

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры полностью)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических веществ

(направленность (профиль))

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Разработка метода окисления циклогексанона в присутствии фотокатализатора оксида цинка под действием ультрафиолетового излучения.

Студент

Чернышёв Д.В.

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Г.И. Остапенко

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Консультант

И.М. Соснин

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой : д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« _____ » _____ 2018 г.

Тольятти 2018

Аннотация

Выпускная квалификационная работа 46 с, 15 рисунков, 14 таблиц, использован 24 источник в том числе, 14 на иностранном языке.

ФОТОКАТАЛИЗ, ОКСИД ЦИНКА, ФОТОКАТАЛИЗАТОР, ЦИКЛОГЕКСАНОН.

Объектом исследования является процесс окисления циклогексанона в присутствии катализатора оксида цинка под воздействием ультрафиолетового излучения.

Цель работы - разработка и исследование процесса разложения циклогексанона в присутствии оксида цинка под действием ультрафиолетового излучения.

В теоретической части рассмотрены краткие сведения о циклогексаноне, способам его получения, свойствам и применение оксида цинка в качестве катализатора, принципы и механизм фотокатализа.

В экспериментальной части выбраны методы исследования, приведены результаты проведённых экспериментов по окислению циклогексанона.

Выпускная квалификационная работы выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

Графическая презентация выполнена в программе Microsoft Power Point 2010.

Annotation

Graduation qualification work 46 p, 15 figures, 14 tables, 24 sources were used including 14 in a foreign language.

PHOTOKATALYSIS, ZINC OXIDE, PHOTO CATALYST, CYCLOHEXANONE.

The object of the study is the oxidation of cyclohexanone in the presence of a zinc oxide catalyst under the influence of ultraviolet radiation.

The aim of the work is to develop and study the process of decomposition of cyclohexanone in the presence of zinc oxide under the action of ultraviolet radiation.

In the theoretical part, brief information about cyclohexanone, methods of its preparation, properties and application of zinc oxide as a catalyst, principles and mechanism of photocatalysis are considered.

In the experimental part, the methods of investigation are chosen, the results of the experiments on the oxidation of cyclohexanone are presented.

Graduation qualification work was performed in a text editor Microsoft Word 2010 and presented on an electronic medium.

The graphical presentation was made in Microsoft Power Point 2010.

Оглавление

Введение	5
ГЛАВА 1. Теоретическая часть.....	7
1.1 Производство капролактама	7
1.1.1 Методы получения капролактама.....	7
1.1.1.1 Фенольный метод.....	7
1.1.1.2 Анилиновый метод	8
1.1.1.3 Бензольно-окислительный метод	8
1.2 Циклогексанон. Физико-химические свойства	9
1.3 Продукты окисления циклогексанона	10
1.3.1 Фотолиз циклогексанона.....	10
1.3.2 Термическое разложение циклогексанона	10
1.4 Оксид цинка. Свойства и применение.....	11
1.4.1 Фотокаталитические свойства оксида цинка	14
1.4.2 Принципы и механизм фотокатализа окиси цинка.....	14
1.4.3 Частицы ZnO, используемые в экспериментах	17
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть.....	19
2.1 Исходные вещества.....	19
2.2.2 Спектрофотометрия.....	24
2.3 Расчет поправочного коэффициента k	25
2.4 Описание установки для проведения эксперимента	28
2.5 Проведение эксперимента	29
2.5.1 Подготовка к эксперименту.....	29
2.5.2 Отбор и первичная обработка проб.....	31
2.5.4 Анализ проб на хроматографе.	31
2.5.5 Методика проведения анализа на спектрофотометре.....	38
2.5.6 Анализ образцов на спектрофотометре	38
2.5.6.1 Анализ образцов второго эксперимента.....	38
Результаты экспериментов и их обсуждение.....	42
Заключение.....	43
Список используемой литературы и источников	44

Введение

Рост промышленного производства стал основным источником загрязнения водоемов, расположенных вблизи крупных городов. Загрязнение воды становится серьезной угрозой для окружающей среды.

Промышленные стоки – одни из главных путей поступления вредных веществ в окружающую среду. Для предотвращения негативного воздействия на окружающую среду, использование воды предприятиями на сегодняшний день строго регламентировано.

Результативность деятельности очистных сооружений всегда была очень актуальной. Для этого есть несколько веских причин:

1. Обязательные платы за сброс и плата за сброс загрязняющих веществ сверх установленных лимитов существенно снижают экономическую эффективность работы эксплуатационных организаций.

2. Водоемам наносится ущерб, последствия которого непредсказуемы.

Главными загрязняющими веществами в сточных вода производства капролактама являются непрореагировавшие вещества и остаток продукта, который не удалось выделить из реакционной массы: циклогексанол, циклогексан, капролактамы и т.д. Основное сырье в производстве капролактама, это представители ароматических (бензол, толуол, фенол) и неароматических (циклогексан, фурфурол, ацетилен, этиленоксид) соединений. Во многих методах одним из промежуточных продуктов является циклогексанон. Основные методы при получении капролактама на основе циклогексанона включают в себя следующие стадии: оксимирование циклогексанона сульфатом гидросиламина с последующей изомеризацией полученного циклогексаноноксида в капролактамы по методу Бекмана [1].

Существует большое количество традиционных химических, физических и биологических методов очистки воды. В них входят адсорбция, седиментация, коагуляция, фильтрация, хлорирование, озонирование, обратный осмос, очистка активным илом, дезинфекция ультрафиолетовым излучением и

т.д. Но не все они подходят для обработки сточных вод в больших количествах, по следующим причинам:

- 1) Большие капиталовложения на приобретение реактивов.
- 2) Высокие эксплуатационные расходы.
- 3) Отчистка в течение нескольких дней.
- 4) Избирательность каждого метода.

Все пути отчистки сточных вод имеют недостатки, которые могут быть устранены методом фотокаталитической очистки.

Цель бакалаврской работы: Разработка метода окисления циклогексанона в присутствии катализатора оксида цинка под воздействием ультрафиолетового излучения.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать процесс окисления циклогексанона.
2. Исследовать процесс работы фотокатализатора.
3. Провести фотокатализ и предположить возможные продукты.
4. Определить эффективность разработанного метода окисления циклогексанона.

ГЛАВА 1. Теоретическая часть

1.1 Производство капролактама

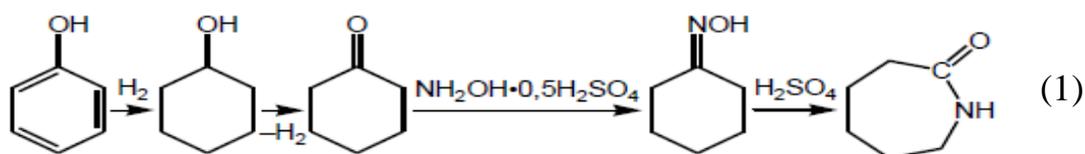
Капролактама (лактама ϵ -аминокапроновой кислоты) является мономером поликапроамида, из расплава которого можно получать полиамидные волокна. Полиамидное волокно на основе капролактама имеет различные названия в зависимости от фирмы-производителя: капрон, найлон 6, перлон, силон, додерон, грилон и др. Свойства, которыми обладает это волокно, определяют их широкое применение в производстве технических изделий и бытовых товаров. Из полиамидного волокна изготавливают корд, крученые изделия (канаты, веревки, тросы), капроновую ткань, чулочно-носочные изделия [1].

1.1.1 Методы получения капролактама

В химической промышленности существует несколько способов получения капролактама. Основное отличие этих способов - исходное сырьё. Наиболее распространенные и традиционные промышленные методы получения капролактама (фенольный, анилиновый, бензольно-окислительный) предполагают его получение из циклогексанона путем оксимирования с последующей перегруппировкой Бекмана [1].

1.1.1.1 Фенольный метод

Первым способом получения капролактама из ароматического сырья, является фенольный метод [1]. «Циклогексанон получают в процессе следующих технологических операций: гидрирование фенола, ректификация циклогексанола, дегидрирование, ректификационная очистка полученного циклогексанона» [1]:

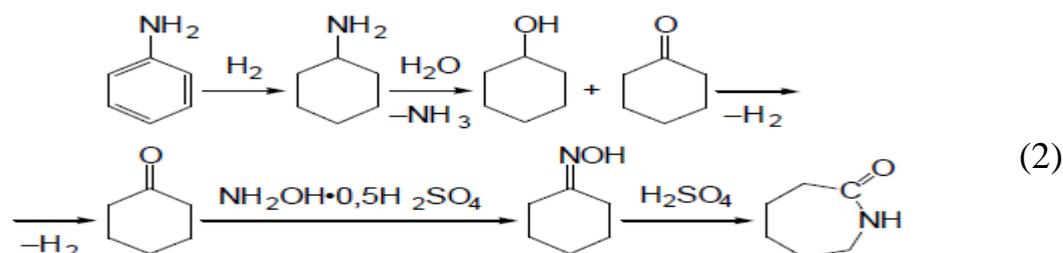


Несмотря на высокую селективность этого метода, он не получил обширного распространения. Причиной этого является высокая себестоимость фенола [1].

1.1.1.2 Анилиновый метод

Анилиновый метод разработан и воплощен в первой половине прошлого века и по сей день не теряет свою актуальность.

«Циклогексанон получают из анилина путем его каталитического гидрирования до цикло- и дициклогексиламинов, их дегидрогидролиза с целью получения циклогексанола и циклогексанона, дегидрирования циклогексанола»[1]:

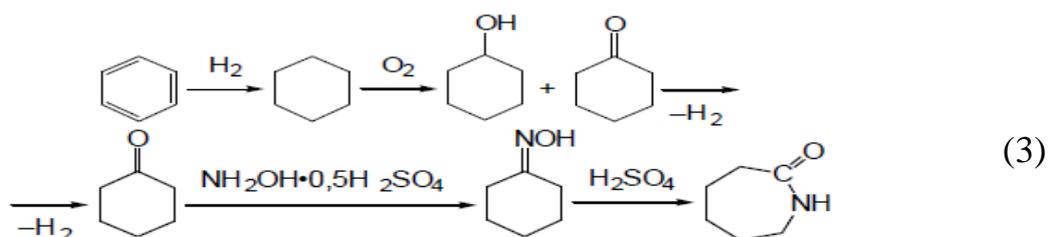


Для эффективного гидрирования анилина необходимо давление 15–16 МПа, что существенно усложняет аппаратное оформление процесса [1].

1.1.1.3 Бензольно-окислительный метод

Бензольно-окислительный метод является наиболее часто встречающимся способом производства капролактама, так как существенно превосходит другие методы по техническим и экономическим показателям [1].

«Метод состоит из следующих стадий: гидрирование бензола, жидкофазное радикально-цепное каталитическое окисление циклогексана, разделение продуктов окисления с выделением циклогексанола и циклогексанона, дегидрирование циклогексанола в циклогексанон, переход циклогексанона в циклогексаноноксим, изомеризация оксима в капролактама»[1]:



Во всех представленных методах получения капролактама циклогексанон является промежуточным продуктом. Непрореагировавшая часть циклогексанона поступает на очистные сооружения и затем в сточные воды. Отделение его от стоков для повторного использования невозможно по следующим причинам:

1. Содержание в стоках других загрязняющих веществ;
2. Низкая концентрация циклогексанона;

По этим причинам выделение циклогексанона из стоков нерентабельно и для его разложения предлагается фотокаталитический метод очистки.

