МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION

(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ	ГОСТ 32434– 2013

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩЕЙ ОПАСНОСТЬ ДЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Фотопревращение химических веществ в воде

Прямой фотолиз

(OECD, Test №316:2008, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0–92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2–2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила, рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ»);

Техническим комитетом по стандартизации № 339 «Безопасность сырья, материалов и веществ» Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии Российской Федерации

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 61–П от 5 ноября 2013 г.)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004 – 97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004 – 97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Российская Федерация	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 Настоящий стандарт идентичен по отношению к международному документу «OECD Guidelines for the testing of chemicals. Section 3: Degradation and Accumulation. OECD Test № 316: Phototransformation of Chemicals in Water – Direct Photolysis: 2008» (Руководства ОЭСР по испытаниям химических веществ. Секция 3: Деградация и аккумуляция. ОЭСР Тест № 316: Фотопревращение химических веществ в воде - прямой фотолиз: 2008 г.) путем изменения структуры документа, которую целесообразно применять в связи с установленной структурой межгосударственного стандарта согласно ГОСТ 1.3-2002, ГОСТ 1.5-2004. Сравнение структуры настоящего стандарта со структурой указанного международного стандарта приведено в дополнительном приложении ДА.

Перевод с английского языка (en).

Степень соответствия – идентичная (IDT)

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2013 г. № 792-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32434–2013 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 августа 2014 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок – в ежемесячных информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомления и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ,2013

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

Введение.....

1 Область применения.....

2 Нормативные ссылки.....

3Термины и определения.....

4 Принципы исследования.....

5 Применение настоящего стандарта при проведении фотолитических испытаний .....

6 Стандартные вещества.....

7 Критерии качества.....

8 Материалы для проведения испытаний.....

9 Методология испытаний.....

10 Отчетность о полученных данных и результатах.....

Приложение А (справочное) Символы и единицы, относящиеся к фотохимии.....

Приложение Б (справочное)Производные выбранных уравнений.....

Приложение В (справочное) Подготовка среды исследования прямого фотолиза.....

Приложение Г (справочное) Преимущества и недостатки монохроматического или полихроматического излучения.....

Приложение Д (справочное) Экспериментальные устройства (примеры систем).....

Приложение Е (справочное) Примеры расчетов характеристик фотохимических реакций.....

Приложение ДА (обязательное) Сравнение структуры настоящего стандарта со структурой примененного международного документа ...

Библиография.....

Введение

Химические загрязняющие вещества и/или продукты их превращения, которые потенциально могут подвергаться прямому фотолизу, как правило, привносятся в поверхностные воды природных водоемов вследствие прямого сброса из городских и/или сельских зон. Химические загрязняющие вещества в поверхностных водах также часто возникают в результате превращения других химических веществ путем гидролиза, фотолиза и биотрансформации.

Прямой фотолиз в природных водах связан с преобразованием химического вещества в результате прямого поглощения фотона света [12-18]. Таким образом, прямой фотолиз может быть одним из важных путей диссипации некоторых химических загрязняющих веществ, которые обладают значительным поглощением света выше 290 нм - коротковолновой границы солнечного излучения у поверхности Земли.

Прямоефотопревращение химических веществ в природных водоемах является сложным процессом, который зависит от ряда факторов, таких как:

а) химическая структура и электронный спектр поглощения химического вещества;

b) квантовый выход фотохимической реакции, равный числу прореагировавших (или вновь образовавшихся) молекул, деленному на число поглощенных квантов;

c) плотность потока фотонов солнечного излучения, которому подвергается химическое вещество.

Спектральная плотность потока фотонов солнечного излучения, которому подвергается химическое вещество, зависит от многих факторов, включая географическую широту, сезон, а также физические и химические свойства водоема [12], [18], [19], [20].

Результаты изучения фотопревращения химических веществ в воде используют в сочетании с данными других исследований о физико-химических свойствах этих соединений (абиотический гидролиз, биотрансформация; адсорбция/ десорбция), чтобы оценить глобальное экологическое преобразование и перенос химических загрязняющих веществ.

Результаты исследований фотопревращения химических веществ в воде также используют для того, чтобы помочь в разработке компьютерных математических моделей, касающихся судьбы этих соединений в окружающей среде, а также в разработке протоколов для проведения других исследований в водной среде в лабораторных и/или полевых условиях.

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩЕЙ ОПАСНОСТЬ ДЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Фотопревращение химических веществ в воде

Прямой фотолиз

Testing of chemicals of environmental hazard

Phototransformation of chemicals in water. Directphotolysis

Дата введения – 2014–08–01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает требования к проведению исследований в области фотопревращения для определения потенциального воздействия солнечного излучения на химические загрязняющие вещества в поверхностных водах. С использованием таких исследований определяют кинетику процесса фотопревращения химических веществ, а также продукты и механизмы их образования в результате прямого или сенсибилизированногофотолиза в водной

Издание официальное

среде (путем фотосенсибилизации или реакции с окисляющими переходными соединениями). Предлагаемый принцип испытаний базируется на существующих и/или предлагаемых методах, приведенных в списке литературы к настоящему стандарту (см. [1 – 11]), а также в соответствующей литературе по фотохимии в водной среде. В первую очередь это касается прямого фотолиза.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные (региональные) стандарты:

ГОСТ 8.417-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы величин

При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов (и классификаторов) на территории государства по соответствующему указателю стандартов (и классификаторов), составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) стандартом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **время убывания химического вещества, DT50** (DT50, disappearancetime 50): Время, в течение которого концентрация испытуемого химического вещества уменьшается на 50%; данное значение отличается от времени полупревращения $t_{1/2}$, если реакция превращения не соответствует кинетике первого порядка.

3.2 **время убывания химического вещества, DT75** (DT75, disappearancetime 75): Время, в течение которого концентрация испытуемого химического вещества уменьшается на 75%.

3.3 **время убывания химического вещества, DT90** (DT90, disappearancetime 90): Время, в течение которого концентрация испытуемого химического вещества уменьшается на 90%.

3.4 **реакцияпервого порядка** (first-orderreaction): Скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующего вещества, взятой в первой степени. Константа пропорциональности называется константой скорости первого порядка (единица измерения [c^{-1} (s^{-1})]). Величина, обратная значению константы скорости реакции первого порядка называется «время жизни молекулы» (единица измерения [c (s)]).

3.5**время полупревращения, $t_{1/2}$**(halflife, $t_{1/2}$): Время, требуемое для преобразования 50% испытуемого вещества, если преобразование может быть описано кинетическим уравнением первого порядка; в этом случае время полупревращения не зависит

от концентрации вещества.

3.6 **время жизни (lifetime):** Время жизни возбужденной молекулы, которая подвергается превращению согласно кинетическому уравнению первого порядка, необходимое для снижения концентрации вещества до 1/e от своего первоначального значения; т. е. $C(t = \tau) = C(t = 0)/e$. С точки зрения статистики, время жизни представляет собой продолжительность жизни молекулы. Время жизни равно обратному значению суммы констант реакции первого порядка всех процессов, приводящих к разложению молекулы.

3.7 **предел обнаружения** (limitofdetection, LOD): Минимальная концентрация или минимальное количество вещества, статистически значимое присутствие которого может быть обнаружено по данной методике с допустимой для него погрешностью

3.8 **предел количественного определения** (limitofquantification, LOQ):Наименьшая концентрация или количество анализируемого вещества в анализируемой пробе, ниже которой она не может быть количественно определена с приемлемым уровнем точности и достоверности.

3.9 **испытуемое химическое вещество** (testchemical): Любое химическое вещество, независимо от того, является ли оно исходным

соединением или соответствующим продуктом превращения.

3.10 **продукты превращения** (transformationproducts): Все вещества, образующиеся в результате биотических или абиотических реакций превращения испытуемого химического вещества, включая CO_2.

3.11 **реакция нулевого порядка** (zero-orderreaction): Скорость реакции нулевого порядка постоянна во времени и не зависит от концентраций реагирующих веществ. Константа пропорциональности называется константой скорости нулевого порядка (единицаизмерения[моль $л^{-1}$ $с^{-1}$ ($molL^{-1}s^{-1}$)].

Примечание - Примененные в настоящем стандарте определения и единицы измерения взяты из глоссария терминов, используемых в фотохимии [11]. ИЮПАК - Международный союз теоретической и прикладной химии (англ. InternationalUnionofPureandAppliedChemistry, IUPAC). В настоящем стандарте представлены также часто используемые (внесистемные) единицы и единицы международной системы единиц измерения СИ.

3.12 **поглощение, А** (decadicabsorbance, A): Десятичный логарифм отношения мощности падающего, P^0_λ, и прошедшего электромагнитного излучения, P_λ

$$A(\lambda) = \lg\left(\frac{P^0_\lambda}{P_\lambda}\right) = -\log T(\lambda)$$

На практике, $A(\lambda)$ — это десятичный логарифм отношения мощности электромагнитного излучения в ультрафиолетовой, видимой или инфракрасной области излучения, прошедшего через контрольный образец, к значению прошедшего через исследуемый образец, причем оба образца размещены в идентичных кюветах. $T(\lambda)$ — это (внутреннее) пропускание при определенной длине волны. ИЮПАК не рекомендует употребление терминов экстинкция и оптическая плотность.

3.13 **коэффициент поглощения, a** (absorptioncoefficient,**a**): Величина поглощения электромагнитного излучения, деленная на величину длины оптического пути, l; единицы измерения [$м^{-1}$ или $см^{-1}$ (m^{-1} или cm^{-1})].

3.14 **актинометр** (actinometer): Химическая система для определения интегрального числа фотонов в единицу времени, поглощенного определенной приемной площадкой химического реактора. Это название обычно применяется к системам, используемым в диапазоне длин волн ультрафиолетового и видимого излучения. Примерами химических актинометров могут служить растворы оксалата железа (III). Примерами физических приборов могут служить болометры, а также устройства, содержащие термоэлементы и фотоэлементы. Актинометры дают показания, которые могут быть

соотнесены с выявленным (измеренным) числом фотонов. Примеры актинометров приведены в приложении 4 настоящего стандарта.

3.15 **закон Ламберта-Бера** (Beer-LambertLaw): Поглощение пучка коллимированного монохроматического излучения в однородной изотропной среде пропорционально толщине поглощающего слоя, l, и концентрации, c. Этот закон выполняется только с учетом ограничений закона Ламберта и для светопоглощающих частиц, не проявляющих зависимости концентрации от агрегации. Этот закон может быть выражен следующим уравнением

$$A(\lambda) = \lg\left(\frac{P_\lambda^0}{P_\lambda}\right) = \epsilon(\lambda) \cdot c \cdot l$$

или

$$P_\lambda = P_\lambda^0 \cdot 10^{-A(\lambda)} = P_\lambda^0 \cdot 10^{-\epsilon(\lambda)\cdot c \cdot l}$$

где константа пропорциональности, ε(*λ*) - молярный десятичный коэффициент поглощения, а P^0_λandP_λ,соответственно, мощности падающего и прошедшего электромагнитного излучения.

Для толщины слоя lв см и концентрации c, выражаемой [моль дм^3 (mol dm^3) или [M], ε выражается в [дм^3 моль$^{-1}$ см$^{-1}$ (dm^3 mol^{-1} cm^{-1})] или [л моль$^{-1}$ см$^{-1}$ (L mol^{-1} cm^{-1})]. Эти единицы измерения часто употребляют (внесистемные единицы), однако следует отметить, что используемыми единицами СИ (SI) для ε являются [м^2 моль$^{-1}$ (m^2 mol^{-1})].

3.16 **хромофор** (chromophore): Часть молекулы, представляющая собой атом или группу атомов, которая обусловливает появление полос поглощения в электронном спектре, что связано с переходом электронов с орбитали основного состояния на орбитали возбужденного состояния при поглощении молекулой электромагнитного излучения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра.

3.17 **глубинапроникновения (света)** (depthofpenetration (oflight): Величина, обратная коэффициенту поглощения, выражается в [м (m)]. Если используют десятичный коэффициент поглощения, а, то глубина проникновения света (a^{-1}) - это расстояние, при прохождении которого мощность электромагнитного излучения прошедшего света P_{λ}падает до 1/10 значения мощности падающего электромагнитного излучения, P^{0}_{λ}.

3.18 **эйнштейн** (einstein): Единица измерения один эйнтштейн составляет один моль фотонов. Эта величина широко используется, хотя и не является единицей системы измерения СИ. Иногда единицу измерения эйнштейн определяют, как энергию одного моля фотонов. Последнее определение не рекомендуется использовать.

3.19 **перенос энергии** (energytransfer): Процесс, в результате которого молекула переходит в возбужденное состояние (например, при поглощении ультрафиолетового, видимого или инфракрасного

излучения, или химического воздействия) или явление (физический или химический процесс) возникновения возбужденного состояния при взаимодействии с другой молекулой, которая уже получила энергию в результате поглощения кванта света. В механистической модели фотохимии термин относится к фотофизическому процессу, при котором энергия возбужденного состояния молекулы-донора передается молекуле-акцептору, при этом молекула-донор переходит на более низколежащий электронный энергетический уровень, а молекула-акцептор— на более высоколежащий электронный энергетический уровень. Существуют электронные, колебательные, вращательные и поступательные возбужденные состояния молекул. Донор и акцептор (группы атомов) могут являться двумя частями одной и той же молекулы, и в этом случае процесс переноса энергии называется внутримолекулярным переносом энергии.

3.20 **возбужденное состояние** (excitedstate): Состояние с большей энергией, чем основное состояние молекулы. В фотохимии, как правило, имеется в виду электронно-возбужденное состояние молекулы.

3.21 **интегральная плотность потока, флюенс** (fluence (H_0, F_0)): В данной точке пространства, лучистая энергия Q, падающая на малую сферу со всех сторон, деленная на площадь поперечного сечения этой сферы. Этот термин используется в фотохимии для

определения энергии, передаваемой в данный интервал времени (например, импульсным лазером); выражается в [Дж $м^{-2}$ (J m^{-2})].

3.22 **частота излучения (νили ω),** [frequency (νorω)]: Число периодов волн в единицу времени. Линейная частота, ν, это число циклов в единицу времени. Для ангулярной частоты, используется символ ω, равный $2\pi\nu$(число полных колебаний, совершающихся при периодическом колебательном процессе за 2π единиц времени). При этом ν(ню)- волновое число, выражается в единицах [$с^{-1}$ (s^{-1})], круговая частота ω - в единицах [рад $с^{-1}$ ($rads^{-1}$)].

3.23 **основное состояние** (groundstate): Состояние с наинизшей энергией атомов, молекул и других квантовых систем.В фотохимии обычно имеют в виду основное электронное состояние.

3.24 **интенсивность** (intensity): Традиционный термин, используемый для оценки интенсивности потока фотонов, уровня интегральной плотности потока, освещенности (плотности облучения), или мощности излучения. С точки зрения применения к объектам, подвергшимся воздействию излучения, термин должен использоваться только для описания качественных характеристик.

3.25**интенсивность (характеристика спектра)** [intensity (of a spectralfeature)]: Описывает величину определенной характеристики спектра.

3.26 **поверхностная плотность потока излучения, (E)** [irradiance (E)]: Лучистый поток (или мощность лучистого излучения), P, всех длин волн, падающий на бесконечно малый элемент поверхности, представляющий собой рассматриваемую точку, деленный на площадь элемента (dP/dS), упрощенное выражение:

E = P/S, если мощность излучения является постоянной для учитываемой площади поверхности. Для параллельно и перпендикулярно падающего луча, который не рассеивается или не отражается от целевого элемента или окружающих его элементов, эквивалентным термином является интенсивность излучения (E_0).

