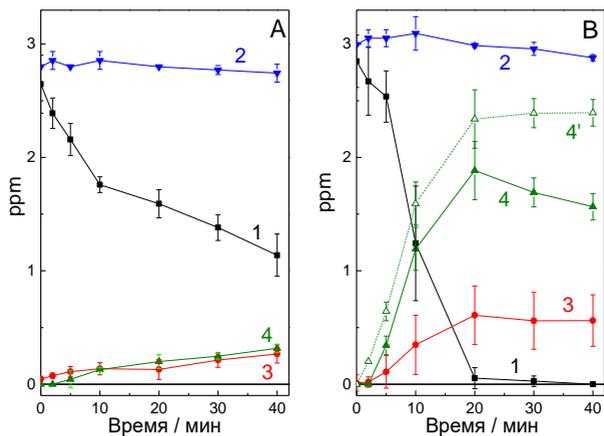


Рис. 7. Временная динамика трансформации форм мышьяка при УФ-фотоллизе *p*-ASA в присутствии оксалата Fe(III) без (A) и с (B) PS: *p*-ASA (1), полный мышьяк (2), As(III) (3), As(V) (4). (4') - концентрация As(V), скорректированная на занижение сигнала CZE. $[Fe(III)] = 2 \times 10^{-5}$ М, $[оксалат] = 1.2 \times 10^{-4}$ М, $[PS] = 0$ и 10^{-3} М, соответственно.

Без облучения методы ICP-AES и CZE дают отличное согласие с расчетной концентрацией As(V). 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, указывая на то, что наблюдаемое явление обусловлено продуктами, накапливающимися при деградации Fe(III)-оксалатной системы. Скорее всего, это содержащие As(V) коллоиды гидроксидов железа (например, $Fe_n(AsO_4)_m(OH)_{3(n-m)}$).

После коррекции концентрации As(V), можно сделать вывод, что в присутствии 10^{-3} М 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. 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.

Шестой параграф посвящён деградации и минерализации гербицида триклопир (TRI) в присутствии фотоактивных окислительных добавок.

На **Рис. 8** и **Рис. 9** представлены сводные данные по изменению концентрации TRI и содержания общего органического углерода (в ppm) при фотолизе без и с добавками фотоактивных реагентов. При фотолизе целевого соединения без добавок, за 3 часа облучения удастся добиться почти полного расходования TRI с образованием ароматических фотопродуктов. Добавление $[\text{Fe}(\text{Cit})\text{OH}]^-$ несколько ускоряет процесс, однако общий положительный эффект не слишком велик. Так как присутствие комплексов железа приводит к снижению доли света, поглощаемого самим TRI, тем самым уменьшая скорость прямого фотолиза.

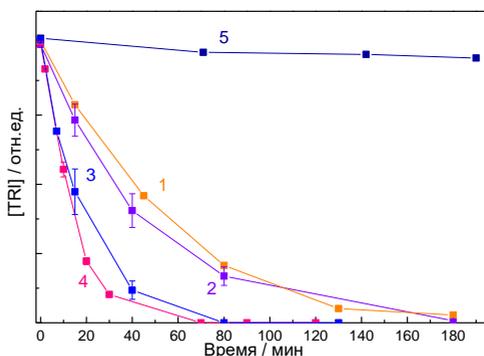


Рис. 8. Изменение концентрации TRI при стационарном (308 нм) фотолизе TRI в следующих условиях: без добавок (1), в присутствии комплекса $[\text{Fe}(\text{Cit})\text{OH}]^-$ при pH 5.3 (2), в присутствии PS (3), в присутствии PS и $[\text{Fe}(\text{Cit})\text{OH}]^-$ при облучении (4) и без него (5). $[\text{TRI}] = 2.5 \times 10^{-5}$ М; $[\text{Fe}(\text{III})] = 5 \times 10^{-5}$ М, $[\text{Cit}] = 10^{-4}$ М, $[\text{PS}] = 10^{-3}$ М.

При добавлении PS удаётся добиться полной деградации и полной минерализации (**Рис. 8** (3) и **Рис. 9** (3)) гербицида. Однако, расчеты скорости деградации TRI без и в присутствии персульфата показали, что вклад в деградацию TRI от прямой генерации сульфатных радикалов не может превышать 20%. Был сделан вывод, что происходит необычная активация PS продуктами фотодеградации исходного соединения. В качестве продуктов фотолиза TRI, способных активировать персульфат, можно предположить дигидроксибензолы. Данные соединения должны

легко реагировать с PS с образованием семихинонных радикалов, которые дальше будут окисляться PS до соответствующих фотоактивных хинонов.

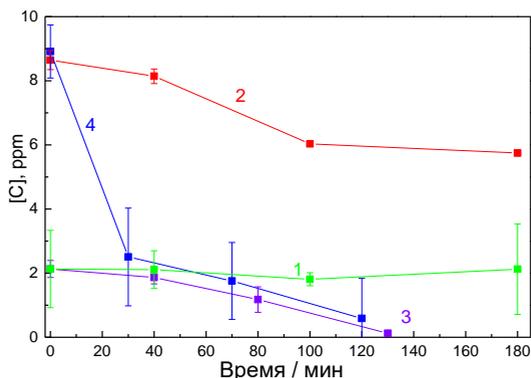


Рис. 9. Изменение концентрации ТОС при стационарном (308 нм) фотолизе TRI в следующих условиях: без добавок (1), в присутствии комплекса $[\text{Fe}(\text{Cit})\text{OH}]^-$ при pH 5.3 (2), в присутствии PS (3), в присутствии PS и $[\text{Fe}(\text{Cit})\text{OH}]^-$ (4). $[\text{TRI}] = 2.5 \times 10^{-5}$ М; $[\text{Fe}(\text{III})] = 5 \times 10^{-5}$ М, $[\text{Cit}] = 10^{-4}$ М, $[\text{PS}] = 10^{-3}$ М.

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 реакции $\bullet\text{OH}$ 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, а 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 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-арсанитовой кислоте и свойства образующихся вторичных органических интермедиатов. Указаны условия, позволяющие добиться полной деградации 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.

Публикации втора по теме диссертации

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

Цитируемая литература

1. Deng, Y., Zhao, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment // *Current Pollution Reports*. – 2015. – V. 1(3). – P. 167–176.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.