1.2 Циклогексанон. Физико-химические свойства

Циклогексанон ($C_6H_{10}O$) - легко воспламеняющаяся маслянистая жидкость с характерным запахом. «Плотность $\rho = 0,948$ г/см³; температура плавления $-40,2$ °С; температура кипения $155,6$ °С, температура вспышки 40 °С. Пары циклогексанона с воздухом образуют взрывоопасные смеси. Предел взрываемости в смеси с воздухом при 20 °С и давлении $101,325$ кПа от $1,3$ до 9% (по объему)»[2]. Вода с циклогексаноном образует азеотропную смесь. ПДК циклогексанона в воздухе рабочей зоны производственных помещений 10 мг/м³. Циклогексанон относится к 3-му классу опасности. При концентрациях, превышающих ПДК, циклогексанон оказывает вредное действие на нервную систему: вызывает головные боли, раздражение глаз, слизистой носа и горла [2].

«В промышленности циклогексанон получают каталитическим окислением циклогексана (обычно образуется смесь с циклогексанолом) и каталитическим окислением циклогексанола»[1]. Главным потребителем циклогексанона является химическая промышленность, а именно производство капролактамов, адипиновой кислоты, полиамидов. Так же применяется как растворитель ПВХ, жиров, клеев, смол, лаков, соединений целлюлозы и т.д.

1.3 Продукты окисления циклогексанона

Теоретической базы по фотокаталитическому окислению циклогексанона нет. Поэтому было предложено использовать в качестве теоретической базы, процессы: фотолиз циклогексанона и термического окисления циклогексанона.

1.3.1 Фотолиз циклогексанона

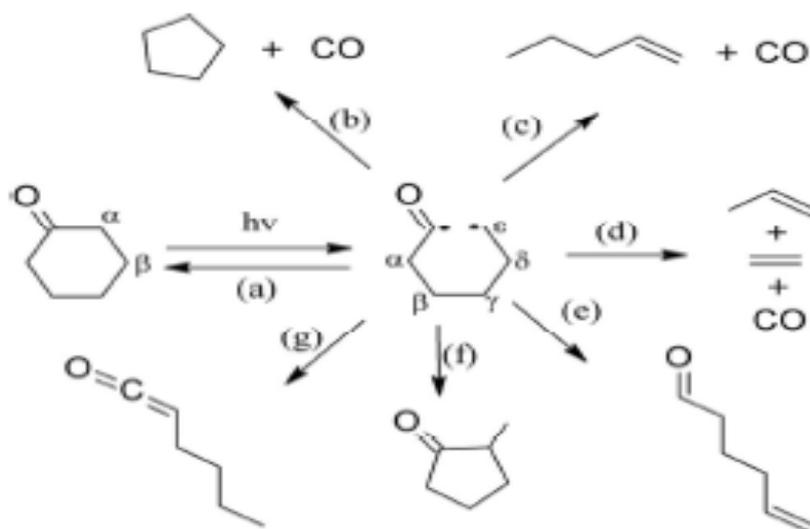


Рисунок 1. Схема первичных продуктов фотолиза циклогексанона [3]

Начальное возбуждение создает промежуточное звено, показанное в середине. Следующие пути реакций: (a) рекомбинация; (b) декарбонилирование, сопровождающееся циклизацией, в циклопентан; (c) декарбонилирование, сопровождаемое переносом H-атома, с образованием 1-пентена; (d) декарбонилирование, сопровождающееся диспропорционированием в пропен и этен; (e) перенос внутримолекулярного H-атома, приводящий к 5-гексеналю; (f) сжатие кольца в 1-метилциклопентанон; (g) перенос внутримолекулярного H-атома, приводящий к 1-гексен-1-ол. На схеме не показаны процессы, идущие при более высоких энергиях активации [3].

1.3.2 Термическое разложение циклогексанона

Кинетика окисления циклогексанона была исследована экспериментально, в специальном реакторе [4]. Эксперименты проводились в температурном интервале 530 - 1220 К и давлении 10 атмосфер. Концентрации

реагентов и продуктов измерялись и фиксировались при помощи газовой хроматографии и инфракрасной спектроскопии. На рисунке 2 показаны основные пути разложения циклогексанона и его радикалов [4].

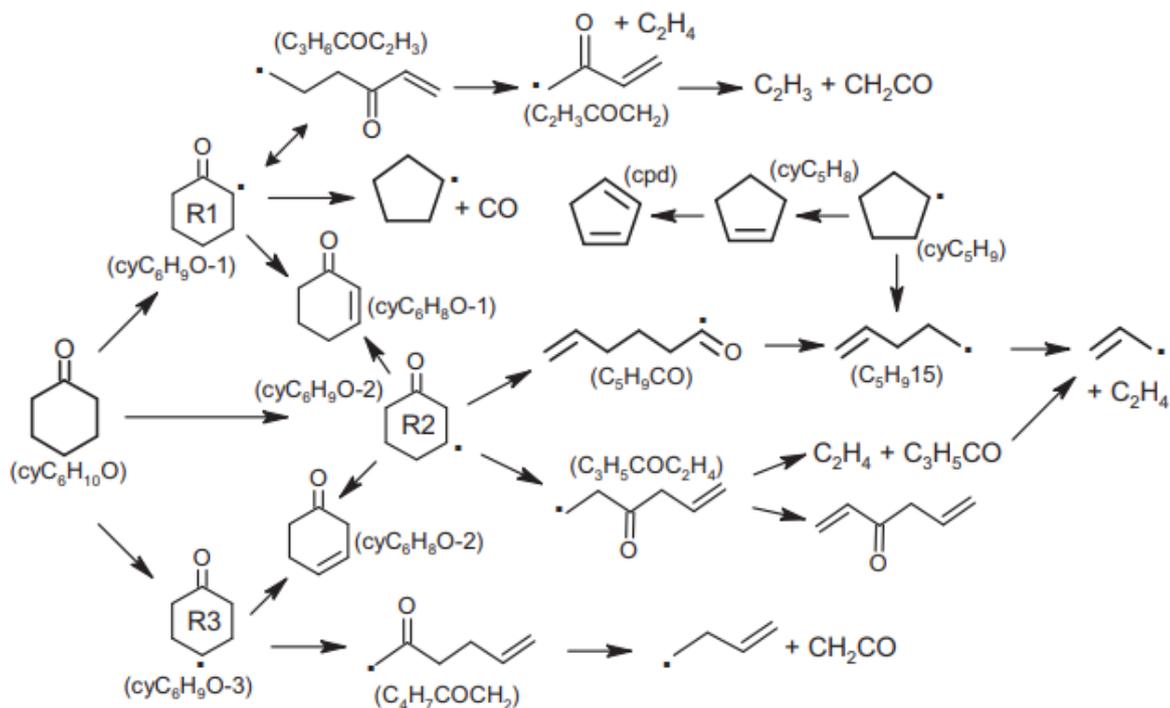


Рисунок 2. Схема термического разложения циклогексанона [4]

1.4 Оксид цинка. Свойства и применение.

«Оксид цинка (ZnO) - это хорошо известное нетоксичное и химически стабильное соединение, которое давно известно и используется в разных областях техники, медицины и промышленности»[6]. «ZnO обладает большим количеством уникальных химических и физических свойств. Среди них анизотропная кристаллическая структура, фотопроводимость, нестехиометрический состав соединения, люминесцентные свойства, фотогальванические и фотохимические свойства, сочетание свойств белого и чёрного пигментов в зависимости от длины волны падающего света, наличие полупроводниковых свойств при большой ширине запрещённой зоны, лазерный и электрооптический эффект, наличие сильного пьезо- и пироэффекта, низкий коэффициент линейного расширения, каталитическая

активность, способность сублимироваться с разложением, амфотерные химические свойства и так далее»[7].

«Существует несколько модификаций оксида, которые отличаются степенью окисления: ZnO - цинковые белила и ZnO₂ - перекись цинка. Наиболее устойчив из них ZnO. Элементарная ячейка состоит из двух молекул ZnO»[5].

ZnO кристаллизуется в гексагональные кристаллы (решётка вюрцита). Вюрцитная структура ZnO представляет собой полярный кристалл, где каждый ион Zn²⁺ окружен четырьмя ионами O²⁻ и имеет большую разницу в электроотрицательности между Zn и O. Кроме того, структура ZnO имеет полярную ось (ось c), которая позиционируется перпендикулярной базисной плоскости, способствующей нарушению симметрии. Эти факторы, в сочетании с термодинамическими и кинетическими аспектами, позволяют обнаруживать различные скорости роста в кристаллических гранях, что может привести к преимущественным направлениям роста вдоль различных осей кристалла [8].

«ZnO обладает белым цветом и высоким коэффициентом яркости (98-99 %). ZnO отлично поглощает УФ лучи, особенно в области $\lambda=360$ нм. и обладает отличной фотохимической активностью»[5].

Область применения ZnO охватывает космическую технику (порошки оксида применяют отражающих напылениях космических блоков), металлургию, микро-, акусто-, оптоэлектронику, электрофотографию, фотокопирование; производство люминофоров, фотоэлементов, аккумуляторных батарей, металлооксидных полупроводников, катализаторов, топливных элементов, детекторов газов; в резинотехнической промышленности; изготовление композиционных и полимерных материалов, керамики, цементов, стёкол, красок и пигментов [5].

Обширное применение ZnO обрел в косметике. Он входит в состав солнцезащитных средств: кремов, лосьонов и др. косметических средств, применяемых с целью предохранения волос и кожи от воздействия

ультрафиолетового излучения. Оксид с 1997г. в США отнесен к I группе веществ, оберегающих от ультрафиолетовой радиации [9].

В медицине ZnO используется в качестве фармацевтического вещества для стоматологических целей, входит в состав лейкопластырей, а также как присыпка при производстве мазей. Помимо этого, ZnO может применяться в качестве фотокатализаторного покрытия, при покраске стен больниц. При облучении УФ-светом он разлагает вещества с плохим запахом и проявляет бактерицидные качества.

В качестве фотокатализатора ZnO также применяется для окисления различных видов загрязнителей воды. Помимо того, ZnO применяется как молекулярное сито в составе окрасочной системы, используемой для нанесения ударозащитных покрытий на ветровые стёкла автомобилей, а также в качестве топливной присадки. Хорошие сорбционные свойства ZnO позволяют использовать его при адсорбции сернистых угольных газов, адсорбции H_2S из газа [10]. Эта способность позволяет использовать его в качестве селективных сенсорных датчиков.

Сорбционные и каталитические свойства ZnO сильно зависят от метода его синтеза. Например, медленным температурным распадом гидроксида или карбоната синтезируют продукт с высокими каталитическими свойствами; или наоборот, при деструкции нитрата образуется оксид с низкими каталитическими свойствами. Полученный из гидроксида и карбоната ZnO тем более эффективнее, чем медленнее был, обогрев при его синтезе. Образцы, полученные разными методами, имеют одинаковый тип решётки, но отличаются степенью её законченности. Отсюда следует, что степень законченности определяет каталитическую активность. Наиболее активными катализаторами оказываются образцы с промежуточным состоянием законченности решетки. Они отличаются тем, что решётка исходного вещества (например, $ZnCO_3$) уже разрушена, а решётка продукта реакции (ZnO) ещё не завершена [11].