$E = \int_\lambda E_\lambda d\lambda$, где E_λ- спектральная лучеиспускательная способность при длине волны λ, единица измерения [Вт $м^{-2}$ (W m^{-2})] .Могут использоваться синонимы: энергетическая светимость (излучательность), энергетическая освещенность (облученность).

3.27 **закон Ламберта** (Lambertlaw): Доля поглощенного системой света не зависит от спектральной мощности излучения ($P_{0\lambda}$). Этот закон выполняется только в том случае, если $P_{0\lambda}$ мала, рассеяние пренебрежимо мало, а мультифотонные процессы, заселенность уровней возбужденных состояний и фотохимические реакции ничтожно малы.

3.28 **лампа** (lamp): Источник некогерентного излучения.

3.29 **реактор карусельного типа, реактор с поворотным устройством** (merry-go-roundreactor, turntablereactor): Прибор, в котором несколько образцов вращается вокруг источника излучения для того, чтобы каждый образец был подвергнут идентичной дозе облучения.

3.30 **молярный десятичный коэффициент поглощения** (molar decadic absorption coefficient): Отношение значения поглощения A, к произведению длины оптического пути (толщины слоя),l, и концентрации, c

$$\epsilon(\lambda) = \frac{1}{c \cdot l} \cdot \lg \frac{P_\lambda^0}{P_\lambda} = \frac{A(\lambda)}{c \cdot l}$$

где $P_{0\lambda}$ иP_λ, соответственно, мощность падающего и прошедшего электромагнитного излучения. При использовании внесистемных единиц измерения, где l— [см], c - [моль дм$^{-3}$ (moldm^{-3})], ε (*λ*) выражается в [дм^3 моль$^{-1}$ см$^{-1}$ (dm^{3}mol^{-1}cm^{-1})]; при этом наиболее часто используемой внесистемной единицей измерения является [л моль$^{-1}$ см$^{-1}$ (Lmol^{-1}cm^{-1})], которая равна 0,1 [м^{2}моль$^{-1}$ (m^2 mol^{-1})] (когерентные производные единиц СИ (SI).

3.31 **оптическая скамья** (opticalbench): Держатель, на котором располагают элементы оптического устройства для

наблюдения и измерения оптических явлений. Данное определение не принято автором [11]. В ссылке [12] оптическая скамья для фотохимических экспериментов называется «фотохимическая оптическая скамья».

3.32 **фотохимическая реакция** (photochemicalreaction): Термин, обычно используемый для описания химической реакции, вызванной поглощением ультрафиолетового, видимого или инфракрасного излучения.

3.33 **фотохимия** (photochemistry): Раздел химии, касающийся химического воздействия ультрафиолетового, видимого или инфракрасного излучения.

3.34 **фотодеградация (фоторазложение)** (photodegradation): Фотохимическое разложение молекулы на фрагменты, в том числе, в процессе окисления. Этот термин широко используется при изучении разложения (окисления) загрязняющих веществ с использованием процессов УФ- облучения.

3.35 **фотолиз** (photolysis): Изменение молекулярной структуры, вызванное ультрафиолетовым, видимым или инфракрасным излучением. Использование термина не вполне корректно для описания облучения образца, хотя в сочетании с импульсным фотолизом такое определение принимается.

3.36 **фотон** (photon): Квант электромагнитного излучения при заданной частоте. В вакууме энергия и импульс фотона зависят только от его частоты (или, что эквивалентно, от длины волны):

$$E = h\nu,$$

где h- постоянная Планка,

ν- частота излучения.

3.37 **поток фотонов, q_P**(photonflux, q_P): Число фотонов (квантов излучения, N_P)в данный интервал времени, (q_P), единица измерения [с (s^{-1})].

3.38 **плотность потока фотонов**, **E_P** (photonirradiance, E_P): Число фотонов (квантов излучения, N_P) в единицу времени (поток фотонов), q_P, падающих со всех направлений на небольшой элемент поверхности, рассматриваемый в качестве цели, деленное на площадь элемента. Эта величина может использоваться для химических расчетов путем деления E_P на константу Авогадро, тогда символ имеет вид $E_{n,P}$, с наименованием «плотностьпотока фотонов, в количественном выражении», единицы измерения СИ (SI) - [моль $м^{-2}$ $с^{-1}$ ($molm^{-2}s^{-1}$)]; внесистемные единицы измерения [эйнштейн $м^{-2}$ $с^{-1}$ ($einsteinm^{-2}s^{-1}$)].

3.39 **фотоокисление** (photooxidation): Реакции, которые происходят под воздействием света. Общими характеристиками процесса являются:

- потеря химическим соединением одного или нескольких электронов в результате фотовозбуждения этого соединения (в рамках данного стандарта);

- реакция вещества с кислородом под воздействием света. Если кислород остается в продукте, то этот процесс также называется фотооксигенацией. Реакции, в которых ни субстрат, ни кислород не находятся в возбужденном электронном состоянии, иногда называют реакциями «фотоинициированного окисления».

3.40 **фотовосстановление** (photoreduction): Реакции восстановления, которые инициируются воздействием света.

Общими характеристиками процесса являются:

- добавление одного или нескольких электронов к фотовозбужденным соединениям (окислительно-восстановительная реакция);

- фотохимическое гидрирование вещества. Реакции, в которых субстрат не находится в возбужденном электронном состоянии, иногда называют «фотоинициированное восстановление».

3.41 **фотосенсибилизация** (photosensitization): Процесс, посредством которого происходит фотохимическое или фотофизическое изменение одной молекулярной структуры в результате первоначального поглощения излучения другой молекулярной структуры, называемой фотосенсибилизатором, т. е. происходит перенос электронной энергии от возбужденной молекулы

сенсибилизатора (донора) к невозбужденной молекуле реагента (акцептора). В механистической фотохимии этот термин ограничивается случаями, при которых фотосенсибилизаторы не расходуются в ходе реакции.

3.42 **первичный фотохимический процесс (первичная фотореакция)**[primaryphotochemicalprocess (primaryphotoreaction)]: Элементарный химический процесс, претерпеваемый электронно-возбужденной молекулой, приводящий к образованию первичногофотопродукта.

3.43 **первичный (фото) продукт** [primary (photo)product)]: Первичное химическое вещество, образующееся в результате первичного фотохимического процесса и химически отличающееся от реагента.

3.44 **квант (излучения)** [quantum (ofradiation)]: Элементарная частица электромагнитного потока излучения, трактуемая с точки зрения концепции корпускулярно-волнового дуализма.

3.45 **квантовый выход (Ф)** [quantumyield (Ф)]: Число определенных событий, которые происходят в случае поглощения фотона системой. Интегральный квантовый выход при заданной длине волны составляет отношение числа событий (numberofevents) к числу поглощенных фотонов (numberofphotonsabsorbed):

$$\Phi(\lambda) = \frac{\text{numberofevents}}{\text{numberofphotonsabsorbed}}.$$

Для фотохимической реакции:

$$\Phi(\lambda) = \frac{\text{amount of reactant consumed or product formed}}{\text{number of photons absorbed}},$$

где amountofreactantconsumedorproductformed – количество израсходованного реагента или образовавшегося продукта;

numbers of photons absorbed – числопоглощенныхфотонов.

Квантовый выход описывается дифференциальным уравнением:

$$\Phi(\lambda) = \frac{dx/dt}{q^0_{n,p} \cdot (1 - 10^{-A(\lambda)})}$$

где dx/dt- скорость изменения измеряемой величины (спектральной или любой другой характеристики);

$q^0_{n,p}$ — количество падающих фотонов, единицы измерения моль или эквивалентная единицаэйнштейн (до поглощения), в данный период времени (поток фотонов, количественное выражение);

A(λ) — поглощение при длине волны возбуждения. Строго говоря, термин квантовый выход применяется только для монохроматического возбуждения;

Ф — может использоваться для фотофизических процессов или

фотохимических реакций.

3.46 **энергия излучения, Q** (radiantenergy, Q): Полная (интегральная) излучаемая, переданная или полученная энергия излучения в диапазоне всех длин волн спектра в определенный период времени $Q = \int_{\lambda} Q_{\lambda} d\lambda$. Энергия излучения измеряется в джоулях [Дж, J], является произведением мощности излучения и времени: Q=Pt, где мощность излучения является постоянной величиной в рассматриваемый период времени. Называется также лучистый поток (интегральный).

3.47 **энергетическая экспозиция, H**(radiantexposure, H): Поверхностная плотность потока излучения (энергетическая освещенность), E, интегрированная по времени облучения ($\int Edt$, упрощенное выражение H = Et, где поверхностная плотность потока излучения является постоянной величиной в рассматриваемый период времени). Единица измерения энергетической экспозиции [Дж $м^{-2}$ ($J\ m^{-2}$)].

3.48 **мощность (электромагнитного) излучения, P**(radiantpower, P): Мощность излученного, переданного или полученного излучения, единицы измерения [Дж $с^{-1}$ ($J\ s^{-1}$), или Вт (W)].

3.49**синглетный кислород** (singletmolecularoxygen): Молекула синглетно возбужденного кислорода (дикислорода), т. е. молекула кислорода O_2, находящаяся в синглетном возбужденном состоянии.

Основным состоянием молекулы кислорода является триплетное $^3\Sigma g^-$. Два метастабильных синглетных состояния, образующихся из конфигурации основного состояния, это $^1\Delta g$ и $^1\Sigma g+$. Использование термина «синглетный кислород, синглетно возбужденный кислород» без упоминания химических веществ не рекомендуется, поскольку он также может относиться к атому кислорода в ^1S или ^1D возбужденном состоянии.

3.50 **синглетное состояние** (singletstate): Состояние, при котором полное электронное спиновое квантовое число равно 0.

3.51 **спектральное смещение под влиянием растворителя** (solventshift): Смещение частоты спектральной полосы химических веществ, связанных с их взаимодействием с растворителем. Батохромный сдвиг, также известный как «красный сдвиг», относится к сдвигу спектральной полосы в сторону более низких частот (более длинноволновую сторону) в результате взаимодействия с растворителем; гипсохромный сдвиг, также известный как «синий сдвиг», относится к сдвигу спектральной полосы в сторону более высоких частот (более коротковолновую область) в результате взаимодействия с растворителем.

3.52 **спектральный поток фотонов, $q_{p,\lambda}$**(spectralphotonflux, $q_{p,\lambda}$): Производное потока фотонов, q_P, в количественном выражении, относительно длины волны λ. Это количество может быть определено

при делении $q_{p,\lambda}$ на константу Авогадро, после чего именуется «спектральный поток фотонов, количественное выражение», символ $q_{n,p,\lambda}$, единицы измерения СИ (SI) [моль $с^{-1}$ $м^{-1}$ ($mols^{-1}m^{-1}$)], внесистемная единица [эйнштейн $с^{-1}$ $нм^{-1}$ ($einsteins^{-1}nm^{-1}$)].

3.53 **спектральная плотность потока фотонов, $E_{P,\lambda}$**(spectralphotonirradiance, $E_{P,\lambda}$): Производное плотности потока фотонов, E_P, относительно длины волны, λ. Количественно может быть выражена путем деления $E_{P,\lambda}$, на константу Авогадро, после чего именуется «спектральная плотность потока фотонов, количественное выражение», символ $E_{n,P,\lambda}$, единицы измерения СИ (SI): [моль $с^{-1}$ $м^{-3}$ ($mols^{-1}m^{-3}$)], внесистемная единица: [эйнштейн $с^{-1}$ $м^{-2}$ $нм^{-1}$ ($einsteins^{-1}m^{-2}nm^{-1}$)].

3.54 **спектральная плотность потока излучения, E_λ** (spectralirradiance, E_λ): Производное плотности потока излучения, E, относительно длины волны, λ. Единицы измерения [Вт $м^{-3}$ или Вт $м^{-2}$ $нм^{-1}$ (Wm^{-3}, или Wm^{-2} nm^{-1})].

3.55 **триплетное состояние** (tripletstate):Состояние, при котором полное электронное спиновое квантовое число равно 1.

3.56 **длина волны (λ)** [wavelength (λ)]: Расстояние, измеряемое вдоль линии распространения волн, между двумя соответствующими точками на соседних волнах. Длина волны зависит от среды, в которой волна распространяется.

3.57 **волновое число (*σ*, *υ*)** [wavenumber (σ, *υ*)]:Величина, обратная длине волны, λ, или числу волн на единицу длины вдоль направления распространения волн; единица измерения [$м^{-1}$ или $см^{-1}$ (m^{-1} или cm^{-1})].

3.58 **ксеноновая лампа** (xenonlamp): Источник ультрафиолетового, видимого и ближнего инфракрасного света, возникающего при электрическом разряде в ксеноне под высоким давлением.

4 Принципы исследования

В настоящем разделе рассматриваются методы исследования, а также некоторые данные и/или информация, зависящие от конкретных требований.

4.1 Константу скорости реакции прямого фотолиза испытуемых химических веществ определяют в лаборатории с использованием ксеноновой (дуговой) лампы с фильтрами или солнечного облучения, и экстраполируют для условий испытания в природной водной среде (ксеноновая дуговая лампа с фильтрами, ограничивающими излучение <290 нм, упоминается в остальном документе как ксеноновая лампа).

4.2 Рассматривают пути превращения и идентичность испытуемых химических веществ, концентрации, скорости образования

и распада продуктов фотопреобразования в результате прямого фотолиза.

4.3 В качестве дополнительной части в настоящем стандарте рассматривается квантовый выход и результирующая расчетная константа скорости прямого фотолиза испытуемых химических веществ для различных типов водоемов, различаемых по глубине и ослаблению света, в зависимости от сезонных факторов и интересующих исследователей географических широт.

4.4 Настоящий стандарт разработан по принципу многоуровнего исследования. Каждый уровень основан на результатах предыдущего уровня. Схема многоуровневого подхода к испытаниям прямого фотолиза химических веществ представлена на рисунке 1.

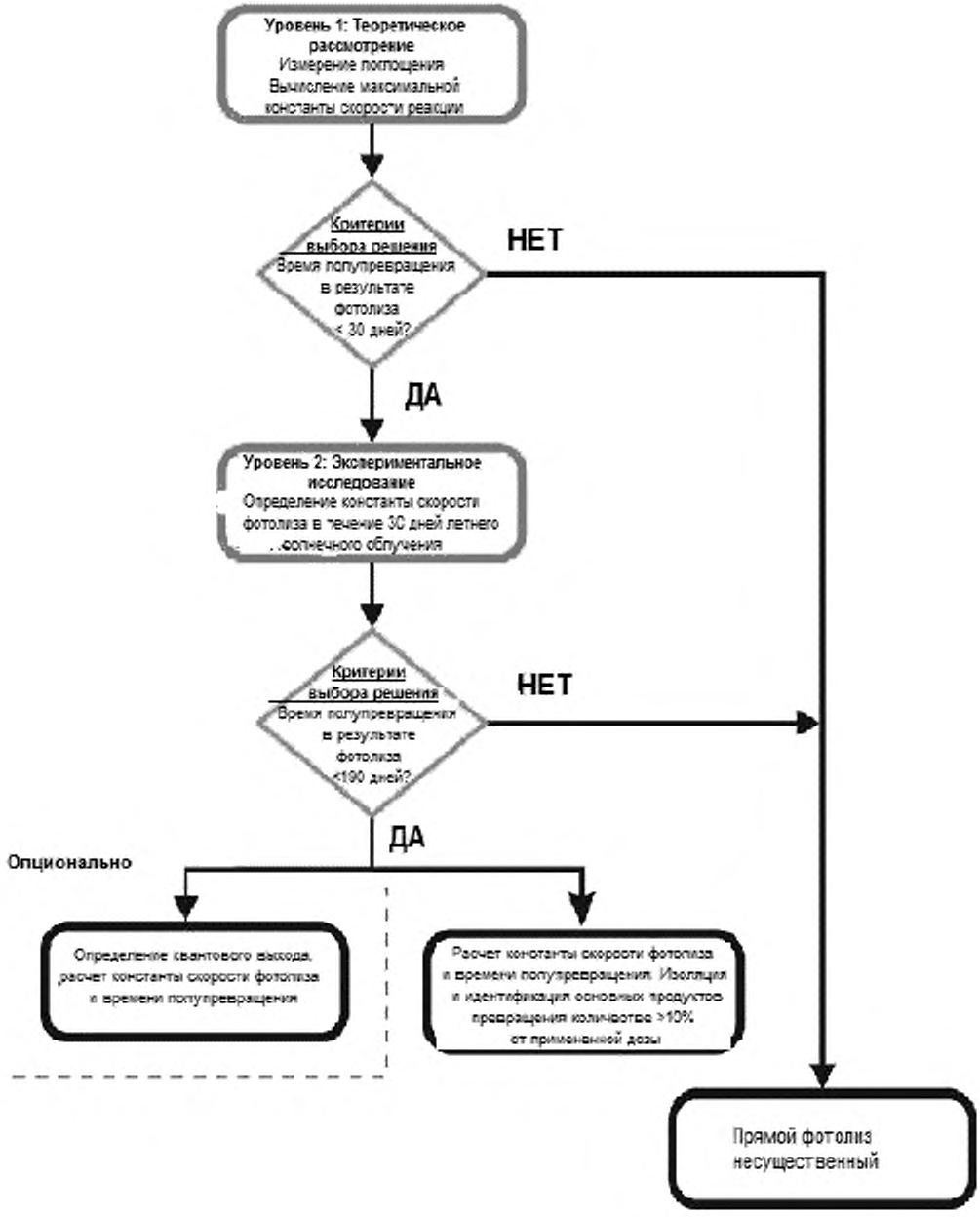


Рисунок 1 - Предлагаемая схема испытания прямого фотолиза. Испытание проводится в условиях летнего солнечного облучения, при чередовании двенадцатичасовых периодов света и темноты в течение 30 дней.

