

УДК 544.542.1

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОЛИЗА ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ Г-ИЗЛУЧЕНИЯ

Джаванширова А.А., Искендерова З.И., Абдуллаев Э.Т., Курбанов М.А.

*Институт Радиационных Проблем Национальной АН Азербайджана, Баку,  
e-mail: afa\_javanshirova@yahoo.com, zenfira\_iskenderova@mail.ru,  
elsad\_abdullayev@hotmail.com, m\_gurbanov@mail.ru*

Изучен радиолит полихлорированных бифенилов (ПХБ) под действием  $\gamma$ -излучения в трансформаторном и конденсаторном маслах. Рассчитаны радиационно-химические выходы процессов деградации идентифицированных изомеров ПХБ 18, ПХБ 28+31, ПХБ 52, ПХБ 44, ПХБ 101, ПХБ 118+149, ПХБ 153, ПХБ 138, ПХБ 180, ПХБ 194. Установлено, что рост поглощенной дозы приводит к линейному уменьшению концентрации изомеров и уменьшению рН и плотности масел. Значительное уменьшение плотности и рН наблюдается при дозах больше 35 кГр и 10 кГр соответственно. Причем более сильное уменьшение плотности имеет место при радиолит конденсаторного масла (трихлорбифенил), а рН при радиолит трансформаторного масла. При дозе больше 200 кГр, рН обоих масел приближается к значению 1, что указывает на образование довольно кислой среды. Обсуждается возможный механизм дехлорирования ПХБ под действием излучения. Оценен максимальный выход радиационно-химических процессов дехлорирования ПХБ изомеров, равный 8-9 молекул/100 эВ, что согласуется с величиной радиационно-химического выхода сольватированных электронов и продуктов первичного распада молекул ПХБ.

**Ключевые слова:** полихлорированные бифенилы, радиолит, изменение рН и плотности масел, радиационно-химические выходы

## RESEARCH ON RADIOLYSIS OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS UNDER THE INFLUENCE OF $\gamma$ -RAYS

Javanshirova A.A., Iskenderova Z.I., Abdullaev E.T., Gurbanov M.A.

*Institute of Radiation problems of National Academy of Azerbaijan, Baku,  
e-mail: afa\_javanshirova@yahoo.com, zenfira\_iskenderova@mail.ru,  
elsad\_abdullayev@hotmail.com, m\_gurbanov@mail.ru*

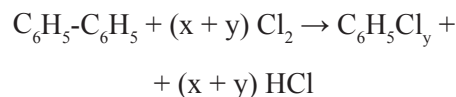
Radiolysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) under influence of gamma-radiation in transformer and capacitor oils was studied. Radiation-chemical yields of identified isomers PCB 18, PCB 28+31, PCB 52, PCB 44, PCB 101, PCB 118+149, PCB 153, PCB 138, PCB 180, PCB 194 were calculated. With increasing concentration of the absorbed dose, reduction of isomers concentration, pH and density is linear. A significant decrease in the density and pH observed at doses greater than 35 kGy and 10 kGy, respectively. Moreover, a stronger decrease in the density occurs at radiolysis of capacitor oil (trichlorobiphenyl), and the pH in the radiolysis of transformer oil. At a dose more than 200 kGy pH value of both oils is close to 1, indicating the formation of strong acidic medium. The mechanism of dechlorination of PCB under the influence of radiation is discussed. Calculated maximum output of dechlorination is equal to 8-9 molecules / 100 eV, which matches with the value of the radiation-chemical yield of solvated electrons and the primary decomposition products of the PCB molecules.

**Keywords:** polychlorinated biphenyls, radiolysis, change of pH and density of oils, radiation-chemical yields

Полихлорированные бифенилы относятся к числу стойких органических соединений (СОЗ), входящих в список Стокгольмской конвенции. ПХБ взрыво-безопасные вещества, плохо растворимые в воде, но хорошо в большинстве органических растворителей. Они обладают высокой диэлектрической постоянной, и их летучесть уменьшается с увеличением степени хлорирования. ПХБ обладают высокой стойкостью к разложению. Длительное нахождение в природе, биоаккумуляция и выраженные липофильные свойства ПХБ негативно сказываются на здоровье человека.

Синтез ПХБ соединений начался в 1881 году и их производство в промышленном масштабе осуществлялся компанией «Monsanto» в США.