1.4.1 Фотокаталитические свойства оксида цинка

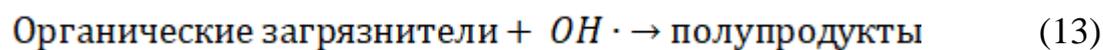
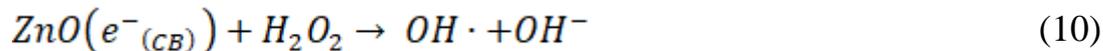
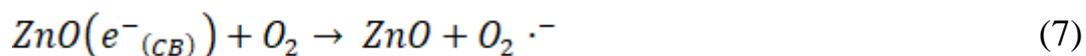
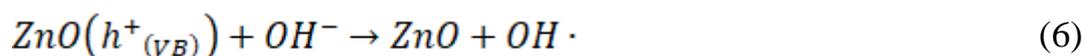
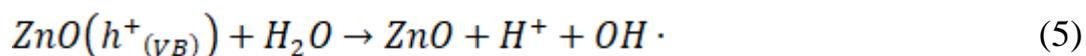
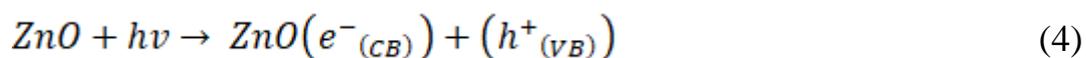
Оксиды металлов, такие как TiO_2 , ZnO и т.д., представляют значительный интерес в области фотокатализа. Хотя ZnO менее изучен и имеет более низкую стабильность по сравнению с TiO_2 , он более эффективен для разложения различных органических соединений. Следовательно, существует интерес к изучению фотокаталитической активности ZnO , которая была исследована для ряда различных морфологий [12]. Было доказано, что на активность и стабильность могут влиять изменение морфологии ZnO [12, 13]. Улучшения в фотокаталитической активности и стабильности были отнесены к различным факторам: граням кристалла, способу приготовления, более высокой кристалличности, размерам кристаллитов, поверхностным дефектам, увеличению количества поверхностных дефектов и увеличенной площади поверхности.

Более высокая площадь поверхности обычно приводит к улучшению фотокаталитической активности, хотя были продемонстрированы повышенные активности различных морфологий ZnO , несмотря на более низкие площади поверхности [14, 15]. Кроме того, сообщалось о противоречивых последствиях собственных дефектов, причем более высокие и более низкие их концентрации имели положительный эффект. Кроме того, было предположено, что была достигнута оптимальная концентрация пустот на поверхности кислорода, что привело бы к увеличению фотокаталитической активности, тогда как более низкие и более высокие концентрации по сравнению с оптимальным приведут к уменьшению фотокаталитической активности. Измерения фотолюминесценции (ФЛ) является удобным методом изучения собственных дефектов в ZnO и исследования их влияния на фотокаталитическую активность [16].

1.4.2 Принципы и механизм фотокатализа окиси цинка

ZnO фотоиндуцируется солнечным светом с фотонной энергией ($h\nu$), равной или большей, чем энергия возбуждения (E_g), электроны из заполненной валентной зоны (VB) продвигаются в зону проводимости (CB). Этот

фотоиндуцированный процесс вызывает электронно-дырочные (e^- / h^+) пары, как показано в уравнении (4). Электронно-дырочные пары могут мигрировать на «поверхность ZnO и участвовать в окислительно-восстановительных реакциях, как показано в уравнениях (5), (6), (7), где H^+ реагирует с ионами воды и гидроксида с образованием гидроксильных радикалов, а e^- реагирует с кислородом для получения супероксидных радикальных анионов, а затем перекиси водорода по уравнению (8)»[17]. После этого пероксид водорода реагирует с супероксидными радикалами с образованием гидроксильных радикалов уравнения (10), (11), (12). Затем образующиеся гидроксильные радикалы, которые являются мощными окислителями, будут атаковать загрязняющие вещества, адсорбированные на поверхности ZnO, для быстрого получения промежуточных соединений. Промежуточные соединения в конечном итоге будут превращены в простые соединения, такие как CO_2 , H_2O и минеральные кислоты, как показано в уравнении (14)[17].



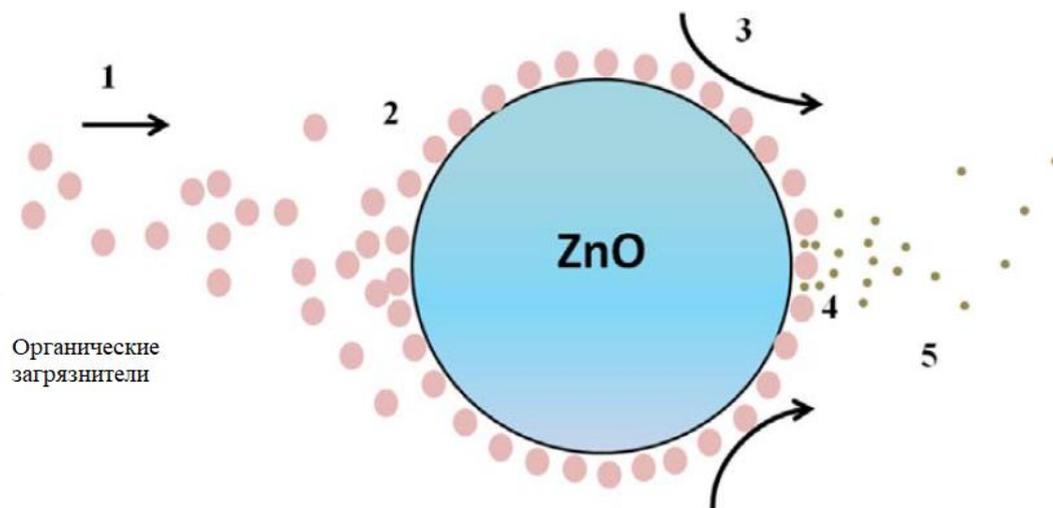


Рисунок 3. Стадии гетерогенного фотокаталитического окисления [18].

На рисунке 3 представлены стадии гетерогенного фотокаталитического окисления:

1. Органические загрязнители диффундируют из жидкой фазы на поверхность ZnO.
2. Адсорбция органических загрязнителей на поверхности ZnO.
3. Реакции окисления и восстановления в адсорбированной фазе.
4. Десорбция продуктов.
5. Удаление продуктов из зоны реакции.

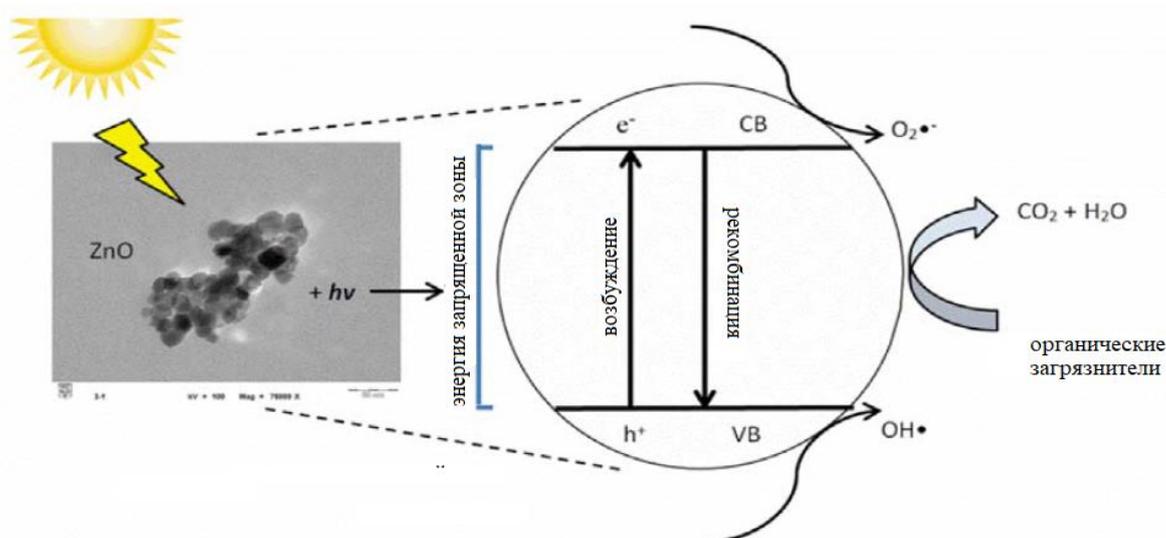


Рисунок 4 Разложение органических загрязнителей при помощи ZnO в присутствии солнечного света[19].

На рисунке 4 показана окислительно-восстановительная реакция, возникающая в течение фотокатализа.

Фотоактивность катализатора определяется его способностью создавать фотогенерированные электронно-дырочные пары. Основным ограничением ZnO в качестве фотокатализатора является скорость быстрой рекомбинации фотогенерированных электронно-дырочных пар, что тормозит реакцию фоторазложения. Кроме того, было также отмечено, что эффективность преобразования солнечной энергии в ZnO зависит от ее способности к оптическому поглощению, которая связана с шириной запрещенной зоны. Поэтому интенсивные усилия были направлены на улучшение оптических свойств ZnO за счет минимизации энергии запрещенной зоны и ингибирования рекомбинации фотогенерированных электронно-дырочных пар. В предстоящем обсуждении будут подробно обсуждаться методы синтеза ZnO и влияние различных методов модификации для улучшения характеристик ZnO в фотокатализе[17].

1.4.3 Частицы ZnO, используемые в экспериментах

В экспериментах по фотокаталитическому разложению циклогексанона использовались частицы ZnO1, микрофотография которых приведена на рисунке 5.

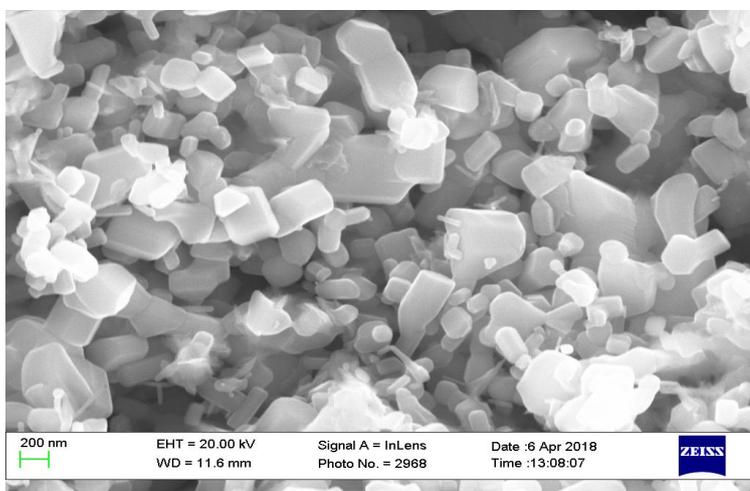


Рисунок 5. Фотография частиц ZnO1

На рисунке 6 приведено распределение частиц ZnO1 по размера, а в таблицу 1 сведены размеры фракций и их процентное содержание.

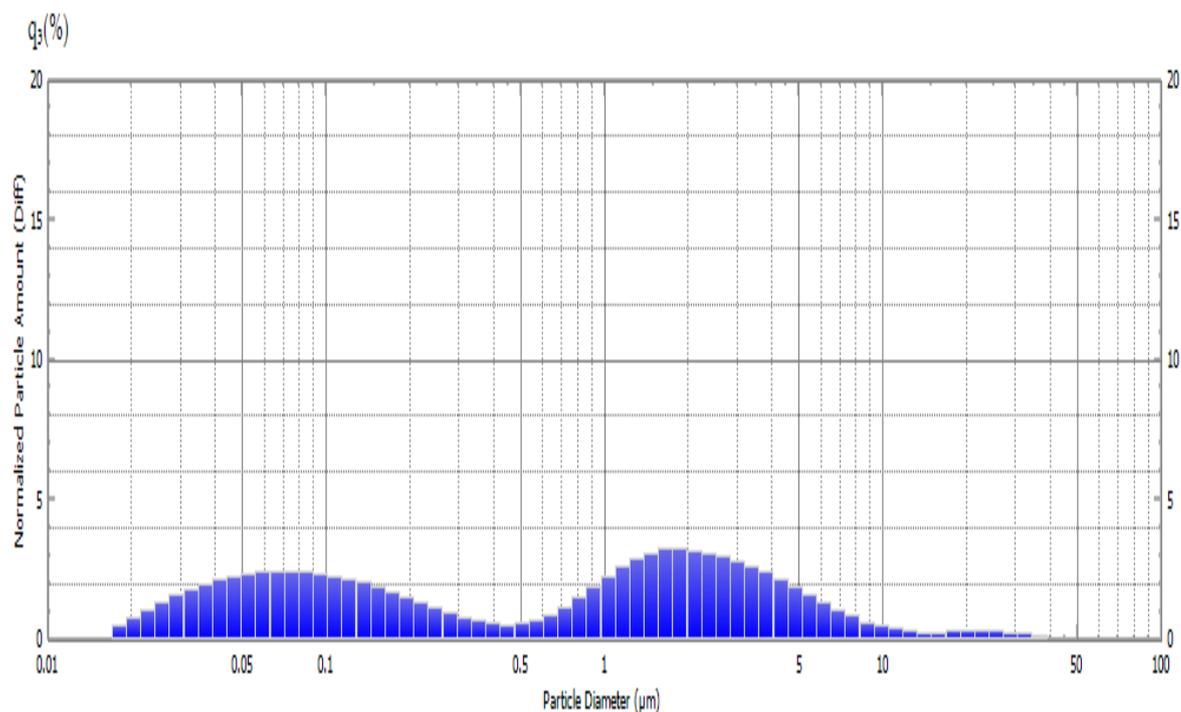


Рисунок 6. Распределение частиц ZnO1 по размерам

Таблица 1. Размеры и процентное содержание фракций

Интервал размеров фракций (нм.)	Процентное содержание фракций (%)
5000-10000	10,936
1000-5000	36,576
300-1000	9,165
100-300	17,363
20-100	25,959

Проанализировав таблицу 1, можно сделать вывод, что образец ZnO1 в основном состоит из частиц нано- и микро размеров.