4.5 Кинетическое уравнение реакции первого порядка при прямом фотолизе

4.5.1 Скорость снижения концентрации испытуемых химических веществ при исследовании прямого фотолиза, как правило, рассчитывается по кинетическому уравнению реакции первого порядка (например, данные временных рядов соответствуют модели кинетического уравнения реакции первого порядка):

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c \qquad (1)$$

Интегрированная форма уравнения (1):

$$c = c_o \cdot \exp\ (-k \cdot t) \qquad (2)$$

Вид уравнения 2 после логарифмического преобразования:

$$\ln(c) = \ln(c_0) - k \cdot t \qquad (3)$$

Константа скорости реакции первого порядка определяется с использованием нелинейной регрессионной модели для данных, соответствующих уравнению (2), или линейной регрессионной модели для данных, соответствующих уравнению (3).

Время полупревращения может быть определено, подставляя константу скорости реакции первого порядка в следующем уравнении:

$$t_{1/2} = \frac{ln2}{k} \quad , \qquad (4)$$

где c - концентрация испытуемого химического вещества в момент времени t, [моль $л^{-1}$ ($molL^{-1}$)];

c_0 - начальная концентрация испытуемого химического вещества в момент времени t=0, [моль $л^{-1}$ $molL^{-1}$];

k - константа уравнения реакции первого порядка, [$с^{-1}$ (s^{-1})] ;

t - время, [c, s];

$t_{1/2}$ - время полупревращения, [c, s].

Примечание - Обычно должна использоваться международная система единиц измерения СИ (SI). Тем не менее, в уравнениях в пределах настоящего стандарта единицы измерения времени полупревращения веществ, константы реакции первого порядка и единицы измерения плотности фотонного излучения представлены в численном выражении (для наглядности), представленные в [сут, $сут^{-1}$ (d, d^{-1})], и [$см^{-2}$ $сут^{-1}$ (cm^{-2} d^{-1})], соответственно. Тем не менее, могут использоваться другие единицы измерения, например, часы [ч (hours, h)] или секунды [с (seconds, s)], если они входят в состав уравнения. Понятие «концентрация» используется как аббревиатура для количественного выражения концентрации вещества с единицей измерения [моль $л^{-1}$ ($molL^{-1}$)]. Для большей ясности, константа скорости реакции прямого фотолиза будет называться k_d(имея в виду $k_{сут}$) на протяжении всего документа. Единицы измерения,

используемые внастоящем документе, и отклонения их от системы SI (СИ), приведены в приложении А.

4.6Прямой фотолиз

4.6.1 Для того, чтобы в результате прямого фотолиза произошло преобразование молекулы химического вещества, должно прежде всего произойти поглощение фотона(ов). Поглощение фотона(нов) молекулой вызывает переход молекулы вещества из основного электронного состояния в одно из электронно-возбужденных состояний. Чтобы быть поглощенной молекулой, энергия фотона (которая обратно пропорциональна его длине волны) должна соответствовать разнице между основным и одним из электронно-возбужденных состояний молекулы [12]. В пределах длинволн УФ-видимого диапазона (290нм-800 нм), молярная энергия фотона лежит вдиапазоне от 150 кДж моль$^{-1}$ при 800 нм до несколько более 400 кДж моль$^{-1}$ при290нм [11], [21].

4.6.2 Поглощение фотона является необходимым, но часто недостаточным условием для трансформации (превращения) молекулы в результате прямого фотолиза [12], [14], [21]. Прежде всего, величина поглощенной энергии должна быть достаточной для того, чтобы вызвать превращение молекулы путем разрыва химических связей, перегруппировки, окисления или восстановления. Кроме того, фотопревращение с образованием новых молекулярных структур

должно конкурировать с такими возможными процессами дезактивации, как тушение и другие безызлучательные и радиационные процессы. Следовательно, доля возбужденных фотоном молекул, которые на самом деле подвергаютсяфотопревращению (а именно, квантовый выход), как правило, гораздо меньше 1 (обычно < 0,1 и иногда <0,01) [14], [22]. Механистические аспекты реакций фотопревращения на молекулярном уровне выходят за рамки настоящего стандарта (см. [23] для получения дополнительной информации).

4.6.3 Можно показать, что для оптически разбавленного раствора химического вещества в чистой воде (поглощение $A_\lambda < 0,02$ при $\lambda \geq 290$ nm), подвергнутого полихромному солнечному излучению выше длины волны 290 нм, являющейся границей солнечного излучения у поверхности Земли, константа скорости реакции прямого фотолиза (расчетный квантовый выход не зависит от длины волны) определяется уравнениями, приведенными в [12], [14-18] (см. приложение 2, производные выбранных уравнений):

$$k_d = 2,3 \cdot \frac{l}{D_{sys}} \Phi \sum_{290}^{800} \varepsilon_\lambda \cdot I_{0\lambda} \qquad (5)$$

где

k_d - константа скорости реакции прямого фотолиза [сут$^{-1}$ (d^{-1})];

Ф - квантовый выход (не зависящий от длины волны);

ε_λ - молярный десятичный коэффициент поглощения [л моль$^{-1}$ см$^{-1}$ ($Lmol^{-1}cm^{-1}$)] при длине волны λ;

$I_{0\lambda}$ - плотность падающего потока фотонов (количественное выражение) [ммоль см$^{-2}$ сут$^{-1}$ ($mmolcm^{-2}$ d^{-1})] при центрированной длине волны;

1- длина пути светового луча [см (cm)] (длина оптического пути);

D_{sys} - глубина облученной системы [см (cm)], равная отношению объему облученной системы к площади воздействия падающего излучения.

Примечание - Член уравнения1/ D_{sys} сокращается для прямоугольных фотолитических кювет, подвергаемых облучению ксеноновой лампой, для которых $D_{sys} = D_{cell}$. Однако это не может быть действительно для цилиндрических или любых других кювет для фотолиза, подвергаемых воздействию солнечного облучения, где длина светового пути имеет более сложную зависимость от глубины (толщины) облученной кюветы (D_{cell}). Методы для определения длины пути светового луча в цилиндрических ячейках, облучаемыхксеноновой дуговой лампой с фильтрами,приведены в [12], [17]. Длина пути светового луча, определяемая, как функция глубины системы, D_{sys}, подвергаемой солнечному облучению, приведена в [12], [18]. Кроме того, следует

отметить, что если квантовый выход не зависит от длины волны, следует использовать уравнение (5).

4.6.4 Уравнение (5) применяется как для солнечного облучения, так и облучения ксеноновой лампой. Однако следующее уравнение часто используется для определения константы скорости реакции прямого фотолиза для оптически разбавленных растворов испытуемых химических веществ в чистой воде в фотолитических кюветах или в приповерхностных, природных водах, подвергаемых солнечному облучению [2], [12] (см. приложение Б, производные выбранных уравнений):

$$k_{d(solar)} = \Phi \sum_{\lambda=290}^{\lambda=800} \varepsilon_{\lambda} \cdot L_{\lambda}, \quad (6)$$

где $k_{d(solar)}$- константа скорости реакции прямого фотолиза

[сут$^{-1}$ (d^{-1})];

Ф - квантовый выход (не зависящий от длины волны);

ε_{λ}- молярный десятичный коэффициент поглощения

[л моль$^{-1}$ см$^{-1}$ (Lmol^{-1}cm^{-1})] при длине волны λ;

L_{λ} = значение среднесуточной плотности солнечного потока фотонов, в количественном выражении [ммоль см$^{-2}$ сут$^{-1}$ (mmolcm^{-2}d^{-1})] в интервале длин волн $\Delta\lambda$ при центрированной длине волны λ.

4.6.5 Уравнения (1), (5) и (6) показывают, что кинетика реакции прямого фотолиза теоретически описывается уравнением первого порядка только тогда, когда значение плотности потока фотонов остается постоянной величиной в течение длительного времени. Плотность потока фотонов, исходящих от ксеноновой лампы при любой данной длине волны, обычно остается относительно постоянной в течение длительного времени. Это является одним из основных преимуществ использования ксеноновой дуговой лампы с фильтром. В то же время, плотность потока солнечного излучения фотонов при любой данной длине волны меняется циклически в течение двадцатичетырехчасового периода. Тем не менее, данные, полученные на основании исследований, проведенных в условиях естественного солнечного света (в которых константа скорости реакции отражает среднее значение за весь период исследования), как правило, соответствуют константе скорости реакции первого порядка достаточно хорошо. Причина заключается в том, что изменения константы скорости реакции первого порядка во время проведения исследования, являются, как правило, относительно небольшими, и носят несистематический характер. Это особенно актуально для исследований, проводимых в течение от одной до нескольких недель или в течение двух - четырех часов в середине дня, но не может быть действительно для исследования продолжительностью от

четырехчасов до нескольких дней или для тех исследований, которые проводятся в течение 30 дней.

4.7 Сводные данные о предлагаемом многоуровневом исследовании при рассмотрении аспектов прямого фотолиза

4.7.1Уровень 1: Теоретическое рассмотрение

Оценка максимально возможной константы скорости реакции прямого фотолиза для испытуемых химических веществ в приповерхностных водах природных водоемов производится следующим образом: измеряют молярный коэффициент поглощения в диапазоне от 290 до 800 нм, а также используют табличные данные солнечного излучения для летнего времени года и (желательно) для географической широты 40° или 50° при тех же самых длинах волн. Рассчитывают максимально возможную скоростьпрямого фотолиза, предполагая, что квантовый выход в уравнении 6 равен единице, и заменяют молярные коэффициенты поглощения и табличные значения плотности солнечного потока фотонов, L_λ в уравнении (6) [2], [12]. Определяют соответствующее время полупревращения испытуемых химических веществ. Если период полупревращения> 30 суток, дальнейшее осуществление прямого фотолиза не производится. Если период полупревращения составляет ≤30 суток, следует перейти ко 2 уровню (экспериментальное исследование).

4.7.2 Уровень 2 — Экспериментальное исследование

4.7.2.1 Определение константы скорости реакции прямогофотолиза

Определяют скорость снижения концентрации, а также соответствующую константу скорости реакции прямого фотолиза испытуемых химических веществ в водном буферном растворе, подвергаемых облучению ксеноновой дуговой лампой с фильтрами (рекомендуется) или солнечным светом. Используя эти данные, оценивают период полупревращения химических веществ в результате облучения солнечным светом в летний период приповерхностных вод природного водоема. Если период полупревращения составляет >190 суток, дальнейшее осуществление прямого фотолиза не производится. Если период полупревращения составляет ≤190 суток, следует определить основные продукты превращения (трансформации). Опциональной задачей является дополнительное определение квантового выхода.

4.7.2.2 Идентификация основных продуктов превращения

Определяют скорость образования и, по возможности, снижения концентрации продуктов фотопревращения испытуемых химических веществ в водном буферном растворе, подвергаемых облучению ксеноновой дуговой лампой с фильтрами (рекомендуется) или солнечным светом. Далее выделяют и идентифицируют основные продукты превращения. Согласно настоящему стандарту, основными

продуктами превращения считают 10% от количества примененных тестируемых химических веществ в отдельных образцах в любое время отбора проб.

4.7.2.3 Определение квантового выхода и его использование для расчета констант скорости реакции прямого фотолиза (опционально)

Определяют квантовый выход реакции прямого фотолиза испытуемых химических веществ в водном буферном растворе, используя монохроматическое излучение [12], полихроматическое искусственное излучение [8] или солнечный свет [2]. Константа скорости реакции первого порядка прямого фотопревращения и, следовательно, время жизни испытуемых химических веществ в воде, могут быть рассчитаны из величины квантового выхода [18], [24]. Поэтому, как только квантовый выход будет определен, рассчитывают скорости прямого фотолиза и период полупревращения испытуемых химических веществ для любых типов поверхностных вод природных водоемов, характеризуемых глубиной водоема и ослаблением света, временем года и географической широтой.

Примечание - Для обработки данных исследования прямого фотолиза рекомендуется использовать такие компьютерные программы, как GCSOLAR [18] или ABIWAS[19], [20]. Версию программы GCSOLAR можно получить в «CenterforExposureAssessmentModeling (CEAM)»; Интернет-источник http://gost.e-ecolog.ru.

Версию программы ABIWAS можно получить в Институте Фраунгофера по молекулярной биологии и прикладной экологии (TheFraunhoferInstituteforMolecularBiologyandAppliedEcology, 57377 Schmallenberg, Germany).

5 Применение настоящего стандарта для проведения испытаний

5.1 Настоящий стандарт применяется к химическим веществам, для которых разработаны и, если это необходимо, валидированы аналитические методы, характеризующиеся достаточной точностью и прецизионностью. Если необходимы данные о продуктах превращения, для них также должны быть доступны/разработаны адекватные аналитические методы.

5.2 Если неионные испытуемые химические вещества в какой-то степени подвержены гидролизу, испытания могут считаться проведенными надлежащим образом до тех пор, пока для расчета скорости гидролиза используется в качестве контроля темновая фаза исследования [2], [4], [5]. Испытания фотолиза должны проводиться при значениях pH, при которых скорость гидролиза химических веществ сведена к минимуму [5], [25]. Константа скорости реакции, определяемая с использованием контрольной темновой фазы, должна быть идентична константе скорости гидролиза и может быть вычтена из общего значения константы скорости реакции, определенной для

облученных растворов с целью получения константы скорости реакции прямого фотолиза. Однако, в некоторых случаях, испытуемые химические вещества могут подвергаться быстрому гидролизу (т. е. период полупревращения в процессе гидролиза составляет <1 суток) в условиях экологически подходящего диапазона значений pH от 4 до 9 при 20^0C-25^0C [26]. В таких случаях, изучение фотолиза должно проводиться с рассмотрением основных продуктов гидролиза (≥10% от количества примененных испытуемых химических веществ). Для неионных испытуемых химических веществ, растворимых в воде, но которые не гидролизуются в воде, фотолиз может проводиться в чистой воде, чтобы избежать возможного влияния буферных веществ.