Реакция синтеза ПХБ выглядит следующим образом:



В результате реакции образуются три, тетра- и пента ПХБ соединения. Общий объем мирового производства ПХБ составлял более 1 миллиона тонн с 1930 года. Производство ПХБ полностью было остановлено в 1993 году. В настоящее время существуют различные методы очистки масел от полихлорбифенилов. Применение радиационной технологии для этих целей имеет ряд преимуществ. Процесс происходит при низких температурах в отсутствие щелочных металлов (водородная безопасность) и кроме того подавляется образова-

ние таких токсичных веществ как диоксины и фураны, характерные для процесса высокотемпературного горения.

Исследование радиолиза ПХБ изомеров проводилось в присутствии таких растворителей, как спирты и жидкие углеводороды. Установлено, что добавление щелочи приводит к цепному дехлорированию ПХБ. Процесс ингибируется в присутствии акцепторов электронов, таких как кислород, закись азота и др. [4] Предполагается, что за цепное дехлорирование ПХБ ответственны, в основном, сольватированные электроны. Кроме того, анион-радикалы бифенила и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), образованные захватом электронов, также участвуют в стадиях цепного процесса. Чтобы исключить реакции анион-радикалов, нами исследован радиолиз самих полихлорированных бифенилов в составе технического масла «Совтол 10», которое содержит 90% ПХБ изомеров и 10% трихлорбензола. Кроме того, в некоторых экспериментах использовано конденсаторное масло, основным компонентом которого является трихлорбифенил.

Целью данной работы является изучение кинетики дехлорирования ПХБ изомеров, изменение pH и плотности в зависимости от поглощенной дозы при радиолизе трансформаторного масла «Совтол 10».

#### Материалы и методы исследования

Образцы исследованных систем подвергались воздействию гамма излучения в стеклянных ампулах (статические условия) при комнатной температуре. Мощность поглощенной дозы определяли по ферросульфатной дозиметрии по стандартной методике [1].

После облучения экстрагировали ПХБ изомеры и провели хроматографический анализ на хроматографе марки Agilent Technologies 7820A со следующими техническими характеристиками.

**Таблица 1**  
Основные характеристики хроматографа Agilent Technologies 7820A

Газовый носитель	N <sub>2</sub> (получается в генераторе и очищается от влаги с помощью фильтра (99,95%))
Скорость газового потока	1,4 мл/мин
Температура инжектора	210 °C
Колонка	Agilent J&W Capillary GC column (HP-5MS, 30 m x 0,250 mm x 0,25 um)
Температура термостага	290 °C
Детектор	ECD (Electron Capture Detector), 300 °C
Время анализа	45 мин

Идентификация и количественное измерение ПХБ изомеров проводили относительно калибровочной смеси ПХБ изомеров, содержащей основные компоненты технического масла. (Совтол-10, Arochlor, Kanechlor и другие). Идентифицированные изомеры следующие: ПХБ 18 (2, 2', 5-трихлорбифенил), ПХБ 28+31(2, 4, 4'-трихлорбифенил + 2, 4', 5'-трихлорбифенил), ПХБ 52 (2, 2', 5, 5'-тетрахлорбифенил), ПХБ 44 (2, 2', 3, 5'-тетрахлорбифенил), ПХБ 101 (2, 2', 4, 5, 5'-пентахлорбифенил), ПХБ 118+149((2, 3', 4, 4', 5-пентахлорбифенил + 2, 2', 3, 4', 5', 6-гексахлорбифенил), ПХБ 153 (2, 2', 4, 4', 5, 5'-гексахлорбифенил), ПХБ 138 (2, 2', 3, 4, 4', 5'-гексахлорбифенил), ПХБ 180 (2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-гептахлорбифенил), ПХБ 194 (2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5'-октахлорбифенил).

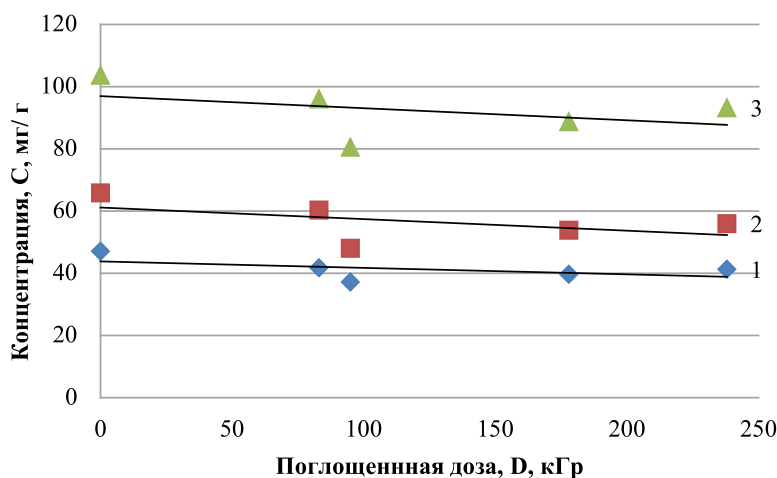


Рис. 1. Кинетика изменения концентрации изомеров – ПХБ 1-(52), 2-(101), 3-(149+118) от поглощенной дозы