Изучив свойства ZnO, описанные в главе 1, было принято решение использовать их в качестве фотокатализатора, в процессе окисления циклогексанона.

ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

2.1 Исходные вещества

В ходе экспериментов использовались следующие вещества:

Циклогексанон технический - ГОСТ 24615-81

Циклопентанон технический – ТУ 6-09-465-75

Ацетон технический – ГОСТ 2768-84

2.2 Методы анализа

В ходе экспериментов для определения эффективности окисления использовались методы анализа, описание которых приведено ниже.

2.2.1 Газовая хроматография

«Газовая хроматография – метод основанный на разделении летучих, не распадающихся при высоких температурах, соединений. Под данные требования подходит 5% известных науке органических веществ, но эти соединения оставляют примерно 70-80 % соединений, используемых в повседневной жизни человека. Подвижной фазой служит инертный газ, который протекает через неподвижную фазу. Неподвижная фаза имеет большую поверхность. В качестве подвижной фазы используют инертные газы, такие как азот, аргон, водород и углекислый газ. Обычно применяют азот, из-за его дешевизны и доступности. Газ-носитель осуществляет перенос компонентов, которые нужно разделить, по хроматографической колонке и абсолютно инертен как для разделяемых веществ, так и для неподвижной фазы»[20].

Плюсы газовой хроматографии:

- простота аппаратного оформления;
- обширные пределы определяемости;
- анализ небольших количеств органических соединений с большой достоверностью;
- высокая скорость анализа;
- большое количество вариантов неподвижных фаз и сорбентов;
- большое количество условий разделения;

При проведении анализа должны соблюдаться следующие условия:

- наименьший вводимый объем;
- анализируемое вещество не должно вводиться навстречу потоку газаносителя и изменять параметры потока;
- возможность повторить эксперимент с высокой точностью;
- вещество не должно при заданной температуре распадаться;
- смеси компонентов должны вводиться и испаряться без изменения состава;
- объем пробы, вводимый в колонку должен быть гораздо меньше объема колонки.

«Одним из самых распространенных детекторов, является **ионизационные детекторы**. Их принцип работы основан на изменении ионного тока, вызванного введением в детектор анализируемого вещества. Ионный ток возникает при работе источника ионизации и электрического поля»[20].

Самые распространенные источники ионизации:

- пламя;
- фотоионизация;
- радиоактивные изотопы;
- электронная и ионная эмиссия;
- электрический разряд.

«Пламенно-ионизационный детектор (ПИД) – универсальный детектор, принцип его работы основан на измерении электропроводности воздушно-водородного пламени, которая существенно возрастает, если в пламя в малом количестве внести органическое вещество. В результате этого в пламени происходит пиролиз вещества, приводящий к наличию радикалов CH^\bullet , которые по схеме $\text{CH}^\bullet + \text{O} \rightarrow \text{CHO}^+ + \text{e}^+$ обеспечивают прохождение тока. Атомы кислорода галогенов, серы, фосфора и азота могут взаимодействовать как с углеводородными радикалами, так и с ионами CHO^+ , уменьшая

ионизационный ток и, следовательно, сигнал детектора. Отклик ПИД соразмерен количеству атомов углерода в молекуле анализируемого вещества, кроме того этот отклик почти не изменяется при смене классов органических соединений. Этот детектор обладает качествами, которые сделали его самым распространенным детектором: стабильность сигнала, быстрый отклик, широкий линейный диапазон»[20].

Описание хроматографа

В обработке образцов фотокатализа использовался хроматограф «Кристалл люкс 4000». Внесён в Государственный реестр средств измерений РФ под № 24716-08. Этот хроматограф способен работать в автоматическом режиме, начиная с ввода пробы и завершая анализом хроматографических данных, так же осуществлена функция автоматического регулирования давления и расхода вспомогательных газов, газов носителей, температур термостатов, автоматического поджига детекторов, контроль горения пламени в ходе работы, измерения сигналов детекторов [21].

Хроматограф состоит из:

- аналитического блока,
- станции управления, контроля и обработки хроматографической информации (персональный компьютер)
- программы Net Chrom, работающей на платформе Windows.

Сменный аналитический модуль, который устанавливается на термостат колонок, определяет модель хроматографа и содержит один или несколько детекторов, а также испарители и дополнительные линии [21].

В состав модуля обычно входят два испарителя, при этом капиллярный испаритель трансформируется в насадочный путем установки специальных адаптеров и лайнера. В состав используемого хроматографа входит модуль ПИД/ПИД, который содержит два независимых канала разделения с ПИД. Возможна параллельная работа на двух детекторах.

Описание колоноки

В ходе анализа использовали капиллярную колонку ZB-1 100 м. Колонки марки ZB являются надежными колонками для газовой хроматографии. Имеют высокую температурную стабильность и низкий уровень фона.

Характеристики используемой колонки представлены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры колонки ZB-1 100 м

Состав фазы	100% диметилполисилоксан
Полярность	5
Диапазон температур	-60 – 370 С°
Длина колонки, м	100
Внутренний диаметр колонки, мм	0,25
Толщина слоя неподвижной фазы, мкм	0,50

Метод внутреннего стандарта

Для определения концентрации циклогексанона в пробах после фотокатализа использовался хроматографический метод анализа, а именно метод внутреннего стандарта. Суть этого метода заключается в введении в анализируемый образец известного количества эталонного соединения и последующего хроматографирования полученной смеси [22].

Одно из основных достоинств метода заключается в снижении погрешности, вызванной случайными изменениями основных параметров хроматографии, «так как любые отклонения от заданных условий должны равным образом влиять на свойства пиков как стандартного, так и анализируемого соединений. Исключается надобность ввода строго заданного количества пробы и поддержания постоянства всех переменных параметров хроматографирования»[22].

Ограничения применения метода внутреннего стандарта заключаются в необходимости подготовки пробы для анализа и в трудности подбора внутреннего стандарта.

«При выборе внутреннего стандарта обычно руководствуются следующими требованиями.

1. Эталонное вещество должно полностью смешиваться с компонентами анализируемой смеси (растворяться в ней) и в химическом отношении должно быть абсолютно инертным и к компонентам анализируемой смеси, и к используемой неподвижной фазе или твердому носителю»[22].

«Предпочтительнее стандартное вещество подбирать из соединений, которые близки к анализируемому веществу по летучести и по структуре»[22]. Это обеспечивает одинаковое влияние условий анализа на характеристики пиков эталонного вещества и определяемых соединений.

2. Пик эталонного вещества на хроматограмме должен находиться близко к пикам соответствующим объектам анализа, но не накладываясь на них[22].

3. Отношение площадей пиков внутреннего стандарта и анализируемого вещества должно быть близко к единице. Для этого необходимо правильно подобрать концентрации[22].

В ходе экспериментов было принято решение в качестве эталонного вещества взять циклопентанон, так как он полностью соответствует 1 и 2 условию.

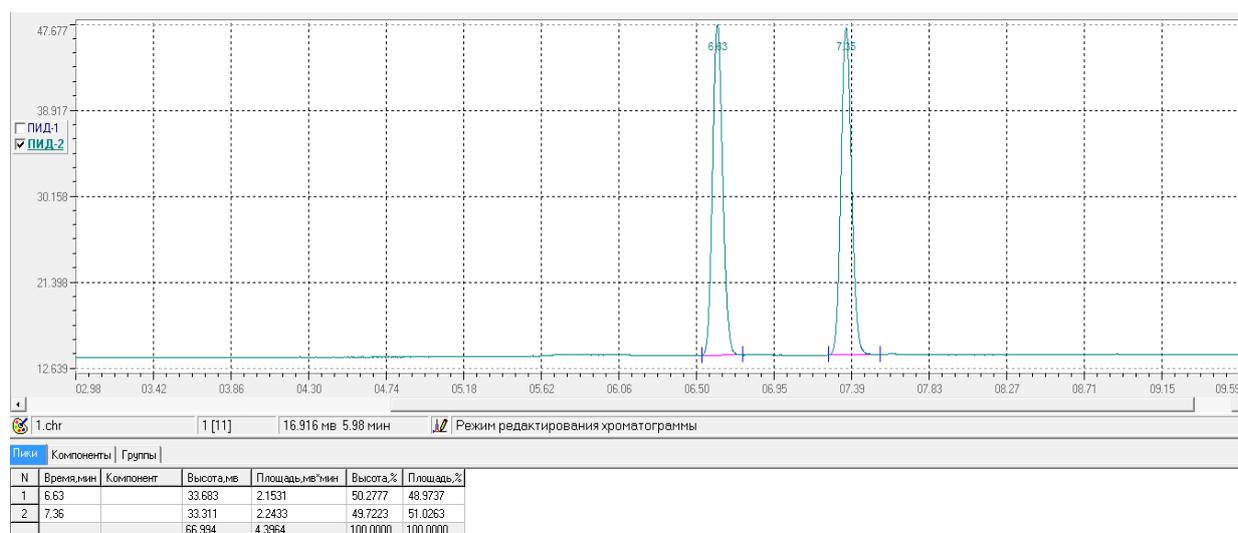


Рисунок 7. Хроматограмма «циклогексанонн-циклопентанон».

На рисунке 7 видно, что пик циклопентанона (время удерживания 6.63) находится близко от циклогексанона (время удерживания 7.36).

Расчет концентрации анализируемого вещества происходит по формуле [22]:

$$c_i = \frac{S_i}{S_{st}} \cdot k \cdot c_{st} \quad (15)$$

где, c_i – концентрация определяемого вещества, в данном случае циклогексанона;

S_i – площадь пика, соответствующего циклогексанону;

c_{st} – концентрация вещества, введенного в пробу, в данном случае циклопентанон;

S_{st} – площадь пика, соответствующего циклопентанону;

k – поправочный множитель

Поправочный множитель рассчитывают по стандартной смеси определяемого вещества и эталонного раствора. Расчет происходит по формуле [22]:

$$k = \frac{S_{st} \cdot C_t}{S_i \cdot C_{st}} \quad (16)$$

Описание режима.

Таблица 3. Параметры хроматографа.

Параметр	Величина
температура колонки	160 C°
температура детектора	320 C°
температура испарителя	320 C°
подача газа-носителя	30 см ³ /мин
сброс пробы	30 см ³ /мин
поддув	21 см ³ /мин
подача водорода	30 см ³ /мин
подача воздуха	300 см ³ /мин

2.2.2 Спектрофотометрия

«Метод исследования и анализа веществ, основанный на измерении спектров поглощения в оптической области электромагнитного излучения»[23].