5.3 Испытание не применяется в отношении высоко летучих соединений, таких как фумиганты и некоторые органические растворители. Тем не менее, в некоторых случаях, когда, согласно закону Генри, постоянная (константа равновесия перехода вещества из раствора в газ) для испытуемых химических веществ и / или ожидаемых продуктов превращения может указывать на возможность довольно значительной скорости их испарения из воды, исследование все же может считаться выполняемым надлежащим образом при условии, что будут предприняты защитные меры.Такие защитные меры включают использование минимального свободного пространства (head-space) над поверхностью жидкости (воды),

равного размеру изолирующей прокладки в кюветах, используемых для проведения фотолиза, чтобы минимизировать потери или захват летучих веществ во время исследования [2], [4]. Захват летучих веществ будет затруднен, если отбор проб осуществляется с применением защитных мер преимущественно из большого числа мелких фотолитических кювет, а не при использовании аликвотного отбора проб из меньшего числа более крупных сосудов для проведения испытаний. Для выполнения отбора проб в этом случае рекомендуется использовать соответствующее оборудование, подобное экспериментальной установке, представленной Рузо (Ruzo, [27]).

5.4 Испытуемые химические вещества, в том числе те, в которые введены радиоактивные изотопы, могут быть использованы для измерения скорости фотопревращения. Меченые изотопами материалы необходимы для изучения путей фотопревращения и установления баланса массы. Кроме рекомендуемого изотопа ^{14}C могут использоваться и другие изотопы, например, ^{13}C, ^{15}N, ^{32}P. По мере возможности, атомы-метки должны быть введены в наиболее стабильную часть (части) молекулы. Химическая и радиохимическая чистота испытуемых химических веществ должна быть не менее 95%.

Примечание - Например, если испытуемое циклическое химическое вещество содержит одно кольцо, требуется введение меченого изотопа в это

кольцо; если испытуемое химическое вещество содержит два кольца или более, могут понадобиться отдельные исследования для оценки судьбы каждого кольца и получения соответствующей информации об образовании продуктов фотопревращения.

5.5 Перед выполнением любых исследований фотопревращения химических веществ, необходимо получить следующую информацию о химических веществах:

a) Растворимость в воде [OECDGuideline 105];

(b) Растворимость в органических растворителях;

(c) Парциальное давление газа [OECDGuideline 104];

(d) Постоянная Генри(закон Генри);

(e) Абиотический гидролиз как функция pH [OECDGuideline 111];

(f) Коэффициент распределения в системе н-октанол/вода [OECDGuidelines 107 and 117];

(g) pKa (константа диссоциации) ионизируемых веществ [OECDGuideline 112]

Примечание - Постоянная (константа) Генри рассчитывается из данных по растворимости газов в воде и парциального давления газов. Измеряемые константы Генри для некоторых химических веществ могут быть также найдены в ссылках: gost.e-ecolog.ru.

Температура, при которой определяют физико-химические свойства, перечисленные выше, обычно должна составлять 25^0C, отклонения от этой температуры должны быть указаны.

5.6 Коэффициент распределения в системе н-октанол/вода и

сведения о растворимости в воде предоставляют информацию о возможности испытуемых химических веществ взаимодействовать со стеклянной посудой и реакционными сосудами. Тем не менее, должна быть известна любая дополнительная информация о потенциальной возможности адсорбции посудой испытуемых химических веществ, чтобы гарантировать, что такие характеристики принимаются во внимание при подготовке посуды и реакционных сосудов для проведения исследования.

5.7 Должны быть известны соответствующий аналитический метод, точность, прецизионность и чувствительность для количественного определения и идентификации испытуемых химических веществ и продуктов фотопревращения; а также предел аналитического определения для испытуемых химических веществ и продуктов их фотопревращения(см. пункт 7.2.2).

6 Стандартные вещества

Стандартные вещества должны использоваться для характеристики и/или идентификации продуктов фотопревращения спектроскопическими и хроматографическими методами.

7Критерии качества

7.1 Извлечение

Экстракция и анализ, по крайней мере, дублирующих проб сразу после добавления испытуемых химических веществ дает

первоначальное представление о повторяемости аналитических методов и первоначальной степени извлечения испытуемых химических веществ. Извлечение на более поздних стадиях экспериментов дает информацию о соответствующем балансе массы, полученную с использованием изотопно-меченых материалов. Степень извлечения должна лежать в диапазоне от 90% до 110% для изотопно-меченых химических веществ и от 70% до 120% для немеченых химических веществ.

7.2 Повторяемость и чувствительность аналитического метода

7.2.1Повторяемость аналитического метода для количественного определения испытуемых химических веществ и продуктов фотопревращения (за исключением эффективности первоначальной экстракции) может быть проверена при проведении дублирующего анализа одного и того же экстракта, инкубированного достаточно долго для образования продукта фотопревращения.

7.2.2 Предел определения испытуемых химических веществ и продуктов фотопревращения (LOD) с использованием конкретного аналитического метода должен быть, по меньшей мере, равен 10^{-7} моль $л^{-1}$ в воде (для испытуемых химических веществ) или 1% от применяемой дозы, какой бы малой она ни была.

7.3 Точность данных о превращении

Регрессионный анализ концентрации испытуемых химических веществ в зависимости от времени дает соответствующую информацию о достоверности кривой фотопревращения и позволяет рассчитать доверительные границы периодов полупревращения (в случае кинетики первого порядка) или значений DT50 и, при необходимости, DT90.

8 Материалы для проведения испытания

8.1 Сосуды для проведения испытаний

8.1.1 Для проведения фотолиза химических веществ с поддающимся оценке поглощением при длине волны ниже 340 нм рекомендуются кварцевые трубки (кюветы). Химические вещества, которые поглощают при длине волн выше 340 нм, могут изучаться в боросиликатных трубках [2].

8.1.2 Вся стеклянная посуда и реакционные сосуды/кюветы для фотолиза, используемые в исследованиях фотолиза, должны быть стерилизованы в автоклаве [2], [3], [4], [12] или с использованием любого другого подходящего нехимического метода [2]. Химическая стерилизация не рекомендуется, так как остатки химических реактивов могут поглощать в области 290-800 нм и/или служить фотосенсибилизаторами.

8.2 Применение испытуемых химических веществ

8.2.1 Испытуемые химические вещества должны быть непосредственно растворены в водной среде в концентрации, которая не должна превышать половину от установленного значения его растворимости. При подготовке анализируемого раствора испытуемых химических веществ с низкой растворимостью в воде могут быть использованы дополнительные вещества, улучшающие растворимость. Однако количество этих дополнительных веществ должно быть как можно меньше и, по возможности, не превышать 1% (по объему) анализируемого раствора [25]. Выбранное дополнительное веществ не должно вступать в реакцию сольволиза с тестируемым химическим веществом, не должно поглощать в диапазоне 290-800 нм, и не должно быть фотосенсибилизатором. Обсуждение вопросов, относящихся к фотосенсибилизаторам, сопровождающееся многочисленными примерами, можно найти в [23]. Ацетон является примером растворителя, который является фотосенсибилизатором, и поэтому не должен использоваться в данном случае. Обычно в качестве вещества, улучшающего растворимость испытуемого вещества, рекомендуется ацетонитрил.

8.2.2 Начальная концентрация испытуемого химического вещества для определения квантового выхода и исследования прямого фотолиза должна быть такой, чтобы коэффициент поглощения при

любой длине волны выше 290 нм (включая длину волны максимального поглощения) составлял менее 0,02. Такие оптически разбавленные растворы, также известные как «оптически тонкие» растворы, как правило, имеют концентрацию $<10^{-4}$ моль $л^{-1}$. Тем не менее, начальная концентрация тестируемого химического вещества должна быть, по крайней мере, в 10 раз больше, чем предел количественного определения в рамках конкретного аналитического метода.

8.2.3 Поскольку кислород может повлиять на скорости и даже пути реакций фоторазложения, испытуемые растворы должны быть в начале исследования насыщены воздухом [4]. Буферный раствор, который был автоклавирован, должен быть подвержен аэрации в течение достаточного времени, прежде чем поместить его в сосуды. Не рекомендуется автоклавировать небольшие количества буферного раствора в отдельных сосудах, потому что продувка воздухом может изменить объем.

8.3 Средства для проведения испытаний по изучению прямого фотолиза

8.3.1 Руководство по приготовлению среды для изучения прямого фотолиза приведено в приложении В.

8.3.2 Используемые в качестве средств исследования прямого фотолиза водные буферные растворы соответствующего pH должны быть стерилизованы (методы стерилизации описаны в пункте 8.1.2). Вода должна быть квалификации «чистая вода». Буферные растворы должны быть идентичны или сопоставимы с теми, которые используются при исследованиях гидролиза [26] и не должны поглощать в диапазоне 290-800 нм или быть фотосенсибилизаторами. Кроме того, буферные растворы не должны негативно сказываться на растворимости тестируемого химическоговещества.

8.3.3 Испытания неионизируемых испытуемых химических веществ должны проводиться при значениях pH, при которых испытуемые химические вещества являются гидролитически стабильными в диапазоне pH от 4 до 9.

8.3.4 Если испытуемое химическое вещество заметно ионизируется в пределах диапазона значений pH от 4 до 9, исследование должно проводиться с использованием одного или нескольких буферных растворов pH 4; 7 и/или 9. Выбор значения pH, при котором должно проводиться исследование, осуществляется в зависимости от электронных спектров поглощения при каждом значении pH. Если молярный коэффициент поглощения тестируемого вещества при $\lambda \geq 290$ нм ниже значения 10 л моль $^{-1}$ см $^{-1}$, проводить

исследование при конкретном значении pH раствора не нужно. Для уточнения деталей следует обратиться к пункту 9.5.1.3 «Уровня 1».

8.4 Источники света

8.4.1Плотность потока фотонов, излучаемых источником света определяют с помощью химического актинометра (реже — спектрального радиометра). Актинометр является химической системой для определения интегрального числа фотонов, поглощенного за конкретный промежуток времени определенным приемным устройством (площадкой) химического реактора (см. раздел 3 настоящего стандарта). Разные типы актинометров приведены в таблице 4.2 (приложение Г). Экспериментальные характеристики (использование, приготовление растворов) большинства используемых актинометров рассмотрены в [28].

8.4.2 В качестве рекомендуемого источника света при проведении исследования прямого фотолиза должна использоваться ксеноновая дуговая лампа с фильтрами, с возможностью симуляции естественного (природного) солнечного света в диапазоне 290-800 нм, или солнечный свет [29]. Плотность потока фотонов, излучаемых ксеноновой лампой в зависимости от длины волны, должна определяться, по крайней мере, в начале и конце исследования с использованием одного или нескольких актинометров или спектральных радиометров. Если используется солнечный свет,

среднее значение плотности солнечного фотонного излучения (L_λ) в зависимости от длины волны должно определяться для сезона и географической широты, наиболее близкой к той, при которой проводили эксперимент, используя таблицы плотности солнечного излучения, и спектральный радиометр. При описании эксперимента с солнечным светом должно быть указано наличие облачности.

8.4.3 Если используется ксеноновая лампа, плотность фотонного излучения, падающего на испытуемые сосуды, должно быть достаточной для того, чтобы привести к существенному снижению концентрации испытуемого химического вещества в течение нескольких дней экспериментального периода. Константа скорости реакции превращения и соответствующего периода полупревращения испытуемых химических веществ, полученная с использованием ксеноновой лампы, может быть равнозначна константе, полученной с использованием солнечного фотонного излучения из-за линейной зависимости между скоростью преобразования и фотонного излучения (см. уравнение 12).

8.4.4 Если используется ксеноновая лампа (см. приложение Д) и осуществляется защищенный отбор проб из нескольких испытуемых сосудов, должны использоваться соответствующие экспериментальные устройства, чтобы гарантировать, что все испытуемые сосуды подверглись одинаковому фотонному излучению. Существующие

ксеноновые устройства для проведения фотолиза с конфигурацией проекции или «рабочей плоскости» производят равномерное облучение [30], [31]. Обычно в фотохимическом реакторе используется конфигурация «карусель» [12], [31], [32] (см. приложение Д). Кроме того, «карусель» часто используется в качестве второй экспериментальной установки - так называемой «оптической скамьи», обсуждаемой в приложении Д. Другой пример экспериментальной установки приведен в [24]; пример экспериментальной установки для улавливания летучих компонентов приведен в [27].

8.5 Другое фотолитическое оборудование и реактивы

8.5.1 Фотолитический прибор включает в себя:

8.5.1.1 Оптические ячейки (кюветы) из соответствующего материала (обычно кварца) и длиной оптического пути для измерения УФ-видимого спектра.

8.5.1.2 Соответствующие оптические фильтры для отсечения излучения ниже 290 нм и выше 800 нм.

8.5.1.3 Если при определении квантового выхода используется монохроматическое излучение, для выделения желательной длины волны должна использоваться соответствующая система фильтров [12], [29]. Монохроматического излучения при желаемой длине волны можно достигнуть с помощью монохроматора в сочетании с подходящим источником полихроматического света, таким как ртутная

или ксеноновая дуговая лампы. Пример приемлемой оптической скамьи приведен в приложении Д. Фильтры для выделения длин волн 313 нм и 366 нм при использовании ртутной дуговой лампы приведеныв [12].

8.5.1.4 Специально спроектированные реакционные кюветы/ фотолитические кюветы для помещения испытуемых растворов (для облучения и темнового контроля) и химические актинометры, если это необходимо. Рекомендуемый материал - кварц.

8.5.1.5 Соответствующее оборудование, спроектированное для размещения источника света, фильтров, образцов, держателей, реакционных сосудов/актинометров, а также фотохимического реактора «карусельного» типа. Несколько соответствующих проектов приведены в приложении Д.

8.5.1.6 Фотометр или спектральный радиометр для измерения фотонного излучения в зависимости от длины волны.

8.5.2 Фотолитические реактивы включают:

8.5.2.1 Все испытуемые вещества и вода, используемые при изучении прямого фотолиза, должны иметь квалификацию особой чистоты (о.с.ч.) и быть свободными от любых поглощающих и фотосенсибилизирующих химических соединений. Например, в [2] рекомендуется использование воды для реакции в соответствии со стандартом ASTMTypeIIA (AmericanSocietyforTestingandMaterials,

Американское общество по испытаниям и материалам), описанным в ASTMD1193-99 «Стандартная спецификация для воды для реактивов» (см. приложение В: Средства для проведения испытаний). Квалификация воды» «Milli-Q» является одним из примеров воды с квалификацией особой чистоты. В настоящем стандарте воду, используемую при приготовлении маточных, тестируемых и буферных растворов, относят к квалификации «чистая вода».

8.5.2.2 В качестве актинометра используют соответствующие химические реактивы.

8.5.2.3 Должны использоваться соответствующие водные буферные растворы, такие как фосфатные с pH 7, ацетатные с pH 4 и боратные с pH 9, которые также используют при исследовании гидролиза. Фосфатные буферные растворы, как правило, рекомендуются для исследования прямого фотолиза [2], [12], но они охватывают только диапазон значений pH от 5 до 8. Следует быть осторожными при использовании фосфатных буферов, поскольку они могут способствовать проявлению каталитических эффектов.

8.6 Аналитическое оборудование и химические реактивы

8.6.1В дополнение к стандартному лабораторному оборудованию требуется следующее оборудование:

8.6.1.1 Спектрофотометр для сбора спектральных данных в УФ-видимом диапазоне длин волн. Например, однолучевой

спектрофотометрический прибор с диодной матрицей, который обладает высокой чувствительностью и позволяет быстрый сбор цифровых спектральных данных для определения значений поглощения.

