

- Иванов В. В. 1964. Геохимия и генетические типы месторождений редких элементов, I. М.
- Иванов В. В. 1966. Геохимия рассеянных элементов в гидротермальных месторождениях. М.
- Мальдре Я. Я. 1968. Элементы-примеси в сульфидных минералах полиметаллических рудопроявлений Эстонской ССР. Материалы по петрографии и геологии месторождений полезных ископаемых. Новая серия, 121, ВСЕГЕИ. Л.
- Хедреярв Х. 1967. Разработка химико-спектральных методов определения редких и рассеянных элементов в эстонских галенитах. Автореф. канд. дис. Таллин.
- Anderson I. S. 1953. Observations on the geochemistry of indium. *Geochim. et cosmochim. Acta*, 4, Nr. 5, London.
- Shaw D. M. 1957. The geochemistry of gallium, indium, thallium. A review. In: *Physics and chemistry of the Earth*, 2, London—New York.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
30/V 1975

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED, 25. KÕIDE  
KEEMIA \* GEOLOGIA. 1976, Nr. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 25  
ХИМИЯ \* ГЕОЛОГИЯ. 1976, № 3

УДК 541.1418 : 547.68

Лиа ПААЛЬМЕ, Анника ЛОПП, М. ГУБЕРГРИЦ

## КИНЕТИКА СОВМЕСТНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ФОТОДЕГРАДАЦИИ БЕНЗ(а)ПИРЕНА И 7,12-ДИМЕТИЛБЕНЗ(а)АНТРАЦЕНА

LIA PAALME, ANNIKA LOPP, M. GUBERGRITS. BENZO(a)PÜREENI JA 7,12-DIMETOÜLBENS(a)-ANTRATSEENI FOTONITSIEERITUD KOOSDEGRADATSIOONI KINEETIKA

LIA PAALME, ANNIKA LOPP, M. GUBERGRITS. PHOTO-INDUCED COOXIDATION KINETICS OF BENZO(a)PYRENE AND 7,12-DIMETHYLBENZ(a)ANTHRACENE

В наших предыдущих исследованиях [1] показано, что совместное фотоиницированное окисление бенз(а)пирена (БП) с другими полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) в бинарной смеси осложняется взаимодействием обоих реагентов. При этом ряд исследованных соединений, в зависимости от их структуры и реакционной способности, ингибирует фотоокисление БП, а некоторые его ускоряют.

Настоящая работа является продолжением этих исследований и посвящена изучению кинетики совместного окислительного фотопревращения БП и одного из широко известных канцерогенных ПАУ антраценового ряда — 7,12-диметилбенз(а)антрацена (ДМБА) — в бинарных смесях при варьировании относительной молярной концентрации последнего. Кинетика отдельной деградации обоих ПАУ описана нами ранее [2, 3].

В эксперименте использовались установка и методика, описанные в [1-3]. Содержание обоих ПАУ в реакционной смеси и изменение его в ходе эксперимента определяются путем хроматографического разделения последней в тонком слое активной окиси алюминия в восходящем потоке без доступа света (растворитель — хлороформ; петролейный эфир, 1:9). Зоны БП и ДМБА выделяются на пластине по их флуоресценции в вол-

## Кинетическая характеристика совместной фотодеградации бенз(а)пирена и 7,12-диметилбенз(а)антрацена

Растворитель	Концентрация, моль/л, $10^{-4}$		Молярное соотношение	Константа скорости ( $\kappa$ )		Индекс ингибирования - ускорения	
	ДМБА	БП		БП, моль/л·ч, $10^{-5}$	ДМБА, л/моль·мин	$I_{\text{ДМБА}} = \frac{k_{\text{ДМБА}}(+\text{БП})}{k_{\text{ДМБА}}}$	$I_{\text{БП}} = \frac{k_{\text{БП}}(+\text{ДМБА})}{k_{\text{БП}}}$
			$\frac{\text{ДМБА}}{\text{БП}}$				
Бензол	2,1	1,0	2,1	1,95	$2 \cdot 10^3$	1,0	1,45
	6,7	1,0	6,7	2,26	$0,7 \cdot 10^3$	1,0	1,67
	2,1	1,5	1,4	1,70	$2 \cdot 10^3$	1,0	1,26
Гексан	4,1	2,1	2,0	1,22	$5,0 \cdot 10^{-2*}$	1,39	3,80
	2,4	2,1	1,1	0,75	$0,34 \cdot 10^3$	1,30***	2,34
Этанол	1,8	1,5	1,2	1,30	$0,52 \cdot 10^3$	1,15***	1,77
	4,1	1,5	3,0	1,53	$14,9 \cdot 10^{-2}$	1,20	2,10
	5,4**	1,5	3,6	2,40	—	—	3,30

\* Реакция I порядка, размерность  $k$  — мин $^{-1}$ .

\*\* Добавка ДМБА порциями в ходе эксперимента (см. рис. 1).

\*\*\* Порядок реакции сменяется, расчет при 20 мин (%).