«По типам изучаемых систем спектрофотометрию делят на молекулярную и атомную. Применение спектрофотометрии в УФ и видимой областях спектра основано на поглощении электромагнитного излучения»[23] соединениями, содержащими хромоморфные (C=C, C=O) и ауксохромные (OCH₃, OH, NH₂, и др.) группы. Поглощение излучения в этих областях связано с возбуждением электронов s-, p- и n- орбиталей основного состояния и переходами молекул в возбужденные состояния [23].

В ходе анализа использовали спектрофотометр марки ПромЭкоЛаб ПЭ-5400УФ. «Данный спектрофотометр предназначен для измерения коэффициента пропускания, оптической плотности и концентрации жидких проб различного назначения. Область применения спектрофотометра - химические, биологические, оптические, эко аналитические лаборатории промышленных предприятий и научно-исследовательских институтов»[24].

«Спектрофотометр ПЭ-5400УФ представляет собой стационарный настольный лабораторный прибор, состоящий из оптико-механического и электронного узлов, установленных в корпусе. Спектрофотометр ПЭ-5400УФ построен по однолучевой схеме. В приборе используется монохроматор с дифракционной решеткой. В качестве источника излучения применена галогенная лампа, а в качестве приемника - фотодиод. Вывод результатов измерений осуществляется на однострочный алфавитно-цифровой индикатор»[24].

2.3 Расчет поправочного коэффициента k

Для расчета поправочного коэффициента k необходимо приготовить стандартные растворы двух веществ: циклогексанона и циклопентанона.

Приготовление растворов циклогексанона.

С_{б1} – в мерную колбу на 100 мл. вносили 0.1038 г. вещества отмерянного на аналитических весах. Доводили объем раствора дистиллированной водой до метки. Концентрация получившегося раствора:

$$C_{б1} = \frac{0.1038}{100} * 1000 = 1.038 \text{ г/л} \quad (17)$$

С6₂ – В мерную колбу на 25 мл. вносили 2,5233 г. раствора С6₁ отмерянного на аналитических весах. Доводили объем раствора дистиллированной водой до метки. Концентрация получившегося раствора:

$$C_{6_2} = \frac{2,5233 * 1,038}{25} = 0,10476 \text{ г/л} \quad (18)$$

С6₃ – В мерную колбу на 100 мл. вносили 1,0047 г. раствора С6₁ отмерянного на аналитических весах. Доводили объем раствора дистиллированной водой до метки. Концентрация получившегося раствора:

$$C_{6_3} = \frac{1,0047 * 1,038}{100} = 0,01042 \text{ г/л} \quad (19)$$

Приготовление растворов циклопентанона

С5₁ – в мерную колбу на 100 мл. внесли 0.1074 г. вещества отмерянного на аналитических весах. Доводили объем раствора дистиллированной водой до метки. Концентрация получившегося раствора:

$$C_{5_1} = \frac{0.1074}{100} * 1000 = 1.074 \text{ г/л} \quad (20)$$

С5₂ – в мерную колбу на 25 мл. внесли 2,5075 г. раствора С5₁ отмерянного на аналитических весах. Доводили объем раствора дистиллированной водой до метки. Концентрация получившегося раствора:

$$C_{5_2} = \frac{2,5075 * 1.074}{25} = 0,10772 \text{ г/л} \quad (21)$$

С5₃ – В мерную колбу на 100 мл. вносим 1,0082 г. раствора С5₁ отмерянного на аналитических весах. Доводили объем раствора дистиллированной водой до метки. Концентрация получившегося раствора:

$$C_{5_3} = \frac{1,0082 * 1.074}{100} = 0,01082 \text{ г/л} \quad (22)$$

Приготовление растворов для ввода в хроматограф.

Чтобы вколоть пары соответствующих растворов С5, С6, их необходимо смешать в равных количествах.

В пластиковые флаконы на 5 мл, стоящие на аналитических весах, поочередно вносили по 1 мл. обоих растворов, фиксируя массу каждого.

Таблица 4. Массы растворов циклопентанона и циклогесанона отобранные для анализа

Номер раствора	масса	
	C5	C6
C ₁	1,0110	1,0207
C ₂	1,0104	1,0139
C ₃	1,0136	1,0163

При таком варианте приготовления растворов следует помнить о взаимном разбавлении. Формула для расчета реальных концентраций циклогексанона и циклопентанона в получившемся растворе:

$$c_6 = \frac{C_6 * m_6}{m_6 + m_5} \quad (23)$$

$$c_5 = \frac{C_5 * m_5}{m_6 + m_5} \quad (24)$$

В таблице 5 сведены концентрации веществ в растворах с учетом разбавления.

Таблица 5. Концентрации веществ с учетом разбавления.

	C6	C5
c ₁	0,521477876	0,534436186
c ₂	0,052470565	0,053766876
c ₃	0,00521693	0,005402804

Вводили полученные растворы в хроматограф. Площади пиков заносили в таблицу 6. Рассчитывали коэффициент k по формуле (16) и заносили результаты в таблицу 6.

Таблица 6. Расчет поправочного коэффициента k .

	S5	S6	K	K ср
C ₁	2,7979	2,8829	1,005396	1,009773
	2,3139	2,3842	1,005398	
	2,0007	2,0884	1,018525	
C ₂	0,1733	0,1814	1,021503	1,004280
	0,0352	0,0344	0,953710	
	0,168	0,175	1,016552	
	0,2249	0,2363	1,025357	
C ₂	0,0255	0,0259	0,980743	1,007952
	0,0129	0,0136	1,017993	
	0,0146	0,0155	1,025119	

Для расчетов концентрации циклогексанона в следующих экспериментах было принято решение для каждой концентрации использовать свой коэффициент k . Это позволит снизить погрешность на разных концентрациях.

2.4 Описание установки для проведения эксперимента

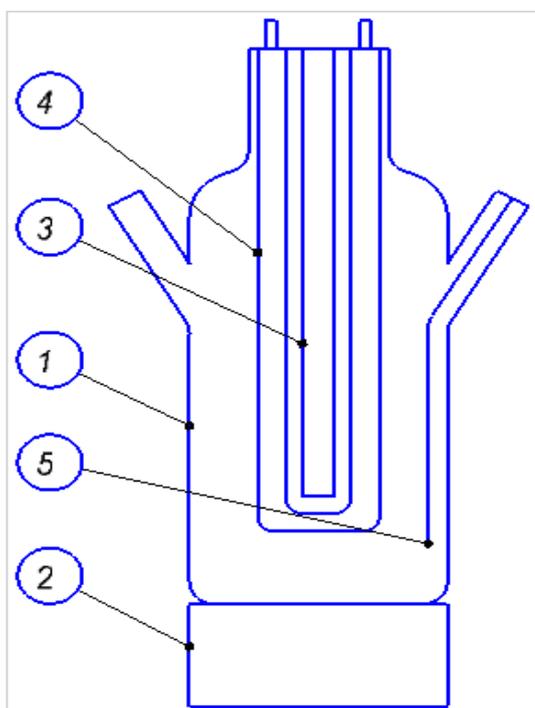


Рисунок 8. Реактор для фотокатализа

1 – четырёх-горлая емкость.

2 – магнитная мешалка.

3 – лампа.

4 – холодильник

5 – термометр.

Установка для фотокатализа состоит из 4х-горлой емкости (1). В основное самое широкое горло помещается водяной холодильник (4) с ультрафиолетовой лампой (3). Емкость стоит на магнитной мешалке (2), которая вращает магнитный якорь внутри реактора. Также емкость крепится к корпусу на жесткой металлической стяжке. Корпус исполнен в виде металлической коробки, которая не пропускает свет ни наружу, ни внутрь. Рядом с реактором стоит емкость для циркулирующей воды, внутри которой установлен погружной насос.

2.5 Проведение эксперимента

2.5.1 Подготовка к эксперименту

Эксперимент №1

Таблица 7. Параметры проведения эксперимента №1

Вещество	циклогексанон
Наночастицы	ZnO1
Концентрация вещества	0,1 г./л.
Концентрация частиц	1 г./л.
Тип УФ лампы	ртутная
Скорость магнитной мешалки	500 об./мин.

Навеску циклогексанона, взвешенную на аналитических весах, массой 0,0703 г. поместили в реактор. Туда же залили суспензию наночастиц, предварительно обработанную в ультразвуковой ванне. Включали магнитную

мешалку. Спустя 15 минут отбирали нулевую пробу и включали ультрафиолетовую лампу.

Эталонный раствор циклопентанона готовили из раствора $C_{5_1} = 1,074$ г/л, приготовленного для другого опыта. В мерную колбу на 100 мл. вносили 10,0279 г циклопентанона взвешенного на аналитических весах. Доводили объем раствора дистиллированной водой до метки. Концентрация получившегося раствора:

$$C = \frac{10,0279 * 1,074}{100} = 0,1076 \text{ г/л} \quad (25)$$

Эксперимент №2

Таблица 8. Параметры проведения эксперимента №2

Вещество	циклогексанон
Наночастицы	ZnO5
Концентрация вещества	0,02 г./л.
Концентрация частиц	1 г./л.
Тип УФ лампы	ртутная
Скорость магнитной мешалки	500 об./мин.

Навеску циклогексанона, взвешенную на аналитических весах, массой 0,014г помещали в реактор. Туда же заливали суспензию наночастиц, предварительно обработанную в ультразвуковой ванне. Включали магнитную мешалку. Спустя 15 минут отбирали нулевую пробу и включали ультрафиолетовую лампу.

Эталонный раствор циклопентанона готовили из раствора $C_{5_1} = 1,074$ г/л, приготовленного для другого опыта. В мерную колбу на 100 мл. вносили 10,0279г циклопентанона взвешенного на аналитических весах. Доводили объем раствора дистиллированной водой до метки. Концентрация получившегося раствора:

$$C = \frac{1,9953 * 1,074}{100} = 0,02143 \text{ г/л} \quad (26)$$

2.5.2 Отбор и первичная обработка проб

Первый час после начала эксперимента отбирали пробы каждые 15 мин. Начиная со второго часа отбор проводили каждый час. Пробы отбирали в пластиковые флаконы (5мл.) с крышкой и центрифугировали 5 минут при 5000 оборотах, чтобы осадить взвешенные частицы. После этого проба готова к анализу. Если анализ пробы производили не сразу, то убирали пробу в темное место, чтобы остановить фотокаталитическую реакцию.

2.5.3 Методика анализа проб на хроматографе

Отбирали 1 мл жидкой фазы (без частиц) и добавляли 1 мл раствора циклопентанона с соответствующей концентрацией. После чего вводили 10 мкл полученного раствора в хроматограф. Проанализировав полученную хроматограмму, вносили данные в таблицу результатов.

2.5.4 Анализ проб на хроматографе

Раствор для анализа готовили, как и до этого, в пластиковом флаконе на 5 мл вносили по 1 мл эталонного раствора и анализируемой пробы.

Эксперимент №1.

Полученные из хроматограмм площади пиков, заносили в таблицу 9.

Таблица 9. Площади пиков циклогексанона и циклопентанона, взятые из хроматограмм

Время (мин)	Площадь С5				Площадь С6			
	1	2	3	среднее	1	2	3	среднее
0	0,2795	0,0716	0,355	0,2353	0,2592	0,0698	0,313	0,214
15	0,2652	0,2584		0,2618	0,2089	0,2029		0,2059
30	0,1879	0,2077		0,1978	0,1399	0,155		0,1474

Продолжение таблицы 9

Время (мин)	1	2	3	среднее	1	2	3	среднее
45	0,1668	0,1551	0,1721	0,1646	0,1143	0,1081	0,1221	0,1148
60	0,1309	0,1706		0,1507	0,0869	0,1089		0,0979
120	0,1661	0,119	0,1375	0,1408	0,0964	0,0649	0,0747	0,0786
220	0,2925	0,2373		0,2649	0,1275	0,1024		0,1149
360	0,3261	0,177	0,1867	0,2299	0,0975	0,0357	0,0583	0,0638
1410	0,1707	0,2458		0,2082	0,0039	0,004		0,00395

Концентрацию циклогексанона рассчитывали по формуле (15).