8.6.1.2 Соответствующие аналитические приборы для измерения концентрации испытуемых химических веществ в образцах, подвергаемых облучению и темновому контролю, например, высокоэффективный жидкостный хроматограф (HPLC), газожидкостный хроматограф (GLC), высокоэффективный тонкослойный хроматограф (TLC) и другие.

8.6.1.3 Соответствующие приборы для идентификации химических веществ, такие как масс-спектрометры (MS), жидкостные и газовые хроматографы с масс-спектрометрическим детектором (HPLC/MS, GC/MS, LC/MS), ИК-Фурье спектрометры (FTIR), ЯМР-спектрометры (NMR) и др.

8.6.1.4 Если используются испытуемые химические вещества с радиоактивной меткой, должны применяться жидкостные сцинтилляционные счетчики и радиохроматографические приборы.

8.6.1.5 Соответствующая аппаратура для экстракции.

8.6.1.6 Оборудование для стерилизации реакционных сосудов и другой стеклянной посуды, используемой для приготовления маточных и тестируемых растворов.

8.6.2 Химические реактивы:

8.6.2.1 Химические вещества квалификации «реактивная чистота» (хч, осч) и растворы, не содержащие фотосенсибилизаторов.

8.6.2.2 Сцинтиляционная жидкость (для химических веществ с радиоактивной меткой).

9Методология испытаний

9.1 Условия проведения испытаний

9.1.1 Температура для проведения фотолиза может варьировать в пределах 10°C, но при этом должна находиться в диапазоне 23-27 ^{O}C (25 ± 2^{O}C), и постоянно контролироваться.

9.1.2 Изменение значений pH буферных растворов не должно превышать 0,2. Значение pH должно контролироваться в ходе исследования, если это возможно.

9.1.3 Растворы для темнового контроля должны использоваться для определения квантового выхода и исследований прямого фотолиза, и должны храниться при той же температуре, что и облученные образцы.

9.2 Продолжительность исследования, отбор проб, и повторные испытания

9.2.1 Дневной солнечный свет в рамках настоящего стандарта определяется как двендацатичасовой период света в сутки, период темноты также составляет двендацатичасовойпериод в сутки.

9.2.2 Продолжительность исследования должна быть достаточной для определения DT75 испытуемого вещества (два периода полупревращения, если снижение испытуемого вещества соответствует реакции первого порядка), и (если применимо) для образования и снижения основных продуктов превращения, пока они не достигнут <25% максимальной концентрации. Тем не менее, максимальная продолжительность исследования не должна превышать 30 суток облучения солнечным светом в течение соответствующего сезона, и проводиться в соответствующих географических широтах.

9.2.3 На основании уравнения (7), относящегося к поглощению фотонов испытуемыми химическими веществами, максимальная продолжительность исследования прямого фотолиза (с использованием непрерывного облучения ксеноновой лампой), которая эквивалентна 30 суткам солнечного облучения, должна быть лишь несколько дней, что и представлено уравнением (см. Приложение 2, производные выбранных уравнений):

$$\text{max. direct photolysis duration (d)} = \frac{30}{2{,}3}\,\frac{D_{cell}}{l_{xenon}}\,\frac{\sum_{290}^{800}\varepsilon_{\lambda}L_{\lambda}}{\sum_{290}^{800}\varepsilon_{\lambda}I_{0\lambda}}, \qquad (7)$$

гдеmax. directphotolysisduration (d) - макс. продолжительность прямого фотолиза (сут);

30 - 30 суток солнечного облучения;

D_{cell} - толщина облучаемой кюветы, см, равная отношению объема облучаемой кюветы к площади падения излучения;

l_{xenon} - длина оптического пути в кювете, подвергаемой облучению ксеноновой лампой, см;

ε_λ - молярный десятичный коэффициент поглощения при длине волны λ,л моль$^{-1}$ см$^{-1}$;

$I_{0\lambda}$ — плотность потока фотонного излучения, в количественном выражении, при центрированной длине волны λ с интервалом 1 нм,ммоль см$^{-2}$ сут$^{-1}$,

L_λ — среднесуточное значение плотности солнечного фотонного излучения, в количественном выражении, при центрированной длине волны λ в интервале длин волн $\Delta\lambda$,ммоль см$^{-2}$ сут$^{-1}$.

Примечание - Для прямоугольной кюветы член уравнения D_{cell}/l_{xenon} сокращается, потому что $l_{xenon} = D_{cell}$. Однако это неверно для цилиндрических кювет [12].

9.2.4 Хотя из уравнения (7) следует, что при проведении конкретного эксперимента существует возможность выбора фотонного излучения, исходящего от ксеноновой лампы с фильтром, практические соображения несколько ограничивают диапазон используемого излучения. Как правило, рекомендуется регулировать фотонное излучение, исходящее от ксеноновой лампы, таким образом, чтобы оно было сопоставимо с солнечным излучением (в полдень для

непродолжительных исследований или, в среднем, в течение 24 часов дляисследований от нескольких дней до нескольких недель). Причина заключается в том, что интенсивность излучения в эксперименте должна инициировать фотолитические процессы, которые имели бы место при облучении естественным солнечным светом, а не вызывать дополнительные фотолитические процессы. Кроме того, если исходные вещества подвержены гидролизу при экспериментальном значении pH, а продукты гидролиза также поддаются прямому фотолизу, должно быть предоставлено время для их образования.

9.2.5 Чтобы определить необходимое число проб и сроки их отбора, могут быть выполнены предварительные исследования для определения параметров испытания. Для проведения линейного и нелинейного регрессионного анализа данных о тестируемых химических веществах, относящихся к завершающему или верхнему уровню испытаний, минимальное число полученных проб должно составлять пять или семь, соответственно. Наибольшее число проб отбирается, как правило, в течение первой части исследования, когда, как правило, отношение серии концентраций ко времени для испытуемых химических веществ является наибольшим. Для более точного определения скоростей образования и снижения основных продуктов преобразования число отобранных проб, как правило, должно быть больше, и распределено на всем

протяженииисследования. Число отбора проб может быть меньше при определении параметров исследования или для нижнего уровня испытаний.

9.2.6 Может использоваться аликвотная выборка или выборка с применением защитных мер. Выборка целых кювет для фотолиза с применением защитных мер (sacrificialsampling) часто предпочтительнее, чем отбор аликвоты тестируемых растворов для каждого времени выборки. Причина в том, что выборка с применением защитных мер помогает поддерживать асептические условия и позволяет определить баланс масс для каждого времени выборки. Использование выборки с применением защитных мер, как правило, необходимо в тех случаях, когда необходимо определить баланс масс, а также когда испытуемые химические веществ и/или их продукты преобразования являются летучими и/или в значительной степени поглощаются фотолитическими кюветами [5]. Дальнейшее описание отбора проб в настоящем стандарте будет в большей степени связано с отбором проб с применением защитных мер, но отбор аликвот проб из больших облученных реакционных сосудов, или сосудов, предназначенных для темнового контроля, может считаться приемлемым до тех пор, пока полученный баланс масс является адекватным и надлежащим образом поддерживаются асептические условия отбора.

9.2.7 Для того, чтобы определить вариабельность и уменьшить неопределенность при определении кинетических параметров, рекомендуется повторение экспериментов с облучением образцов и темновым контролем не менее двух раз. Однако неопределенность при определении кинетических параметров может быть уменьшена путем увеличения числа интервалов при отборе проб в каждом эксперименте, особенно когда определяют скорость реакций образования и распада основных продуктов превращения. В таких случаях может быть достаточно минимального числа повторных определений кинетических параметров. Учитывая обычно существующие ограниченные ресурсы, при разработке проекта исследования должны быть взвешены все плюсы и минусы подхода, связанного с повторением экспериментов, и подхода связанного с увеличением числа отбора проб в ходе эксперимента.

9.3Расчеты

Проведение расчетов на основании уравнений кинетики скорости образования и распада основных фотопродуктов являются необязательными. Необходимые расчеты с использованием уравнений нелинейной регрессии могут быть легко выполнены с использованием существующих таблиц и/или статистических программ.

9.4Определение плотности потока фотонов, излучаемого ксеноновой дуговой лампой с фильтрами

9.4.1Плотность потока фотонов при данном интервале длин волн, излучаемых ксеноновой дуговой лампой с фильтрами, может быть определена с использованием актинометров с низкой и/ или высокой оптической плотностью или, предпочтительно, в сочетании со спектральным радиометром [33]. Преимуществом использования спектрального радиометра для определения плотности потока фотонов при данном интервале длин волн является то, что, в отличие от актинометра, он не требует замены. Однако радиометры являются дорогостоящими и не всегда легко доступными приборами. Кроме того, даже если обычно спектральный радиометр используется для определения плотности потока фотонов, его следует периодически калибровать с использованием результатов определения этой характеристики, полученных с помощью актинометра. Калибровка необходима, поскольку существует различие между поверхностью экспозиции спектрального радиометра и таковой для фотолитических кювет или трубок, помещенных в актинометры [33].

9.4.2 При определении константы скорости прямого фотолиза первого порядка актинометра с низкой оптической плотностью с известным квантовым выходом в чистой воде в фотолитической кювете, облученной монохроматическом излучением, плотность падающих фотонов при длине волны излучения может быть определена из следующего уравнения [33]:

$$I_{o\lambda\,(xenon)} = \frac{1}{2{,}3}\frac{D_{cell}}{l_{xenon}}\frac{k_{d\lambda(act)}}{\Phi_{act}\,\varepsilon_{\lambda(act)}}, \quad (8)$$

где $I_{0\lambda}$ - плотность фотонного излучения, в количественном выражении, при центрированной длине волны λ с интервалом 1 нм, ммоль $см^{-2}$ $сут^{-1}$,

$k_{d\lambda(act)}$ - константа скорости реакции прямого фотолиза первого порядка, $сут^{-1}$, полученная с применением актинометра, подвергнутого монохроматическому излучению при длине волны *λ;*

Φ_{act} — квантовый выход актинометра;

$\varepsilon_{\lambda(act)}$— молярный десятичный коэффициент поглощения актинометра при длине волны *λ*, л $моль^{-1}$ $см^{-1}$;

D_{cell} - толщина облучаемой кюветы, равная отношению объема облучаемой кюветы к площади падения излучения, см;

l_{xenon} - длина оптического пути в кювете, подвергаемой монохроматическому облучению, см.

9.4.3 Уравнение (8) дает возможность определить плотность потока фотонов только при одной длине волны, но оно может быть использовано для определения констант скорости прямого фотолиза под воздействием монохроматического излучения с применением одного или нескольких актинометров с низкой оптической плотностью. Определение плотности потока фотонов при нескольких различных

длинах волн в пределах выбранного диапазона длин волн, достаточно проводить с использованием ксеноновой лампы, так как плотность потока фотонов зависит от длины волны. Поскольку плотность потока фотонов, излучаемого ксеноновой лампой с фильтрами, однородная, можно легко осуществить интерполяцию на основании известной плотности фотонного потока при различных длинах волн [33].

9.4.4 При определении константы скорости реакции прямого фотолиза нулевого порядка под воздействием полихроматического излучения с использованием известного квантового выхода актинометра с высокой оптической плотностью в чистой воде с фотолитической кюветой, облучаемой ксеноновой лампой, сумма значений плотности падающего потока фотонов в диапазоне спектра поглощения актинометра выше 290 нм может быть определена на основании следующего уравнения [33]:

$$\sum_{\lambda=initial}^{\lambda=final} I_{0\lambda(xenon)} = \frac{D_{cell}}{\Phi_{act}} k_{d\lambda(act)(zero\ order)}, \quad (9)$$

где $\lambda_{initial}$–начальнаядлинаволны поглощенияактинометра (при ≥ 290 нм);

λ_{final} - конечная длинаволны поглощения актинометра (при ≤ 800 нм);

$I_{0\lambda}$ — плотность потока фотонного излучения, в количественном

выражении, при центрированной длине волны λ с интервалом 1 нм,ммоль $см^{-2}$ $сут^{-1}$;

D_{cell} - толщина облучаемой кюветы, равная отношению объема облучаемой кюветы к площади падения излучения, см;

$Ф_{act}$ — квантовый выход актинометра;

$k_{d\lambda(act)(zeroorder)}$ - константа скорости реакции прямого фотолиза первого порядка, полученная с применением актинометра, подвергнутого монохроматическому излучению при длине волны λ,моль $л^{-1}$ $сут^{-1}$.

9.4.5 При использовании более одного актинометра с высокой плотностью с полосами поглощения при разных длинах волн, может быть определена сумма значений плотности потоков фотонов в пределах избранного диапазона, включая диапазон от 290 до 800 нм. Подробности проведения экспериментов для определения плотности потока фотонов с использованием ксеноновых ламп, а также процедуры для их калибровки, приведены в ссылках [19], [33], [34], [35].

9.5Проведение исследований прямого фотолиза

9.5.1 Уровень 1 — Теоретическое рассмотрение

9.5.1.1 УФ-видимые спектры поглощения испытуемого химического вещества, которое не ионизируются в значительной степени в диапазоне значений pH от 4 до 9, должны измеряться также в пределах pH 4 - 9, поскольку в этом случае скорость гидролиза,

если таковой процесс имеет место, сведена к минимуму. Если данное химическое вещество является устойчивым к абиотическому гидролизу, спектр должен измеряться при pH 7. Значение pH, при котором проводятся исследования прямого фотолиза с использованием неионного тестируемого химического вещества, должно быть таким же, как pH, при котором определяется спектр поглощения. УФ-видимые спектры поглощения испытуемого химического вещества, которое заметно ионизируется в пределах pH от 4 до 9, должны измеряться при pH 4; 7 и 9.

9.5.1.2 Электронные спектры поглощения испытуемого химического вещества должны быть получены в соответствующих растворителях при избранных значениях pH на спектрофотометрах с возможностью регистрации УФ-видимых спектров в диапазоне 290-800 нм. Поскольку полосы поглощения многих химических веществ могут иногда располагаться вблизи края собственного поглощения, образуя так называемый хвост при длинах волн выше 290 нм, то рекомендуется регистрировать спектр поглощения на 30- 40 нм ниже 290 нм.

Примечание - Процедура регистрации, оценки максимумов полос поглощения, ширины полос поглощения и определения молярного десятичного коэффициента поглощения описывается в Руководстве ОЭСР 101 (OECD Guideline 101).

Для получения адекватного спектра поглощения, с целью увеличения растворимости испытуемого химического вещества, иногда может быть необходимо использовать водные растворы метанола, этанола или ацетонитрила. Рекомендуется также проведение регистрации УФ-видимых спектров тестируемых химических веществ в чистых сорастворителях.

9.5.1.3 Если испытуемое химическое вещество поглощает выше 290 нм ($\lambda \geq 290$ nm), а именно выше границы длин волн солнечного излучения у поверхности Земли, с $L_\lambda > 10$ л моль$^{-1}$ см$^{-1}$, рассчитать максимально возможную скорость реакции прямого фотолиза можно при допущении, что квантовый выход равен единице в уравнении (6) [2]:

$$k_{d\,(\max)} = \sum_{\lambda=290}^{\lambda=800} \varepsilon_\lambda L_\lambda, \qquad (10)$$

где $k_{d(max)}$ — максимально возможная константа скорости реакции прямого фотолиза, сут$^{-1}$;

ε_λ- молярный десятичный коэффициент поглощения при длине волны λ,л моль$^{-1}$ см$^{-1}$;

L_λ - среднесуточное значение потока солнечного фотонного излучения при центрированной длине волны λ в интервале длин волн $\Delta\lambda$, в количественном выражении, ммоль см$^{-2}$ сут$^{-1}$.