### Результаты исследования и их обсуждение

Установлено, что концентрация всех изомеров ПХБ практически линейно уменьшается с ростом дозы. Для примера на рис. 1 показаны кинетические кривые уменьшения концентрации изомеров ПХБ 1-(52), 2-(101), 3-(149+118) от поглощенной дозы.

Из наклона кинетических кривых определены радиационно-химические выходы разложения идентифицированных изомеров, которые представлены в табл. 2.

С ростом поглощенной дозы уменьшается также плотность ПХБ масел, используемых в силовых трансформаторах и конденсаторах, причем уменьшение плотности, в случае радиолиза конденсаторного масла с ростом поглощенной дозы более сильное, что может быть связано со сложным составом и широ-

ким спектром изомеров в масле «Совтол 10». При дозе 274 кГр плотность обоих масел приближается к плотности трансформаторного масла, не содержащего ПХБ.

Таблица 2

Радиационно-химические выходы разложения идентифицированных изомеров при радиолизе ПХБ масла «Совтол 10»

ПХБ изомеры	Радиационно-химический выход, G молекул/100 eV
ПХБ-52	2,33
ПХБ-101	1,9
ПХБ-149+118	2,45
ПХБ-138	1,34
ПХБ-153	1,11
ПХБ-общее	9,1

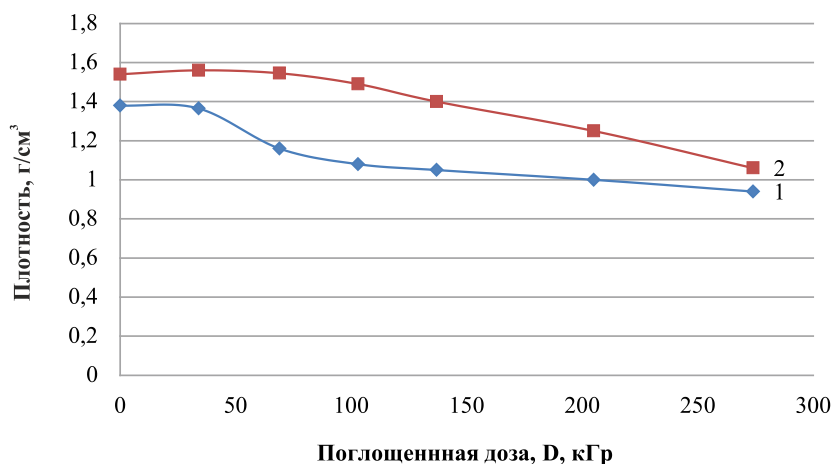


Рис. 2. Зависимость плотности 1-конденсаторного (трихлорбифенил) и 2 – трансформаторного «Совтол 10» масел от поглощенной дозы при  $\gamma$ -облучении

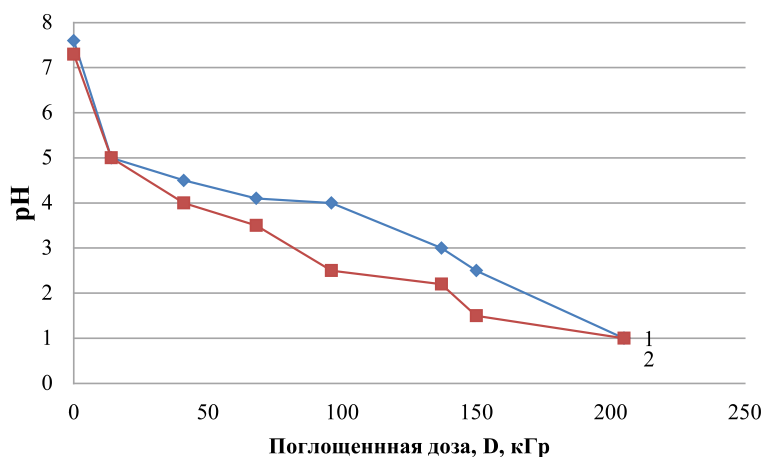


Рис. 3. Кинетика изменения pH 1-конденсаторного (трихлорбифенил), 2-трансформаторного «Совтол 10» масел от поглощенной дозы

С ростом поглощенной дозы уменьшается рН как трансформаторного, так и конденсаторного масел, связанное с дехлорированием ПХБ масла и образованием кислот.