Процентное содержание циклогексанона рассчитывали по формуле:

$$\omega = \frac{C_{6_0}}{C_{6_i}} \times 100\% \quad (27)$$

где C_{6_0} – концентрация нулевого образца,

C_{6_i} – концентрация образца с порядковым номером i .

Таблица 10. Расчет концентрации и процентного содержания циклогексанона в первом эксперименте

Время (мин)	Концентрация C_5	K	Концентрация C_6	$\omega, \%$
0	0,1076	1,00428	0,09741	100
15	0,1076	1,00428	0,08426	86,5003
30	0,1076	1,00428	0,07986	81,9878
45	0,1076	1,00428	0,07471	76,6996
60	0,1076	1,00428	0,06957	71,4260
120	0,1076	1,00428	0,05983	61,4205
220	0,1076	1,00428	0,04649	47,7263

Продолжение таблицы 10

Время (мин)	Концентрация С5	К	Концентрация С6	ω , %
290	0,1076	1,00428	0,03692	37,9052
360	0,1076	1,00428	0,02974	30,5335
1410	0,1076	1,00428	0,00203	2,0861

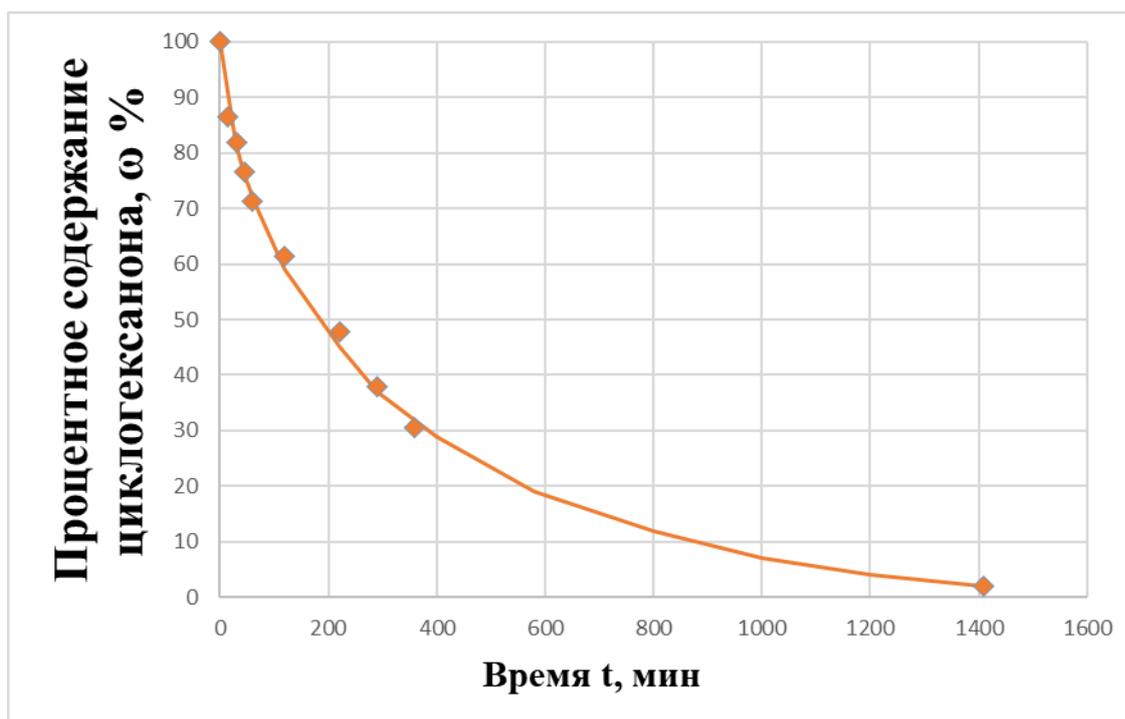


Рисунок 9. Зависимость содержания циклогексанона от продолжительности первого эксперимента

На рисунке 9 хорошо видно, что циклогексанон разлагается в ходе фотокаталитической реакции. Так же в ходе фотокатализа образовывались неизвестные продукты, которые отображались на хроматограммах в виде пиков.

Для удобства работы с данными, в таблице 11 приведены отношения площади пиков неизвестного продукта к площади внутреннего стандарта.

Таблица 11. Отношение площадей пиков продуктов фотокатализа и циклогексанона к площади пика внутреннего стандарта

время ФК	время удерживания				
	C ₆	5,88	6,07	6,47	7,6
0	0,90921965				
15	0,78647822				
30	0,74544994				
45	0,69736842				
60	0,64941956	0,30713101	0,06235489	0,03250414	0,03250414
120	0,55844770	0,02484619	0,04283009		0,05111216
220	0,43393733		0,02302755	0,00264250	0,03586259
290	0,34464242	0,04002929	0,0424701		0,11374176
360	0,2776167	0,21027834	0,05066686		0,1404755
1410	0,01896758	0,02833133	0,05234093	0,11428571	0,16974789
5760		0,14496611	0,10188770		
10020		0,36130867	0,12482219	0,53876244	
10080		0,28061538	0,09384615	0,91015384	
10140		0,19622370	0,07576481	0,47681644	
10200		0,29587156	0,09469200	0,19954128	
10260		0,27636594	0,10133418	0,22808132	
11460		0,15488482	0,06989674	0,23245962	
11520		0,33345415	0,08952519	0,32004349	
11580		0,14868804	0,05353829	0,02623906	
11640		0,38354522	0,12970335	0,04280638	
11700		0,19417750	0,05850763	0,03985302	
11760		0,15099201	0,06956969	0,03504251	
17280		0,02709435	0,00475114	0,05650007	

По данным приведенным в таблице 11, построили график представленный на рисунке 10.

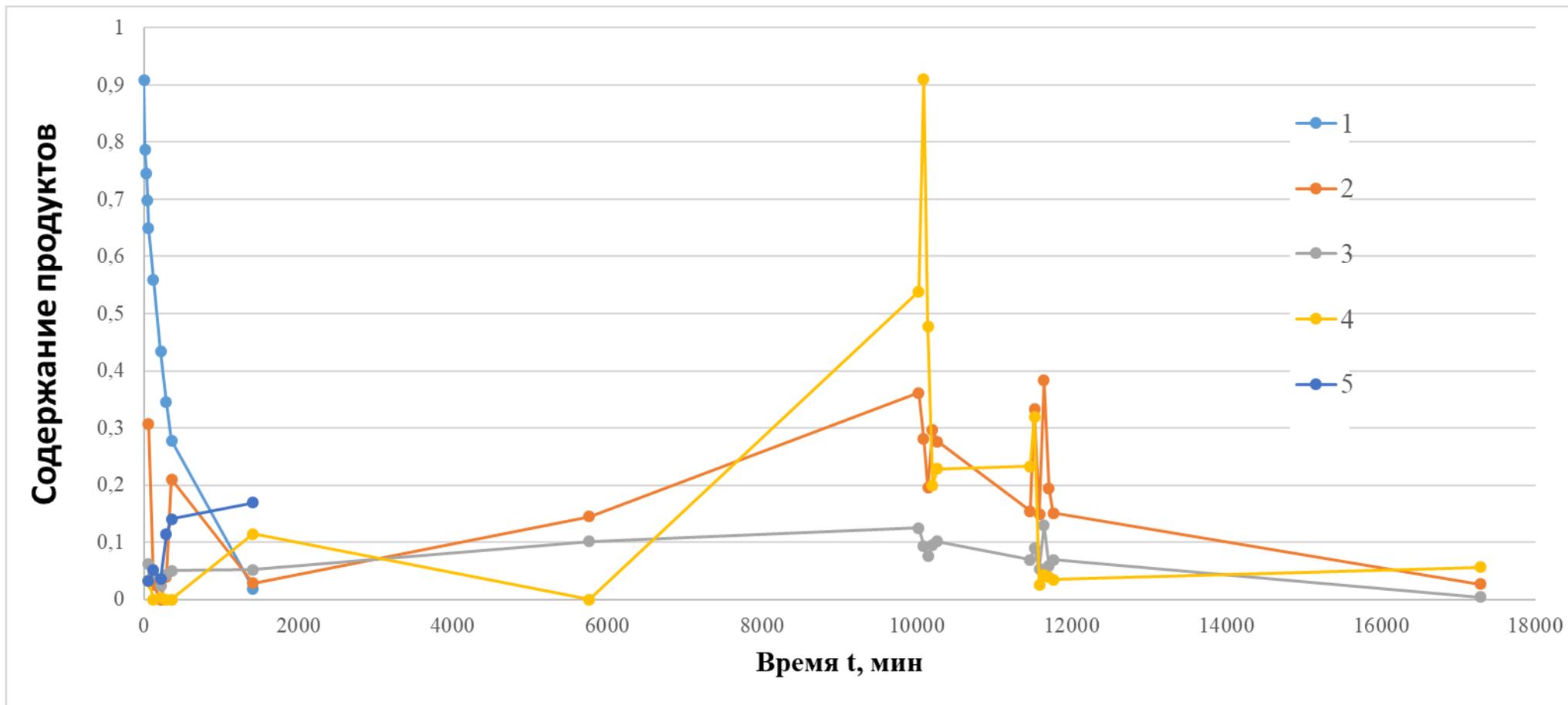


Рисунок 10 Зависимость содержания продуктов от продолжительности эксперимента: 1 – содержание циклогексанона в образцах; 2 – содержание в образцах продукта с временем удерживания 6,07; 3– содержание в образцах продукта с временем удерживания 5,88; 4 – содержание в образцах продукта с временем удерживания 6,47; 5 – содержание в образцах продукта с временем удерживания 7,6

На представленном рисунке 10 видно, что в ходе разложения циклогексанона образуются побочные продукты. Продукты, которые смог зафиксировать хроматограф, так же разлагаются при фотокаталитической активности.

Эксперимент №2.

В таблицу 12 внесли результаты анализа образцов эксперимента 2.

Таблица 12 Площади пиков циклогексанона и циклопентанона, взятые из хроматограмм

Время (мин)	Площадь C5				Площадь C6			
	1	2	3	среднее	1	2	3	среднее
0	0,0454	0,0737	0,052	0,057033	0,0383	0,0682	0,0478	0,051433
15	0,0459	0,0319		0,0389	0,0297	0,023		0,02635
30	0,0389	0,0342		0,03655	0,0175	0,0152		0,01635
45	0,0565	0,031		0,04375	0,0185	0,0101		0,0143
60	0,0311	0,0274		0,02925	0,0078	0,0089		0,00835
120	0,0258	0,029		0,0274	0,0049	0,0052		0,00505
180	0,0494	0,0475		0,04845	0,0053	0,0051		0,0052
240	0,0466	0,0482		0,0474	0,0024	0,0016		0,002

Концентрация циклогексанона рассчитывали по формуле (15).

Процентное содержание циклогексанона в образцах рассчитывали по формуле (26), результаты вносили в таблицу 13.

Таблица 13. Расчет концентрации и процентного содержания циклогексанона во втором эксперименте

Время (мин)	Концентрация C5	K	Концентрация C6	%_10
0	0,02143	1,0215	0,01891	100
15	0,02143	1,0215	0,01421	75,1129
30	0,02143	1,0215	0,00938	49,6037
45	0,02143	1,0215	0,00685	36,2444
60	0,02143	1,0215	0,00598	31,6551
120	0,02143	1,0215	0,00386	20,4373
180	0,02143	1,0215	0,00225	11,9012
240	0,02143	1,0215	0,00088	4,6788

По данным приведенным в таблице 13, был построен график зависимости (рисунок 11).