9.5.1.4При расчете максимально возможной константы скорости реакции фотолиза, среднесуточное значение плотности потока солнечного фотонного излучения L_λ, подставленное в уравнение (10), должно (предпочтительно) соответствовать летнему сезону и 40°-50° географической широты. Значения L_λ могут быть получены из таблиц, приведенныхв ссылках [2], [12], [18]. В качестве альтернативы использования уравнения (10) и таблицы со значениями L_λ, максимальная константа скорости реакции прямого фотолиза может быть рассчитана путем введения молярного десятичного коэффициента поглощения и квантового выхода, равного единице, в такие компьютерные программы, как GCSOLAR [18] или ABIWAS [19], [20].

9.6 Критерии для принятия решения о переходе ко второму уровню исследования

9.6.1 Определяют максимально возможные константы скорости реакции прямого фотолиза испытуемых химических веществ в приповерхностных прозрачных природных водах, подвергнутых среднесуточному солнечному излучению, на основании уравнения (10).

9.6.2 Если расчетный период полупревращения (при максимальной константе скорости реакции прямого фотолиза) более 30 дней, прямой фотолиз считается незначительным процессом. В таком

случае, дальнейшее исследование прямого фотолиза не производится.

9.6.3 Если расчетный период полупревращения (при максимальной константе скорости реакции прямого фотолиза) меньше или равен 30 дням, следует перейти к уровню 2 (экспериментальное исследование).

9.7Уровень 2 – Экспериментальное исследование

9.7.1Если испытуемые химические вещества существенно ионизируются в диапазоне значений pH от 4 до 9, исследования должны проводиться с использованием одного или нескольких водных буферных растворов со значениями pH 4; 7 и/или 9. Однако, если молярный десятичный коэффициент поглощения ε_λ испытуемого химического вещества при $\lambda \geq 290$ нм ниже значения 10 л моль$^{-1}$ см$^{-1}$, проводить исследование при данном значении pH необязательно.

9.7.2 Растворяют испытуемое химическое вещество в стерильном буферном растворе (вода квалификации — чистая вода) и помещают оптически разбавленный раствор в фотолитические сосуды для испытания. Экспонируют, по крайней мере, половину сосудов с испытуемым веществом, в условиях облучения ксеноновой лампой и солнечным светом, и предоставляют одинаковое число испытуемых сосудов для проведения темнового контроля. Для учета потерь летучих испытуемых химических веществ и / или продуктов превращения,

испытуемые сосуды должны быть прикреплены к ловушкам для сбора органических летучих веществ и CO_2.

9.7.3 Для ориентировочного определения константы скорости реакции прямого фотолиза испытуемого вещества определяют концентрации испытуемого химического вещества в пробах, отобранных с определенными интервалами времени из облученных испытуемых сосудов и сосудов для темнового контроля.

9.7.4 При каждом интервале выборки проб, следует использовать для анализа облученную фотолитическую кювету. Число интервалов выборки проб, при которых также используют для анализа образцы темнового контроля, должно зависеть от предварительных сведений о скорости гидролиза испытуемого химического вещества при экспериментальном значении pH. Например, если испытуемое химическое вещество при экспериментальном значении pH подвержено гидролизу с большой скоростью, каждый период отбора кювет темнового контроля для проведения анализа должен соответствовать периоду отбора облученных кювет, и должен сопровождаться применением защитных мер.

9.7.5 Если данные соответствуют кинетике реакции первого порядка, вычисляют константы скорости реакции облученных и «темновых» испытуемых химических веществ, используя модель линейной регрессии на основе логарифмически преобразованных

данных, согласно уравнению (3), или модель нелинейной регрессии для непреобразованных данных, согласно уравнению (2).

9.7.6 Как только константы скорости реакции испытуемого химического вещества будут определены, рассчитывают ориентировочную константу скорости реакции прямого фотолиза, используя следующее уравнение:

$$k_d = k_{irradiated} - k_{dark}, \quad (11)$$

где k_d – среднесуточная константа скорости реакции прямого фотолиза;

$k_{irradiated}$ – константа скорости реакции облученных химических веществ;

k_{dark}–константа скорости реакции «темновых» химических веществ.

9.8Вычисление константы скорости реакции прямого фотолиза в приповерхностных прозрачных водах естественного водоема на основании лабораторных значений

9.8.1 Константу скорости реакции прямого фотолиза испытуемого химического вещества в прозрачных приповерхностных водах природного водоема, экспонированного в условиях среднесуточного солнечного фотонного излучения L_λ вычисляют на основании константы скорости реакции прямого фотолиза в фотолитической кювете, экспонированной в условиях непрерывного фотонного

излучения, исходящего от ксеноновой лампы, используя следующее уравнение (см. приложение Б, производные выбранных уравнений):

$$k_{d(solar)} = \frac{1}{2,3}\frac{D_{cell}}{l}\frac{k_{d(xenon)}\sum_{290}^{800}\varepsilon_\lambda L_\lambda}{\sum_{290}^{800}\varepsilon_\lambda I_{0\lambda(xenon)}}, \quad (12)$$

где$k_{d(solar)}$ - среднесуточная константа скорости реакции прямого фотолиза испытуемого химического вещества, экспонированного в прозрачных приповерхностных водах естественного водоема в условиях среднесуточного солнечного фотонного излучения L_λ,$сут^{-1}$;

$k_{d(xenon)}$ - константа скорости реакции прямого фотолиза испытуемого химического вещества, экспонированного в водном буферном растворе в фотолитических кюветах в условиях постоянного излучения ксеноновой лампы $I_{0\lambda(xenon)}$,$сут^{-1}$;

ε_λ - молярный десятичный коэффициент поглощения испытуемого вещества при длине волны λ,л $моль^{-1}$ $см^{-1}$;

D_{cell} - толщина облучаемой кюветы, равная отношению объема облучаемой кюветы к площади падения излучения,см;

l_{xenon} - длина оптического пути в кювете, подвергаемой облучению ксеноновой лампой, см;

$I_{0\lambda}$ — плотность потока фотонного излучения ксеноновой лампы, в количественном выражении, при центрированной длине волны λ с интервалом 1 нм,ммоль $см^{-2}$ $сут^{-1}$;

L_λ — среднесуточное значение плотности потока солнечного фотонного излучения, количественное выражение, при центрированной длине волны λ с интервалом $\Delta\lambda$для исследований в слабо поглощающих приповерхностных прозрачных водах природных водоемов,ммоль $см^{-2}$ $сут^{-1}$.

9.8.2 Чтобы использовать уравнение (12), плотность потока фотонного излучения ксеноновой лампы, падающего на фотолитические кюветы ($I_{0\lambda}$) должна определяться в зависимости от длины волны использованных актинометров или спектрального радиометра. Значения плотности потока солнечного фотонного излучения в зависимости от длины волны при проведении испытаний в приповерхностных прозрачных водах природных водоемов (L_λ) для различных сезонов и географической широты можно найти в источниках [2], [12].

9.9 Критерии для принятия решения об идентификации основных продуктов превращения и (опционально) об определении квантового выхода

9.9.1 Рассчитывают период полупревращения химического вещества, используя константу скорости реакции прямого фотолиза в приповерхностных прозрачных водах природного водоема, в условиях солнечного облучения.

9.9.2 Если период полупревращения химического вещества >190

суток, реакция прямого фотолиза рассматривается как незначительный процесс. В таком случае, дальнейшее исследование прямого фотолиза не производится.

9.9.3 Если период полупревращения≤ 190 суток, проводится идентификация основных продуктов превращения и (опционально) определение квантового выхода.

9.10 Идентификация основных продуктов превращения

9.10.1 Уровень 2 предусматривает, что испытуемые химические вещества в буферном растворе экспонируют в условиях облучения ксеноновой лампой или солнечного облучения. Определяют, по возможности, скорости образования и распада продуктов превращения. Основные продукты фотопревращения выделяют и идентифицируют. В рамках настоящего стандарта, основным продуктом превращения считается тот, на который приходится 10% от количества примененных веществ с радиоактивной меткой, определенных в качестве среднего значения повторных измерений в ходе проведения исследования.

9.10.2 Если для улавливания испытуемых химических веществ и/или продуктов их превращения используется проточная система, должны приниматься во внимание следующие положения. Воздух должен проходить через микробиологические фильтры, чтобы сохранить образцы стерильными. Влажный воздух должен использоваться после предварительной осушки.

9.10.3 Испытуемые растворы помещают в фотолитические сосуды для проведения испытания. По меньшей мере, половина сосудов с испытуемым веществом должно экспонироваться в условиях облучения ксеноновой лампой или солнечным светом, при этом число облучаемых сосудов должно быть равнозначно числу сосудов, предназначенных для темнового контроля.

9.10.4 Концентрации продуктов превращения в облученных сосудах с испытуемым веществом и сосудах для темного контроля должны определяться через одинаковые интервалы времени отбора образцов.

9.10.5При каждом интервале выборки проб следует использовать для анализа облученную фотолитическую кювету. Число интервалов выборки проб, при которых также используют для анализа образцы темнового контроля, должно зависеть от предварительных сведений о скорости гидролиза испытуемого химического вещества при экспериментальном значении pH.

9.10.6 Для идентификации и количественного определения основных продуктов превращения используют аналитические методы и критерии, указанные в пункте 5.8 настоящего стандарта.

9.10.7 В случаях, когда данные следуют кинетике реакции первого порядка, а исходное химическое вещество быстро трансформируется, для испытуемого химического вещества применяют те же способы,

основанные на кинетике реакции первого порядка, чтобы вычислить константу скорости реакции прямого фотолиза первого порядка и соответствующие периоды полупревращения для основных первичных продуктов превращения, образующихся из исходных веществ, которые все еще характеризуются значительной концентрацией (например, 10% от количества примененного вещества) после того, как исходное вещество разложилось до низкого уровня концентрации.

9.10.8 В тех случаях, когда значительное количество первичных или вторичных продуктов превращения образуется и разлагается в течение одного и того же периода времени, не представляется возможным легко вычислить константы скорости реакции прямого фотолиза и соответствующие периоды полупревращения, как, например, это могло бы быть сделано для исходных веществ. Однако, как вариант, можно попытаться вычислить константы скорости реакции первого порядка образования и снижения концентрации основных продуктов превращения с использованием модели нелинейной регрессии, чтобы зависимость концентрации от времени для серии данных соответствовала различным уравнениям, полученным на основании предполагаемых путей превращения.

9.11 Определение квантового выхода (опционально)

Определяют квантовый выход испытуемого вещества в буферном растворе с использованием монохроматического излучения [12],

полихроматического излучения ксеноновой лампы дугового типа с фильтрами [8] и полихроматического солнечного излучения [2]. Каждый из методов имеет свои достоинства инедостатки при сравнении друг с другом (см. приложение Г).

9. 12 Определение квантового выхода с использованием монохроматического излучения

9.12.1 Растворы испытуемого химического вещества и выбранного актинометра с оптически низкой плотностью помещают в отдельные, но при этом идентичные фотолитические кюветы. Описание актинометров приведено в приложении Д. Не менее 50% фотолитических кювет подвергают монохроматическому облучению при длине волны λ, а равное или меньшее число кювет (в зависимости от гидролитической стабильности испытуемого вещества) используют для темнового контроля. Концентрацию испытуемого вещества в облученных кюветах и кюветах с образцами для темнового контроля определяют через соответствующие интервалы отбора проб, чтобы определить константу скорости реакции прямого фотолиза испытуемого вещества ($k_{d\lambda(chem)}$) и актинометра ($k_{d\lambda(act)}$) под воздействием монохроматического облучения при длине волны излучения λ. При каждом отборе проб используют облученную фотолитическую кювету, предназначенную для анализа. Число интервалов отбора проб, при которых также используют кювету с образцом для темнового контроля, должно зависеть от предварительно

выясненной скорости реакции гидролиза испытуемого химического веществ при экспериментальном значении pH.

9.12.2 Снижение концентрации испытуемых химических веществ или актинометра при низкой оптической плотности должно соответствовать кинетике первого порядка, так что константы скорости реакции могут быть определены с использованием модели линейной регрессии [уравнение (3)] или модели нелинейной регрессии [уравнение (2)] как для облученных монохроматическим светом образцов, так и образцов темнового контроля. Снижение концентрации испытуемых химических веществ или актинометра с высокой оптической плотностью должно соответствовать кинетике нулевого порядка, так что константы скорости реакции могут быть определены с использованием модели линейной регрессии (для облученных и «темновых» образцов) согласно следующему уравнению кинетики нулевого порядка:

$$c = c_0 - k \cdot t, \tag{13}$$

9.12.3 Как только константы скорости реакций в образцах, облученных монохроматическим излучением, и образцах темнового контроля, а также актинометра будут определены, константа скорости реакции прямого фотолиза испытуемого химического вещества ($k_{d\lambda(chem)}$) и актинометра ($k_{d\lambda(act)}$), подвергнутых монохроматическому излучению

при длине волны λ($k_{\lambda\ (irradiated)}$),может быть получена из уравнения:

$$k_{a\lambda(chem\ или\ act)} = k_{\lambda(irradiated)(chem\ или\ act)} - k_{\lambda\ (dark)(chem\ или\ act)}, \quad (14)$$

Примечание — Константа скорости реакции для образца темнового контроля в стерилизованном водном буферном растворе (k_{dark}) должна быть эквивалентна константе скорости гидролиза при значении pH буферного раствора.

9.12.4Определяют коэффициенты молярного десятичного коэффициента поглощения испытуемых химических веществ ($\varepsilon_{\lambda(chem)}$) и актинометра ($\varepsilon_{\lambda(act)}$) (если используется актинометр с низкой оптической плотностью) при длине волны λ монохроматического излучения с использованием закона Ламберта-Бера, допуская, что коэффициент поглощения ε_{λ}>> коэффициента ослабления α_{λ}в среде испытания

$$\varepsilon_{\lambda(chem\ или\ act)} = \frac{A_{\lambda(chem\ или\ act)}}{l \cdot c_{(chem\ или\ act)}}, \quad (15)$$

где$\varepsilon_{\lambda(chemoract)}$ - молярный десятичный коэффициент поглощения испытуемого химического веществами или актинометрапри длине волны λ, л моль$^{-1}$ см$^{-1}$;

$A_{\lambda(chemoract)}$ -поглощение испытуемого химического вещества или актинометра при длине волны λ;

l- длина оптического пути, обычно эквивалентная D_{cell},см;

D_{cell} - толщина облучаемой кюветы, равная отношению объема облучаемой кюветы к площади падения излучения,см;

$c_{(chemoract)}$ - концентрация испытуемого химического вещества или раствора актинометра, моль $л^{-1}$.

9.12.5 Квантовый выход оптически разбавленного испытуемого химического вещества определяют с использованием монохроматического излучения и актинометра с низкой оптической плотностью (низким поглощением) на основании уравнения [12], [29]:

$$\Phi_{chem} = \Phi_{act} \frac{k_{d\lambda(chem)} \varepsilon_{\lambda(act)}}{k_{d\lambda(act)} \varepsilon_{\lambda(chem)}}, \quad (16)$$

гдеΦ_{chem} - квантовый выход испытуемого химического вещества;

Φ_{act}- квантовый выход актинометра;

$k_{d\lambda(chem)}$ - константа скорости реакции прямого фотолиза первого порядка испытуемого химического вещества, подвергнутого монохроматическому излучению при длине волны λ,$сут^{-1}$;

$k_{d\lambda(act)}$ - константа скорости реакции прямого фотолиза первого порядка актинометра, подвергнутого монохроматическому излучению при длине волны λ,$сут^{-1}$;

$\varepsilon_{\lambda(chem)}$ -молярный десятичный коэффициент поглощения испытуемого вещества при длине волны λ,л $моль^{-1}$ $см^{-1}$;

$\varepsilon_{\lambda(act)}$ -молярный десятичный коэффициент поглощения актинометра при длине волны λ, л $моль^{-1}$ $см^{-1}$.