Полученные результаты могут быть объяснены с учетом радиолиза ПХБ масел и реакцией захвата сольватированных электронов. Хотя радиолиз ПХБ изомеров без присутствия молекул растворителя практически не исследован, реакции сольватированных электронов для многих ПХБ изомеров изучены детально [5]. Установлено, что величины констант скоростей сольватированных электронов с молекулами ди-, тетра- и декахлорбифенилов соответственно равны  $3,8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ ,  $3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ ,  $7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ .

Исследованные системы содержат также растворенный кислород, который является эффективным акцептором электронов  $= 2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$  [3].

Учитывая вышеизложенное, для изменения концентрации ПХБ молекул, электронов и атомов хлора при радиолизе ПХБ молекул можем написать следующие уравнения:

$$-\frac{\partial e}{\partial t} = G_e * J * 10^{-2} -$$

$$- k_1 [e][ArCl^+] - k_2 [e][ArCl] - k_3 [e][O_2]$$

$$-\frac{\partial [ArCl]}{\partial t} = \omega_{0+} k_4 [e][ArCl] + k_5 [Cl][ArCl]$$

$$\frac{\partial Cl}{\partial t} = \omega_{0-} k_5 [Cl][ArCl],$$

где  $G_e$  радиационно-химический выход всех электронов при радиолизе ПХБ,  $\frac{\text{молекул}}{100} \text{ эВ}$

$J$  – мощность поглощенной дозы, Гр/с  
 $k_i$  – константа скорости соответствующих реакций,  $\text{M}^{-1} \text{ c}^{-1}$

$\omega_0$  – константа скорости разложения и ионизации ПХБ молекул,  $\text{M}^{-1} \text{ c}^{-1}$

В условиях низких мощностей дозы и концентрации  $O_2$  по сравнению с концентрацией ПХБ можно считать  $\omega_1$  и  $\omega_3 \ll \omega_2$

$$-\frac{\partial e}{\partial t} = G_e * J * 10^{-2} - k_2 [e][ArCl]$$

В условиях стационарности:

$$\frac{\partial Cl}{\partial t} = 0 \quad \frac{\partial e}{\partial t} = 0$$

Тогда

$$[e]_{\text{стац}} = \frac{G_e * J * 10^{-2}}{k_2 [ArCl]},$$

$$[Cl]_{\text{стац}} = \frac{\omega_0}{k_5 [ArCl]}$$

Тогда получим

$$G[-ArCl] = 2 G_{ArCl^+, Cl} + G_e,$$

где  $G_{ArCl^+, Cl}$  радиационно химический выход ионов и атомов хлора при радиолизе ПХБ молекулы.

Из последнего выражения следует, что максимальный выход разложения ПХБ молекул находится в пределах 8-9 молекул/100 эВ, поскольку выходы электронов и ионов при радиолизе органических веществ равны примерно 3 частиц/100 эВ. [2]

### Выводы

Рассчитаны радиационно-химические выходы процессов деградации идентифицированных изомеров полихлорированных бифенилов ПХБ 18, ПХБ 28+31, ПХБ 52, ПХБ 44, ПХБ 101, ПХБ 118+149, ПХБ 153, ПХБ 138, ПХБ 180, ПХБ 194.

Показано, что рост поглощенной дозы приводит к линейному уменьшению концентрации изомеров и уменьшению рН и плотности масел. Оценен максимальный выход радиационно-химических процессов дехлорирования ПХБ изомеров, равный 8-9 молекул/100 эВ.

### Список литературы

1. Иванов В.И. Курс дозиметрии. – М.: «Энергоатомиздат», 1988. – С.167.
2. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. – М.: «Наука», 1986. – С. 439.
3. Fraser F.M. Radiation Physics and Chemistry. – 1988. – Vol. 31, № 1-3. – P. 125.
4. Kogyo K. Radiolytical dechlorination of PCB (polychlorinated biphenyl). Chemical Industry – 1973. – № 24. – P. 1610–1616.
5. Sawai T., Shimokawa T., Shinozaki Y. The radiolytical-chain dechlorination of polychlorinated biphenyls in alkaline 2-propanol solutions.// Bulletin of Chemical Society of Japan. – 1974. – Vol. 47(8). – P. 1889–1893.