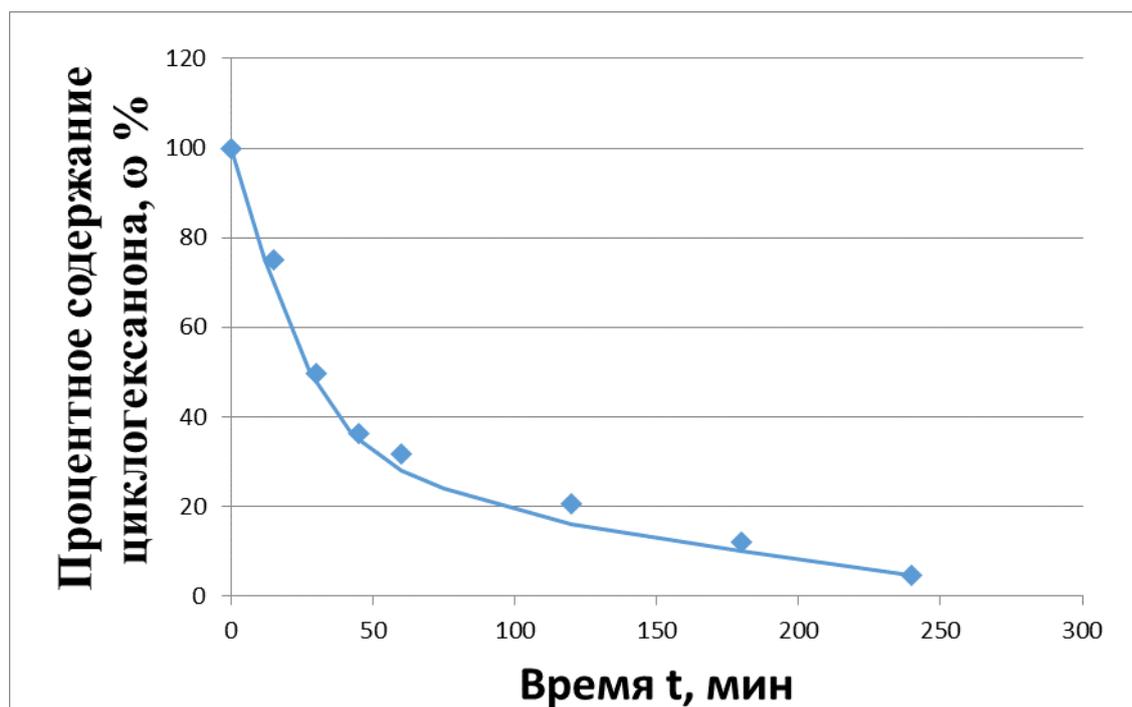


Рисунок 11. Зависимость содержания циклогексанона от продолжительности второго эксперимента

Для сравнения эффективности фотокатализа при разных концентрация на рисунке 12 сравнили рисунок 11 и рисунок 9.

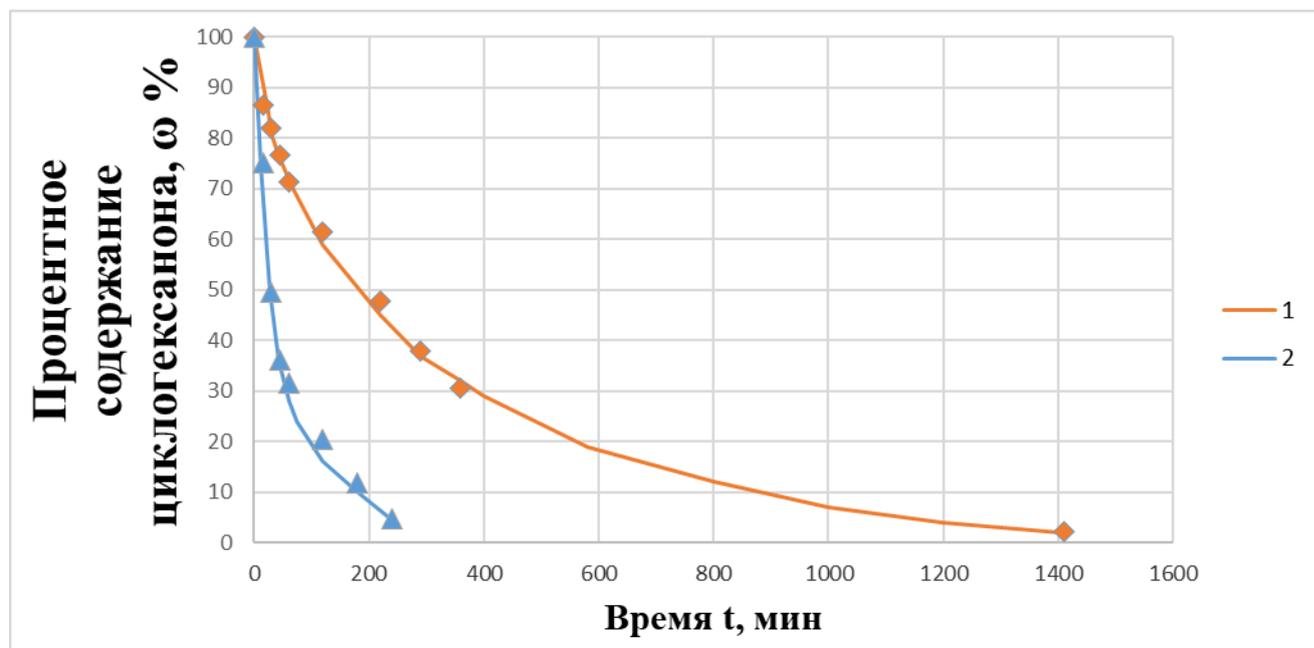


Рисунок 12. Сравнение эффективности первого и второго эксперимента: 1- первый эксперимент, 2 – второй эксперимент

2.5.5 Методика проведения анализа на спектрофотометре

- 1) Включить спектрофотометр и дать прогреться в течении 15 минут.
- 2) Выбрать диапазон измерений.
- 3) Построить базовую линию.
- 4) Подобрать толщину кюветы.
- 5) Построить нулевую линию растворителя. Для этого помещаем растворитель без примесей в кювету и запускаем анализ.
- 6) Анализ проб. Для этого отчищенную от частиц пробу помещаем в кювету и запускаем анализ.
- 7) Обработка полученных результатов.

2.5.6 Анализ образцов на спектрофотометре

2.5.6.1 Анализ образцов второго эксперимента

Анализ проводился при длине волн с 1000 по 250 нм. и толщине кюветы 5 мм.

Результаты анализа приведены в таблице 14.

Таблица 14. Максимумы оптической плотности

время мин.	200 нм.	263 нм.	275 нм.
0	0,302	0,021	0,03
15	0,376	0,093	0,096
30	0,311	0,079	0,119
45	0,368	0,092	0,147
60	0,412	0,108	0,165
120	0,426	0,198	0,277
180	0,396	0,198	0,269
240	0,339	0,202	0,25
300	0,448	0,215	0,238
360	0,553	0,188	0,202
420	1,227	0,203	0,201
480	1,116	0,175	0,155
540	0,472	0,118	0,123
600	0,559	0,114	0,118
640	0,524	0,122	0,119
700	0,632	0,128	0,123

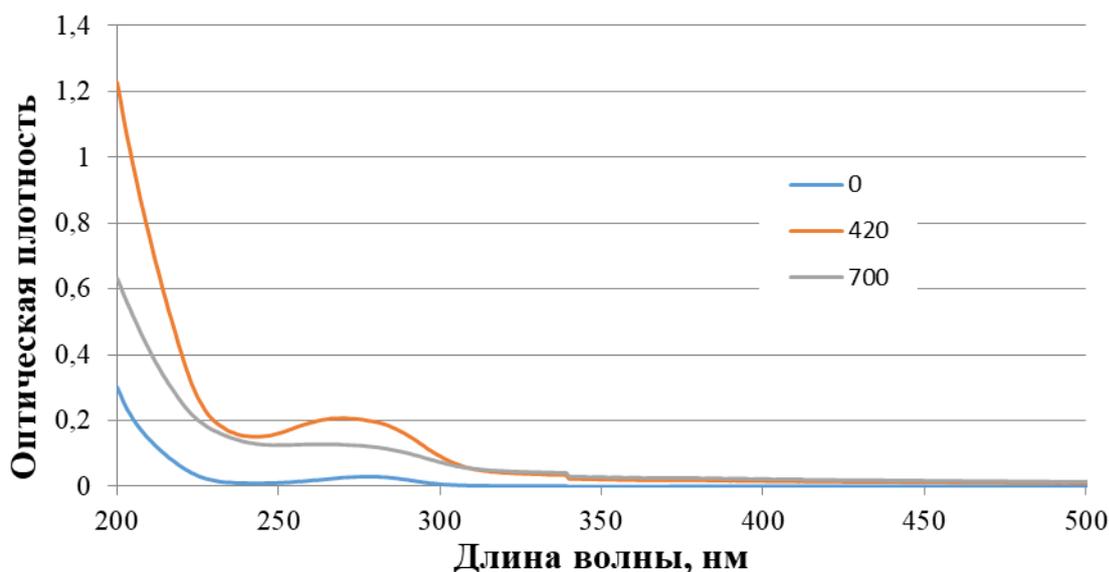


Рисунок 13. Зависимость оптической плотности от длины волны: 0 – нулевой образец, 420 – образец, отобранный через 420 минут после начала эксперимента, 700 – образец, отобранный через 700 минут после начала эксперимента

На рисунке 13 сравниваются спектры разных образцов второго эксперимента. Можно сделать вывод, что в ходе эксперимента растет концентрация неизвестного продукта, а затем падает. Динамика изменения концентрации разных продуктов представлена на рисунке 14.

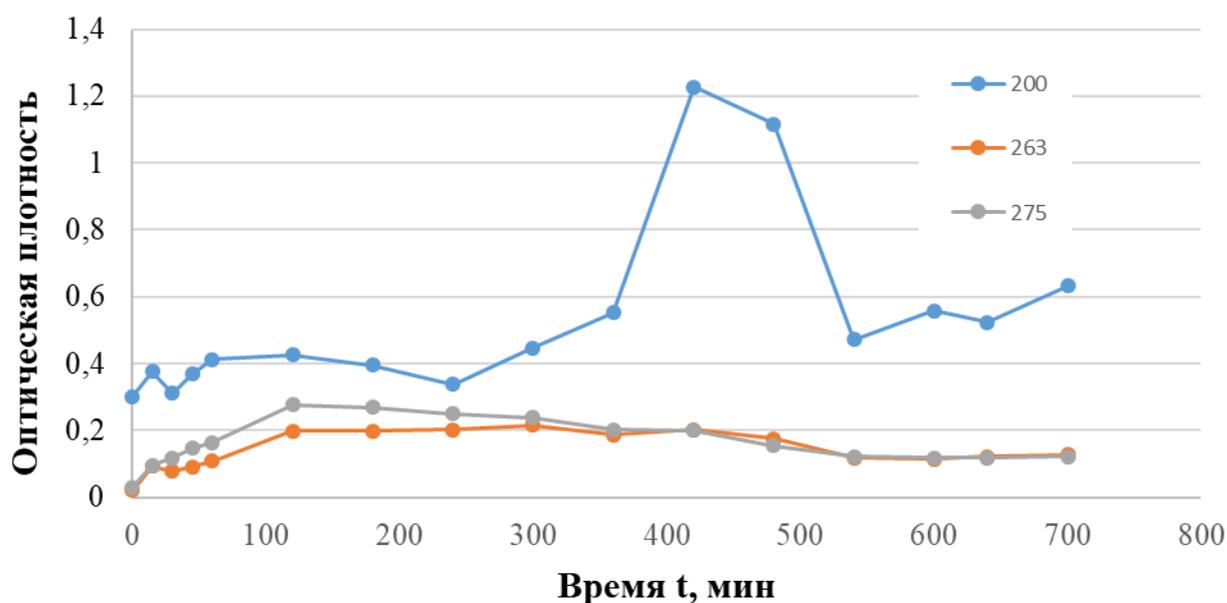


Рисунок 14. Зависимость максимумов оптической плотности от продолжительности эксперимента: 200 – динамика максимума оптической

плотности при длине волны 200 нм, 263 - динамика максимума оптической плотности при длине волны 263 нм., 275 - динамика максимума оптической плотности при длине волны 275 нм.