9.12.6 Квантовый выход оптически разбавленного испытуемого

химического вещества определяется с использованием монохроматического излучения и актинометра с высокой оптической плотностью (высоким поглощением) на основании уравнения [12], [29]:

$$\Phi_{chem} = \frac{\Phi_{act}}{2{,}3\ \varepsilon_{\lambda(chem)} D_{cell}} \frac{k_{d\lambda(chem)}}{k_{d\lambda(act)(zero\ order)}}, \qquad (17)$$

где Φ_{chem} - квантовый выход испытуемого химического вещества;

Φ_{act}- квантовый выход актинометра;

$\varepsilon_{\lambda(chem)}$ -молярный десятичный коэффициент поглощения испытуемого вещества при длине волны λ, л моль$^{-1}$ см$^{-1}$;

$k_{d\lambda(chem)}$ - константа скорости реакции прямого фотолиза первого порядка испытуемого химического вещества, одвергнутого монохроматическому излучению при длине волны λ,сут$^{-1}$;

$k_{d\lambda(act)(zeroorder)}$ - константа скорости реакции прямого фотолиза первого порядка актинометра, подвергнутого монохроматическому излучению при длине волны λ, моль л$^{-1}$ сут$^{-1}$;

D_{cell} - толщина облучаемой кюветы, равная отношению объема облучаемой кюветы к площади падения излучения, см.

9.12.7 Квантовый выход испытуемого химического вещества при высокой оптической плотности (высоком поглощении) определяется с использованием монохроматического облучения и актинометра с высокой оптической плотностью (высоким поглощением) на основании уравнения [12], [29]:

$$\Phi_{chem} = \Phi_{act} \frac{k_{d\lambda\,(chem)(zero\ order)}}{k_{d\lambda\,(act)(zero\ order)}}, \quad (18)$$

где Φ_{chem} - квантовый выход испытуемого химического вещества;

Φ_{act}— квантовый выход актинометра;

$k_{d\lambda(chem)\ (zeroorder)}$ - константа скорости реакции прямого фотолиза нулевого порядка испытуемого химического вещества, подвергнутого монохроматическому излучению при длине волны λ,моль $л^{-1}$ $сут^{-1}$;

$k_{d\lambda(act)\ (zeroorder)}$ - константа скорости реакции прямого фотолиза нулевого порядка актинометра, подвергнутого монохроматическому излучению при длине волны λ, моль $л^{-1}$ $сут^{-1}$.

9.12.8Как видно из уравнений (16), (17) и (18), нет необходимости определять плотность потока фотонного излучения, если для определения квантового выхода испытуемого химического вещества используется монохроматическое излучение. Впрочем, соотнести эти результаты с таковыми, полученными в условиях окружающей среды достаточно трудно.

9.13 Определение квантового выхода с использованием полихроматического излучения (лампа или солнечный свет)

9.13.1 Квантовый выход оптически разбавленного испытуемого химического вещества с использованием актинометра с низкой оптической плотностью (низким поглощением) и солнечного света или

ксеноновой лампы с полихроматическим излучением может быть определен из уравнений 19 и 20, соответственно, [2], [6], [12]:

$$\Phi_{chem} = \Phi_{act} \left(\frac{k_{d(chem)}}{k_{d(act)}} \right) \left(\frac{\sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda(act)} \; L_{\lambda}}{\sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda(chem)} \; L_{\lambda}} \right) \quad (19)$$

$$\Phi_{chem} = \Phi_{act} \left(\frac{k_{d(chem)}}{k_{d(act)}} \right) \left(\frac{\sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda(act)} \; I_{0\lambda(xenon)}}{\sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda(chem)} \; I_{0\lambda(xenon)}} \right) , \quad (20)$$

где Φ_{chem} - квантовый выход испытуемого химического вещества;

Φ_{act}- квантовый выход актинометра;

$k_{d\lambda(chem)}$ - константа скорости реакции прямого фотолиза первого порядка испытуемого химического вещества,$сут^{-1}$;

$k_{d(act)}$ - константа скорости реакции прямого фотолиза первого порядка актинометра,$сут^{-1}$;

$\varepsilon_{\lambda(chem)}$ — молярный десятичный коэффициент поглощения испытуемого химического вещества при длине волны λ,

л $моль^{-1}$ $см^{-1}$;

$\varepsilon_{\lambda(act)}$- молярный десятичный коэффициент поглощения актинометра при длине волны λ, л моль$^{-1}$ см$^{-1}$]

$I_{0\lambda(xenon)}$ — плотность потока фотонного излучения ксеноновой лампы в количественном выражении при центрированной длине волны λ с интервалом 1 нм, ммоль см$^{-2}$ сут$^{-1}$;

L_{λ} -среднесуточное значение плотности потока солнечного фотонного излучения в количественном выражении при центрированной длине волны λ с интервалом $\Delta\lambda$, ммоль см$^{-2}$ сут$^{-1}$.

9.13.2Как видно из уравнений (19) и (20), необходимо независимо и точно определить плотность падающего потока фотонов в зависимости от длины волны в данном интервале длин волн, если для определения квантового выхода испытуемого химического вещества используется полихроматическое излучение.

9.13.3 Определение квантового выхода испытуемого химического вещества с использованием полихроматического излучения и актинометра подробно обсуждается в следующих источниках: [2] - использование солнечного излучения, [8] - использование ксеноновой дуговой лампы с фильтрами.

9.14 Использование значения квантового выхода для вычисления константы скорости реакции прямого фотолиза

9.14.1 Константа скорости реакции прямого фотопревращения первого порядка, и, следовательно, время жизни испытуемого

химического вещества в воде, могут быть рассчитаны на основании квантового выхода [18], [24]. Такие компьютерные программы, как GCSOLAR [18] или ABIWAS [19]и [20], могут быть использованы для расчета константы скорости прямого фотолиза в данный момент времени (например, конкретный сезон), при определенной географической широте, в приповерхностных водах или на любой глубине указанного природного водоема и при ослаблении потока света. С помощью программ можно также выводить средние значения константы скорости реакции фотолиза в любой данный момент времени и / или для разных глубин водоема.

9.14.2 Хотя такие программы, как GCSOLAR или ABIWAS легко доступны, часто для расчета константы скорости реакции прямого фотолиза оптически разбавленных растворов испытуемых химических веществ в чистой воде в фотолитических кюветах или в приповерхностных прозрачных природных водах, подвергаемых солнечному излучению,используют уравнение (5) [2], [12].

10 Отчетность о полученных данных и результатах

Порядокпредставления результатов зависит от сложности и цели исследования, то есть, в рамках настоящего стандарта, от количества уровней исследования. При составлении отчетов рекомендуется следовать разъяснениям ИЮПАК [36].

10.1 Уровень 1

10.1.1 Представляют УФ-видимые спектры поглощения испытуемого химического вещества, в виде зависимости молярного десятичного коэффициента поглощения, л моль$^{-1}$ см$^{-1}$, (ось ординат) от длин волн,нм, (ось абсцисс).

10.1.2 Представляют табличные значения плотности потока солнечного фотонного излучения для выбранного сезона и географической широты, чтобы вычислить максимальную константу скорости реакции фотолиза.

10.1.3В отчете указывают информацию о расчетной скорости реакции прямого фотолиза при солнечном облучении в середине летнего сезона приповерхностных прозрачных вод природного водоема, а также соответствующее время полупревращения. Представляют уравнения и расчеты, используемые для их вычисления. Обосновывают выбор сезона и географической широты для определения среднесуточного значения плотности солнечного фотонного облучения (L_λ), используемых в расчетах. Независимо от того, составлен отчет или нет, по результатам расчетов осуществляется переход к уровню 2.

10.2 Уровень 2

10.2.1 Основные данные и результаты

10.2.1.1 Если используется ксеноновая дуговая лампа с фильтрами, представляют график зависимости плотности падающего

потока фотонов,ммоль $см^{-2}с^{-1}$, (ось ординат) относительно длины волны,нм, (ось абсцисс).

10.2.1.2 Если используется солнечное излучение, представляют табличные значения плотности солнечного фотонного потока в зависимости от сезона и географической широты, наиболее близкой к месту проведения исследования. Дополнительно указывают информацию о том, была ли облачность в период проведения исследования.

10.2.1.3 Представляют таблицы и графики, в которых приведены концентрации испытуемого химического вещества в облученных растворах и растворах темнового контроля относительно времени. На графике представляют линии регрессии в соответствии с отложенными значениями данных.

10.2.1.4 Указывают предварительное значение константы скорости реакции прямого фотолиза для облученных образцов химических веществ и образцов темнового контроля, а также соответствующие периоды полупревращения. Представляют уравнения, расчеты и коэффициенты регрессии, используемые для их вычисления, а также значения регрессии n и r^2 и стандартные ошибки коэффициентов регрессии (например, наклон, отрезок).

10.2.1.5 Исходя из предварительного значения константы скорости реакции прямого фотолиза, указывают соответствующие

расчетные значения потерь при прямом фотолизе в течение тридцатисуточного периода экспонирования образцов под воздействием солнечного излучения. Представляют уравнения и расчеты, используемые для их расчета. Обосновывают выбор сезона и географическую широту для определения плотности среднесуточного солнечного фотонного потока (L_λ), используемых в расчетах.

10.2.2 Идентификация основных продуктов превращения

10.2.2.1Представляют таблицы и графики, демонстрирующие концентрации продуктов фототрансформации и количество вещества (или, опционально, массы) при определении баланса для облученных растворов и растворов темнового контроля в зависимости от времени. На графике представляют линии регрессии в соответствии с отложенными значениями данных.

10.2.2.2 Если необходимо, в отчете указывают константы скорости образования и разложения продуктов превращения. Приводят также информацию об идентичности продуктов фотопревращения (≥ 10% от исходного количества примененной дозы). Представляют модель пути превращения, уравнения, расчеты и коэффициенты регрессии, используемые для их расчета, а также значения регрессии n и r^2 и стандартные ошибки коэффициентов регрессии.

10.2.3 Квантовый выход

10.2.3.1 Если используется ксеноновая дуговая лампа с

фильтрами, плотность потока падающего фотонного излучения представляют в виде графика зависимости плотности потока фотонного излучения, ммоль $см^{-2}$ $с^{-1}$, (ось ординат) от длины волны,нм, (ось абсциссы).

10.2.3.2 Если используется солнечный свет, необходимо предоставить табличные значения плотности солнечного фотонного излучения для того сезона и географической широты, которые наиболее близко соответствуют условиям проведения исследования.

10.2.3.3 Для определения квантового выхода испытуемого химического вещества с использованием актинометра, следует предоставить таблицы и графики, демонстрирующие зависимость концентраций испытуемого химического вещества и актинометра в облученных растворах и растворах темнового контроля от времени. Также должны быть представлены линии регрессии в соответствии с экспериментальными точками.

10.2.3.4 Представляют константы скорости прямого фотолиза облученных образцов и образцов темнового контроля испытуемого химического вещества и актинометра. Предоставляют также уравнения, расчеты и коэффициенты регрессии, используемые для расчета со значения регрессии n и r^2 , и стандартные ошибки коэффициентов регрессии (например, наклон, отрезок).

10.2.3.5 Указывают квантовый выход испытуемого химического

вещества, если его проводят или определяют после требования о предоставлении информации о консистенции образца. Предоставляют уравнения и расчеты, используемые для его вычисления.

10.2.3.6 Представляют рассчитанные константы скорости реакции прямого фотолиза для испытуемого вещества в природных водах, которые рассчитывались на основании квантового выхода испытуемого вещества в условиях определенного сезона, географической широты и типа водоема (например, в зависимости от глубины и содержания взвешенных частиц и растворенных органических веществ). Предоставляют или описывают уравнения и расчеты или компьютерные программы (например, GCSOLAR или ABIWAS) и входные данные для их использования при проведении расчетов.

10.2.4 Дополнительные требования к отчетной документации, общая информация

10.2.4.1 Указывают название исследования, авторов, название и адрес лаборатории, выполнявших данное исследование, идентификационный номер отчета лаборатории, дату завершения. В некоторых случаях может быть необходимо указать, кто представляет исследование, их адреса и соответствующие идентификационные номера.

10.2.4.2 Указывают наименование испытуемого химического вещества, химическую номенклатуру, регистрационный номер в

системе CAS. Для представления этой информации может быть использован табличный формат, но лишь опционально.

10.2.4.3 Указывают физические и химические свойства испытуемого химического вещества. Эти свойства могут перечислены в таблице (опционально).

10.2.4.4 Указывают, является испытуемое химическое вещество исходным веществом или одним из продуктов его превращения в результате абиотического гидролиза и/или биотрансформации. Указывают также, относится испытуемое химическое вещество к промышленным продуктам, лекарственным препаратам, пестицидам и т. п.

10.2.4.5 Для испытуемых химических веществ с радиоактивной меткой должны быть указаны меченые элементы и изотопы, позиция нахождения метки, химическая чистота испытуемого вещества, в том числе и с радиоактивной меткой.

10.2.5 Дополнительные требования к отчетной документации, информация о проведенном эксперименте

10.2.5.1 Указывают стандартное лабораторное оборудование и реактивы.

10.2.5.2 Указывают аналитические методы, используемые для идентификации и количественного определения испытуемого химического вещества. В отчет должны быть также включены краткое

описание метода, стандартных образцов, приборов, точность и прецизионность, предел обнаружения и предел количественного определения. Если требуется, указывают результаты независимой валидации лаборатории.

10.2.5.3 Указывают результаты контроля качества исследований, степень извлечения и относительное стандартное отклонение для повторяемых анализов.

10.2.5.4Указывают специфическую экспериментальную информацию, относящуюся к фотолизу (пункт8.2.3).

10.2.5.5Указывают условия, реактивы, реакционные сосуды и другую информацию, относящуюся к уровням исследования. Информация может включать:

- температуру;

- растворитель или буферные растворы, используемые для приготовления основных и испытуемых растворов для прямого фотолиза, включая образцы для темнового контроля;

- сорастворитель и его количество в используемой фракции вещества, если таковой имеется;

- номинальную и фактическую концентрацию испытуемого химического вещества в среде испытания.

10.2.5.6 Абсорбционная спектроскопия:

- описание приборов;

- толщина кювет и материал, из которого они сделаны;

- спектральное разрешение;

- концентрация раствора испытуемого вещества;

- сорастворитель и его количество в используемой фракции вещества, если таковой имеется;

- температура и значение pH.

10.2.5.7 Специальная информация о реакционных сосудах:

-материал (стекло, кварц и т. п.);

- геометрия реакционных сосудов и их положение относительно источника света;

- существенные оптические характеристики материала сосудов (отсечение длин волн, и т. п.);

- иллюстрации и / или фотографии реакционных сосудов и их компоновки также предлагается включить в отчет.

10.2.5.8 Ксеноновая лампа как источник излучения:

- производитель, модель;

- спектры пропускания фильтров и их назначение,

- измеряемые спектры источника света в диапазоне 290-800 нм, по крайней мере, в начале и конце исследования;

- сравнение спектра излучения ксеноновой лампы со спектром излучения естественного солнечного света в условиях, требуемых для конкретного Уровня исследования (в рамках настоящего стандарта).

10.2.5.9 Квантовый выход:

- экспериментальные условия (температура, среда испытания, концентрация испытуемого вещества в среде испытания);

- описание реакционных сосудов (диаграммы и/или фотографии);

- указывают, использовался ли источник монохроматического или полихроматического излучения;

- указывают длину волны монохроматического излучения и ширину полосы поглощения;

- указывают фотометрические методы, если таковые имеются;

- указывают, какой химический актинометр был использован (критерии выбора, концентрация актинометра в среде испытания, спектры поглощения в среде испытания);

- расположение актинометра по отношению к испытуемому химическому веществу.