новой области 360 нм, величина  $R_f$  для них составляет соответственно 0,6 и 0,7. Количество непрореагировавших ПАУ после элюирования бензолом определяется спектрофотометрически по максимуму поглощения в областях 388 и 300,5 нм с внесением поправок на наличие фона.

Эксперимент проведен с растворами БП и ДМБА в этаноле и неполярных *n*-гексане и бензоле («хч») при постоянной для каждой серии концентрации БП на уровне  $10^{-4}$  моль/л и варьировании относительной концентрации ДМБА в пределах, указанных в таблице.

В ходе эксперимента содержание БП в растворе независимо от величины относительной концентрации второго компонента изменяется линейно, что свидетельствует о псевдонулевом порядке суммарной реакции его деградации. Судя по кинетическим прямым превращения БП в этаноле (рис. 1), реакция неизменно ускоряется в присутствии ДМБА, причем даже весьма существенно (точка А; см. рис. 2) при периодическом вводе в систему дополнительных порций ДМБА для восполнения его убыли.

Аналогичное ускоряющее воздействие ДМБА, судя по рис. 2, отмечается и при деградации БП в гексане и бензоле, для которых т. н. индекс ингибирования, т. е. ускорения реакции превращения основного ПАУ, оказывается больше единицы.

Реакция фотоокислительной деградации ДМБА как раздельной, так и в присутствии БП при сравнительно небольшой отно-

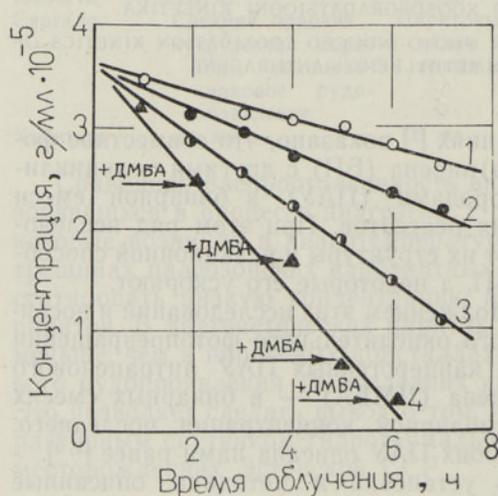


Рис. 1. Кинетика совместной с ДМБА фотодеградации бенз(а)пирена в этаноле при концентрации ДМБА 0 (1),  $1,8 \cdot 10^{-4}$  (2),  $4,55 \cdot 10^{-4}$  М (3) и периодической добавке ДМБА в ходе эксперимента (4).

сительной его концентрации  $M_{БП}/M_{ДМБА}$  отвечает первому порядку. По мере увеличения  $M_{БП}/M_{ДМБА}$  до уровня, близкого к эквимольному, механизм фотодегградации ДМБА, очевидно, изменяется, поскольку первый порядок суммарной реакции заменяется вторым (см. таблицу). Это явление наблюдается лишь в случае использования в качестве растворителей гексана и этанола, а при использовании бензола наличие его в любом случае практически не сказывается на механизме и скорости фотоокисления ДМБА.

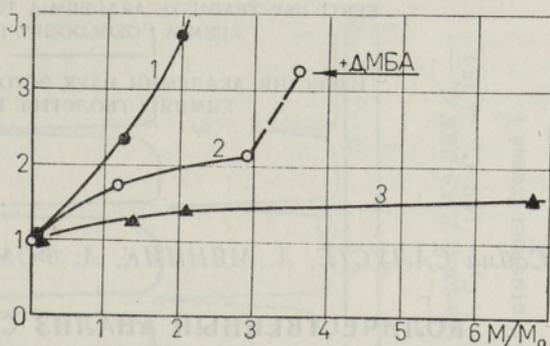


Рис. 2. Индекс ингибирования-ускорения реакции фотодегградации БП совместно с ДМБА как функция его относительной молярной концентрации  $M_{ДМБА}/M_{БП}$  в гексане (1), этаноле (2) и бензоле (3).

### Выводы

Процесс фотоокислительной деградации бенз(а)пирена ускоряется в присутствии 7,12-диметилбенз(а)антрацена с увеличением в смеси концентрации последнего и характеризуется кажущимся нулевым кинетическим порядком. Эффект ускорения деградации БП в смеси с ДМБА в значительной мере определяется природой растворителя.

Наличие бенз(а)пирена в свою очередь способствует ускорению фотоокислительной деградации 7,12-диметилбенз(а)антрацена в сравнении с его отдельным превращением, причем эффект ускорения и механизм окислительного превращения ДМБА (порядок суммарной реакции) в значительной мере определяются его относительной концентрацией в смеси.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Губергриц М. Я., Кирсо У. Э., Паальме Л. П., Превращения канцерогенных веществ в биосфере. Сер. химия, вып. 4, М., 1975.
2. Паальме Л., Губергриц М., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 22, 317 (1973).
3. Лопп А., Паальме Л., Губергриц М., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 25, 22 (1976).

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
29/V 1975