2.5.6.2 Анализ образцов первого эксперимента

Анализ проводился при длине волн с 1000 по 250 нм. и толщине кюветы 5 мм. (1 мм).

Все результаты были занесены в таблицу 15.

Таблица 15. Максимумы оптической плотности

время	250нм.	256нм.	270нм.	340нм.
0	0,09	0,085	0,085	0,025
15	0,048	0,041	0,047	0,013
30	0,06	0,05	0,055	0,028
45	0,108	0,097	0,099	0,055
60	0,11	0,105	0,11	0,025
120	0,108	0,099	0,116	0,047
220	0,104	0,093	0,104	0,039
290	0,159	0,151	0,137	0,032
360	0,115	0,095	0,081	0,046
1410	0,095	0,08	0,068	0,019
1700	0,084	0,07	0,058	0,037
10020	0,105	0,094	0,083	0,062
10080	0,714	0,694	0,336	0,063
10140	0,651	0,64	0,321	0,078
10200	0,072	0,063	0,058	0,039
10260	0,103	0,092	0,08	0,063
11460	0,136	0,149	0,093	0,025
11520	0,76	0,849	0,299	0,04
11580	0,084	0,076	0,069	0,052
11640	0,472	0,564	0,394	0,041
11700	0,122	0,11	0,099	0,076
11760	0,172	0,179	0,056	0,026
17280	0,0121	0,09	0,08	0,03

По данным приведенным в таблице 15 был построен график зависимости, изображенный на рисунке 15.

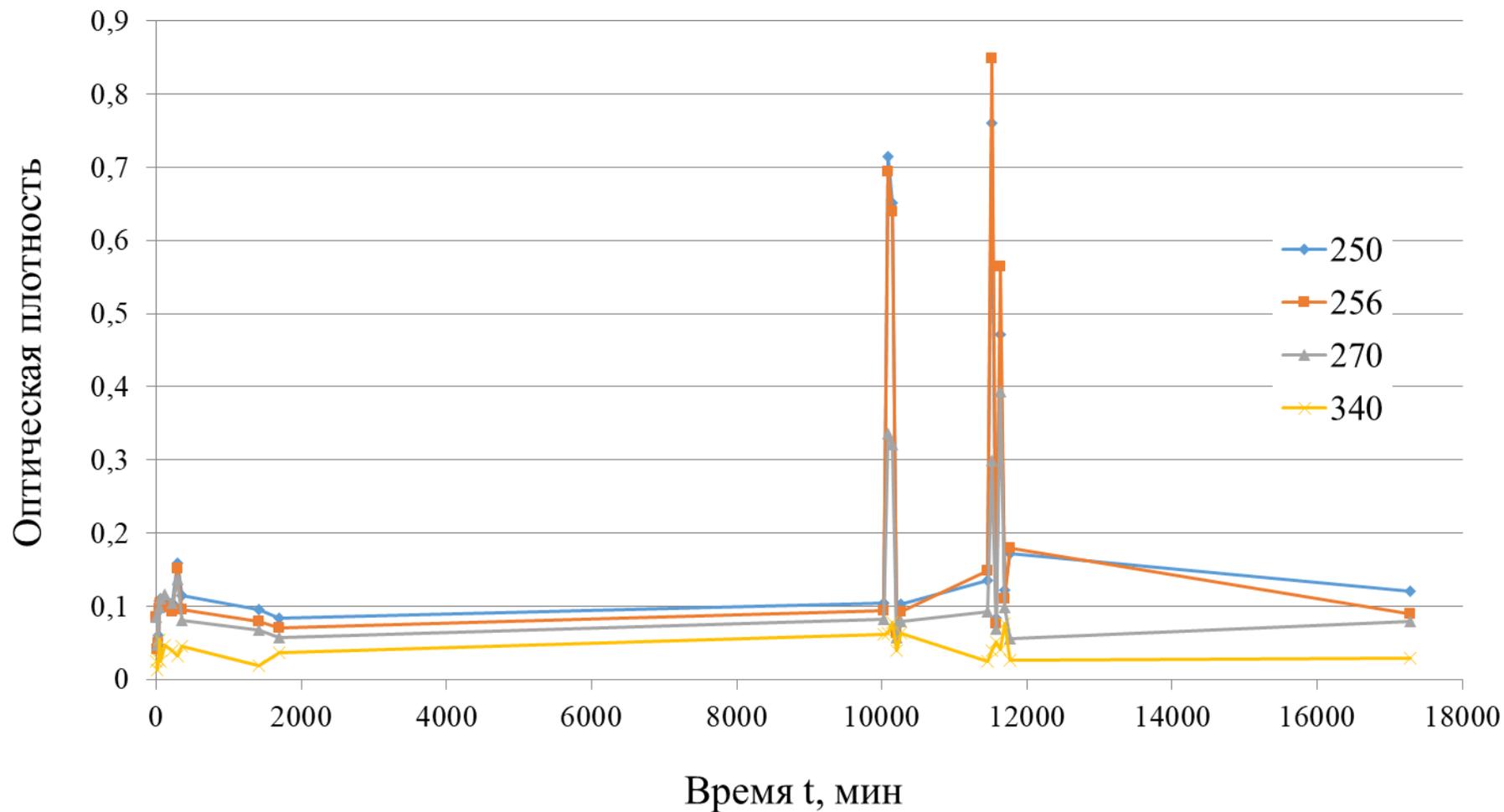


Рисунок 15. Зависимость максимумов оптической плотности от продолжительности эксперимента:
 250 – динамика максимума оптической плотности при длине волны 250 нм, 256 – динамика максимума оптической плотности при длине волны 256 нм, 270 – динамика максимума оптической плотности при длине волны 270 нм, 340 – динамика максимума оптической плотности при длине волны 340 нм

Результаты экспериментов и их обсуждение

Основываясь на полученных данных, можно сделать следующие выводы:

1) В ходе фотокаталитической реакции циклогексанон подвергается разложению.

2) В течение экспериментов с уменьшением концентрации циклогексанона росли концентрации неизвестных промежуточных продуктов. Сопоставив продукты фотолиза и термического разложения циклогексанона, можно предположить вероятные промежуточные продукты фотокатализа. Такими продуктами в обоих процессах возможно являются: циклопентан, 5-гексеналь, 1-пентен, пропен, этен. Сравнив температуры кипения предполагаемых продуктов и температуры кипения циклопентанона, циклогексанона, можно предположить, что первый из исследованных неизвестных продуктов – это циклопентан, второй продукт – 1-пентен, третий продукт – 5-гексеналь.

3) В ходе фотокаталитической реакции промежуточные продукты подвергаются разложению аналогично циклогексанону.

Заключение

В данной бакалаврской работе был исследован и разработан метод окисления циклогексанона в присутствии фотокатализатора ZnO под воздействием ультрафиолетового излучения.

Были описаны механизмы работы фотокатализатора, проведены исследования активности фотокатализатора.

Цель, поставленная в работе, достигнута.

Список используемой литературы и источников

1. Получение капролактама. Стадии оксимирования и перегруппировки: учеб. пособие / Е.И. Бунеева, С.В. Пучков. – Кемерово: 2014. – 20 с.
2. ГОСТ 24615-81 Циклогексанон технический. Технические условия [Текст] – Москва: 1981.- 17 с.
3. Shemesh D. Photochemical Reactions of Cyclohexanone: Mechanisms and Dynamics / D. Shemesh, S.A. Nizkorodov, R.B. Gerber // J. Phys. Chem..- 2016. – P. 36
4. Serinyel Z. Kinetics of oxidation of cyclohexanone in a jet-stirred reactor: Experimental and modeling/ Z.Serinyel, C.Togbé P.Dagaut // Proceedings of the Combustion Institute. –V. 35. – 2015. – P. 507-517.
5. Коновалов Д.В. Разработка процесса получения оксида цинка с помощью переменного тока промышленной частоты: дис. ... канд. тех. наук. – Томск, 2002. – 133 с.
6. Brown E. H. Zinc oxide: Properties and applications / E.H.Brown // - N. Y.: Pergamon press. - 1976. – P. 112
7. Зависимость пьезосвойств тонких плёнок ZnO от их микроструктуры / Магомедов З. А., Шпилькин А. Д., Халомеева Н. А. // Тр. ВНИИ физ.-тех. и радиотех. измерений. - 1978. - вып. 38 (68). - С. 52-57
8. Perl A. S. Zinc oxide // American Ceramic Society Bulletin. - 1999. - 78, № 8. -P. 148-150
9. Kichimoto A. Ultra-thin zinc oxide powder // Finish and Paint. - 1997. - №12.-P. 27-33
10. Pineda M., Palacios J. M., Alonso L., Garcia E., Moliner R. Performance of zinc oxide based sorbents for hot coal gas desulfurization in multicycle tests in a fixedbed reactor // Fuel: The science and technology of fuel and energy. - 2000. -79, № 8. - P. 885-895
11. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 2. / Под ред. А. В. Новосёловой. - М: Мир, 1972. -836 с.

12. Effect of Native Defects on Photocatalytic Properties of ZnO / Mu Yao Guo, Alan Man Ching Ng, Fangzhou Liu, Aleksandra B. // The journal of physical chemistry. – 2011. – P. 2-5
13. Formation and photocatalytic application of ZnO nanotubes using aqueous solution / Chu, D. W.; Masuda, Y.; Ohji, T.; Kato, K. // Langmuir. - 2010, 26, 2811–2815
14. Enhanced photocatalytic performance of ZnO hierarchical nanostructures synthesized via a two-temperature aqueous solution route./ Tong, Y. H.; Cheng, J.; Liu, Y. L.; Siu, G. G. // Scr. Mater. - 2009. - P. 1093–1096
15. Photocatalytic production of superoxide ion in aqueous suspensions of two kinds of ZnO under simulated solar light./ Xu, X. L.; Duan, X.; Yi, Z. G.; Zhou // Catal. Commun. - 2010, 12. - P. 169–172
16. Luminescence and photocatalytic activity of ZnO nanocrystals: Correlation between structure and property/ Zheng, Y. H.; Chen, C. Q.; Zhan, Y. Y.; Lin, X. Y. // Inorg. Chem. - 2007, 46, - P. 6675–6682
17. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications/Chin Boon Ong, Law Yong Ng, Abdul Wahab Mohammad // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – P. 537 - 539
18. Herrmann J-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants // Catal Today. – 1999. – P. 115-129
19. Rajamanickam D. Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide – solar process./D.Rajamanickam // Arab J Chem – 2016. - P. 1858–1868
20. Хроматографические методы анализа: методическое пособие для спец. курса / Е.Н. Шаповалова, А.В. Пирогов. - Москва. – 2007. – 209 с.
21. Официальный сайт компании МетаХром// [электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.meta-chrom.ru/catalog/chromatographs/crystallux-4000m/>
22. Каламбет Ю. Мифы внутреннего стандарта // Аналитика. - 2012. - №2. – С. 20 – 26.

23. Методы оптической спектроскопии: методическое пособие к задачам спецпрактикума кафедры химии нефти и органического катализа / под ред. И.И. Кулаковой, О.А. Фёдоровой, А.В. Хорошутина. – Москва. – 2015. – 117 с.

24. Спектрофотометр модель ПромЭкоЛаб ПЭ-5400УФ: руководство по эксплуатации. – Санкт-Петербург. – 2014. – 38 с.