10.2.5.10 Расчетные методы:

- расчет коэффициента молярного десятичного поглощения(ε_λ), используя зависимость Бера-Ламберта;

- расчет максимальной скорости реакции прямого фотолиза, допуская, что Ф = 1;

- расчет экспериментальной скорости реакции фотолиза;

- расчет квантового выхода;

- расчет скорости реакции с помощью компьютерных программ

GCSOLAR или ABIWAS при различных географических широтах, сезонах, времени суток, водоема;

- расчет значений периода полупревращения или DT50, DT75, DT90 и соответствующих доверительных интервалов.

Приложение А

(справочное)

Символы и единицы, относящиеся к фотохимии

Таблица А.1 — Символы и единицы, относящиеся к фотохимии, включая единицы СИ и внесистемные единицы измерения

Символ	Наименование	Единицы СИ	Часто употребляемые (внесистемные) единицы
A	Поглощение	Без указания единиц	Без указания единиц
a	Десятичный коэффициент поглощения	$м^{-1}(m^{-1})$	$см^{-1}(cm^{-1})$
D	Ослабление	Без указания единиц	Без указания единиц
E	Поверхностная плотность потока излучения, облученность	Вт $м^{-2}$ (W $м^{-2}$)	Вт $см^{-2}$ (W cm^{-2})
E_0	Скорость флюенса	Вт $м^{-2}$(W $м^{-2}$)	
Ep	Плотность потока фотонов, в количественном выражении	моль $с^{-1}$ $м^{-2}$ ($mols^{-1}m^{-2}$)	моль $с^{-1}$ $см^{-2}$ ($mols^{-2}cm^{-2}$)
$Ep,_{\lambda}$	Спектральная плотность потока фотонов, в количественном выражении	моль $с^{-1}$ $м^{-3}$ ($mols^{-1}m^{-3}$)	моль $с^{-1}$ $см^{-2}$ $нм^{-1}$ ($mols^{-2}cm^{-2}nm^{-1}$)
ε	Молярный десятичный коэффициент поглощения	$м^2$моль$^{-1}$ (m^{-2} mol^{-1})	$дм^3$ моль$^{-1}$ $см^{-1}$ или л моль$^{-1}$ $см^{-1}$ (dm3 $mol^{-1}cm^{-1}$; $Lmol^{-1}cm^{-1}$)
Ф	Квантовый выход	Без указания единиц	Без указания единиц
H	Энергетическая экспозиция	Дж $м^{-2}$(J m^{-2})	

Окончание таблицы А.1

Символ	Наименование	Единицы СИ	Часто употребляемые (внесистемные) единицы
H_0, F_0	Интегральная плотность потока	Дж м $^{-2}$(J m^{-2})	
λ	Длина волны	м (м)	нм (nm)
υ; σ	Волновое число	$м^{-1}$ ($м^{-1}$)	$см^{-1}$ (cm^{-1})
P	Мощность электромагнитного излучения	Вт = Дж $с^{-1}$ (W = J s^{-1})	
Q	Энергия излучения, Лучистый поток	Дж (J)	

Примечания

1 Плотность потока фотонов, $I_λ$ (PhotonIrradiance). Символ $I_λ$ используется в настоящем стандарте, без исключения, на количественной основе. Для химических веществ, подвергнутых полихроматическому излучению потоком фотонов при центрированной длине волны λ с интервалом в 1 нм, используется единица измерения [ммольсм $^{-2}$ $с^{-1}$ ($mmolcm^{-2}s^{-1}$)].

2 Среднесуточная плотность потока солнечного фотонного излучения, $L_λ$(Average Daily Solar Photon Irradiance). Символ $L_λ$ используется в настоящем руководстве без исключения на количественной основе. Для химических веществ, подвергнутых воздействию солнечного света (полихроматический источник облучения) при центрированной длине волны λ с интервалом в Δλ, значение $L_λ$ выражается в единицах [ммоль $см^{-2}$ $сут^{-1}$ ($mmolcm^{-2}d^{-1}$)].

Приложение Б

(справочное)

Производные выбранных уравнений

Б .1 Основные уравнения [12]

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_{\lambda} = -\Phi \cdot I_{\lambda(abs\ by\ chem)} = -\frac{\Phi}{D_{sys}} \cdot I_{0\lambda} \cdot F_{\lambda(abs\ by\ sys)} \cdot F_{\lambda(abs\ by\ chem)} \quad , \quad (Б.1)$$

$$\frac{dc}{dt} = -\Phi \sum_{290}^{800} I_{\lambda(abs\ by\ chem)} = -\frac{\Phi}{D_{sys}} \sum_{290}^{800} I_{0\lambda} \cdot F_{\lambda(abs\ by\ sys)} \cdot F_{\lambda(abs\ by\ chem)} \quad , \quad (Б.2)$$

где с- концентрация химического вещества, моль $л^{-1}$;

Ф - квантовый выход;

$I_{\lambda(absbychem)}$ - скорость поглощения фотонов химическим веществом при центрированной длине волны λ с интервалом в 1 нм,ммоль $см^{-3}$ $сут^{-1}$;

D_{sys} - толщина облучаемой системы, равная отношению объема облучаемой кюветы к площади падения излучения, см;

$I_{0\lambda}$- плотность падающего потока фотонов при центрированной длине волны λ с интервалом в 1 нм, ммоль $см^{-3}$ $сут^{-1}$;

$F_{\lambda(absbysys)}$ - фракция значения плотности падающего потока фотонов, поглощенных системой;

$F_{\lambda(absbychem)}$ - фракция значения плотности падающего потока фотонов, поглощенных химическим веществом.

$$F_{\lambda(abs\ by\ sys)} = \frac{I_{0\lambda} - I_{t\lambda}}{I_{0\lambda}} = \frac{I_{0\lambda}\left(1 - 10^{-(\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda c)\, l}\right)}{I_{0\lambda}} = 1 - 10^{-(\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda c)\, l} \quad , \qquad (Б.3)$$

$$F_{\lambda(abs\ by\ chem)} = \frac{\epsilon_\lambda \cdot c}{\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda \cdot c} \quad , \qquad (Б.4)$$

где α_λ - коэффициент ослабления системы при длине волны λ,см$^{-1}$;

ε_λ- молярный десятичный коэффициент поглощения химического вещества при длине волны λ,л моль$^{-1}$ см$^{-1}$;

l - длина оптического пути,см.

Подставляем уравнения (Б.3) и (Б.4) в уравнение (Б.1) и получаем:

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_\lambda = -\frac{\Phi}{D_{sys}} \cdot I_{0\lambda} \cdot \left(1 - 10^{-(\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda c)\, l}\right) \cdot \left(\frac{\epsilon_\lambda \cdot c}{\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda \cdot c}\right) \quad , \qquad (Б.5)$$

Суммирование уравнения (Б.5) по всем длинам волн от 290 нм до 800 нм дает:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{\Phi}{D_{sys}} \sum_{290}^{800} \left[I_{0\lambda} \cdot \left(1 - 10^{-(\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda c) l} \right) \cdot \left(\frac{\epsilon_\lambda \cdot c}{\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda \cdot c} \right) \right] \quad , \qquad (Б.6)$$

Для облучения водной системы солнечным излучением [12]:

$$I_{0\lambda(solar)}(t) = I_{d\lambda}(t) + I_{s\lambda}(t) \quad , \qquad (Б.7)$$

$$\overline{l_d} \cong D_{sys} \cdot \sec\theta(t) \quad , \qquad (Б.8)$$

$$\overline{l_s} = 1{,}2 \cdot D_{sys}, \qquad (Б.9)$$

где $I_{0\lambda(solar)}(t)$ — плотность потока общего падающего солнечного фотонного излучения в зависимости от времени;

$I_{d\lambda}(t)$ — плотность потока прямого падающего солнечного фотонного излучения в зависимости от времени;

$I_{s\lambda}(t)$ — плотность потока рассеянного падающего солнечного фотонного излучения в зависимости от времени;

$\overline{l_d}$ - средняя длина оптического пути при прямом облучении, см;

$\overline{l_s}$- средняя длина оптического пути при рассеянном облучении см;

$\theta(t)$ — угол отражения.

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{\Phi}{D_{sys}} \sum_{290}^{800} \left[\left\{ I_{d\lambda} \cdot \left(1 - 10^{-(\alpha_\lambda + \varepsilon_\lambda c) D_{sys} sec\theta}\right) + I_{s\lambda} \cdot \left(1 - 10^{-(\alpha_\lambda + \varepsilon_\lambda c)\, 1{,}2 D_{sys}}\right) \right\} \cdot \left(\frac{\varepsilon_\lambda \cdot c}{\alpha_\lambda + \varepsilon_\lambda \cdot c} \right) \right], \quad \text{(Б.10)}$$

Б.2 Производное уравнения (5), приведенного в пункте 4.63 настоящего стандарта [12]:

$$10^{-x} = exp\left(-2{,}3 \cdot x\right). \quad \text{(Б.11)}$$

Следовательно:

$$1 - 10^{-(\alpha_\lambda + \varepsilon_\lambda c) l} = 1 - exp\left[-2{,}3 \cdot (\alpha_\lambda + \varepsilon_\lambda c) l\right] = 1 - \exp(-x), \quad \text{(Б.12)}$$

где $x = 2{,}3 \cdot (\alpha_\lambda + \varepsilon_\lambda c)\, l = 2{,}3 \cdot A;$ (Б.13)

A — поглощение (десятичное) раствора.

Разложение в ряд экспоненциального уравнения (Б.12) дает:

$$1 - \exp(-x) = x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^5}{5!} + \ldots \quad \text{(Б.14)}$$

Для оптически разбавленного раствора испытуемого химического вещества в чистой воде, на мелководье или в приповерхностных природных водах, когда десятичное поглощение системы <0,02 и все высшие члены уравнения (Б.14) сравнимы с x, то уравнение (Б.14) сводится к:

$$1 - exp(-x) \cong x. \quad (Б.15)$$

Комбинируя уравнения (Б.13) и (Б.15) с уравнением (Б.12) для оптически разбавленного раствора испытуемого химического вещества в чистой воде, на мелководье или в приповерхностных природных водах:

$$1 - 10^{-(\alpha_\lambda + \varepsilon_\lambda c)l} = 2{,}3 \cdot (\alpha_\lambda + \varepsilon_\lambda c)l. \quad (Б.16)$$

Подстановка уравнения (Б.16) в уравнение (Б.6) и сокращение полученных одинаковых членов в числителе и знаменателе дает для оптически разбавленного раствора испытуемого химического вещества в чистой воде, на мелководье или в приповерхностных природных водах:

$$\frac{dc}{dt} = -\left(2{,}3 \cdot \frac{l}{D_{sys}} \Phi \sum_{290}^{800} \varepsilon_\lambda I_{0\lambda}\right) c. \quad (Б.17)$$

Сравнивая уравнение (Б.17) с уравнением (1) в пункте 4.5.1 настоящего стандарта, можно заметить, что для оптически разбавленного раствора испытуемого химического вещества в чистой воде, на мелководье или в приповерхностных природных водах, константа скорости прямого фотолиза определяется по формуле:

$$k_d = 2{,}3 \cdot \frac{l}{D_{sys}} \Phi \sum_{290}^{800} \varepsilon_\lambda I_{0\lambda}, \quad (Б.18)$$

где уравнение (Б.18) идентично уравнению (5) в пункте 4.6.3 настоящего стандарта.

Б.3Производное уравнения (6), приведенного в пункте 4.6.4 настоящего стандарта [12]

По аналогии с уравнением (Б.16), можно увидеть, что в условиях солнечного облучения оптически разбавленного раствора тестируемого химического вещества в чистой воде или прозрачных водах мелководья, а также приповерхностных водах природного водоема, значение десятичного поглощения системы <0,02

$$1 - 10^{-(\alpha_\lambda + \varepsilon_\lambda c) D_{sys} \sec\theta} \cong 2{,}3 \cdot (\alpha_\lambda + \varepsilon_\lambda c) D_{sys} \sec\theta, \quad \text{(Б.19)}$$

$$1 - 10^{-(\alpha_\lambda + \varepsilon_\lambda c)\ 1{,}2\ D_{sys}} \cong 2{,}3 \cdot \left(\alpha_\lambda + \varepsilon_\lambda c\right) 1{,}2\ D_{sys}. \quad \text{(Б.20)}$$

Подстановка уравнений (Б.12) и (Б.20) в уравнение (1) и сокращение полученных одинаковых членов в числителе и знаменателе дает:

$$\frac{dc}{dt} = -\left(2{,}3\ \Phi \sum_{290}^{800} \varepsilon_\lambda Z_\lambda(t)\right) \cdot c, \quad \text{(Б.21)}$$

где $Z_\lambda(t) = I_{d\lambda}(t) \cdot \sec\theta + 1{,}2\ I_{s\lambda}(t).$ (Б.22)

Уравнение (Б.21) дает значение скорости реакции прямого

фотолиза в зависимости от времени, потому что плотность потока солнечного фотонного излучения при данной длине волны варьирует во времени, как представлено членом Z(t) для оптически разбавленного раствора.

$$\overline{Z_\lambda(t)} = \frac{\int_0^{24} Z_\lambda(t)\, dt}{24\ hours}. \qquad (Б.23)$$

Милл и другие (Milletal, 1985 г.) определяли среднесуточное значение солнечного излучения как:

$$L_\lambda = 2{,}3 \cdot \overline{Z_\lambda} \qquad (Б.24)$$

Подстановка уравнения (Б.24) в уравнение (Б.21) дает значение средней скорости реакции прямого фотолиза в двадцатичетырехчасовой период (24 hours):

$$\frac{\overline{dc}}{dt} = -\left(\Phi \sum_{290}^{800} \varepsilon_\lambda L_\lambda\right) \cdot c. \qquad (Б.25)$$

При сравнении уравнения (Б.24) с уравнением (1), приведенном в пункте 4.5.1 настоящего стандарта, можно увидеть, что для оптически разбавленного раствора испытуемого химического вещества в чистой воде, прозрачных водах мелководья или приповерхностных водах, подвергнутых облучению солнечным светом в течение 24 часов, среднее значение константы скорости реакции прямого фотолиза

определяется согласно уравнению:

$$\overline{k_{d\,(solar)}} = \Phi \sum_{290}^{800} \varepsilon_\lambda L_\lambda, \qquad (Б.26)$$

где уравнение (Б.26) идентично уравнению (6), приведенному в пункте 4.6.4 настоящего стандарта.

Б.4Производное уравнения (7), приведенного в пункте 9.2.3 настоящего стандарта

Перегруппировка в уравнении Б.2 дает значение общей скорости поглощения фотонов испытуемым химическим веществом:

$$I_{(abs\ by\ chem)} = \sum_{290}^{800} I_{\lambda\,(abs\ by\ chem)} = -\frac{1}{\Phi}\frac{dc}{dt}, \qquad (Б.27)$$

где $I_{(absbychem)}$ - общая скорость поглощения фотонов химическим веществом,ммоль $см^{-3}$ $сут^{-1}$;

$I_{\lambda(absbychem)}$ - скорость поглощения фотонов химическим веществом при центрированной длине волны λ с интервалом в 1 нм, ммоль $см^{-3}$ $сут^{-1}$.

Умножение уравнения (Б.17) и (Б.25) на -1/Ф дает значение общей скорости поглощения фотонов оптически разбавленным раствором испытуемого химического вещества, подвергнутого воздействию излучения ксеноновой дуговой лампы или солнечных лучей, соответственно:

$$I_{(xenon\ abs\ by\ chem)} = \left(2{,}3\ \frac{l}{D_{sys}} \sum_{290}^{800} \varepsilon_\lambda\, I_{0\lambda\,(xenon)}\right) \cdot c_{xenon,} \qquad (Б.28)$$

$$I_{(solar\ abs\ by\ chem)} = \left(\sum_{290}^{800} \varepsilon_\lambda L_\lambda\right) \cdot c_{solar.} \qquad (Б.29)$$

Общее число фотонов, поглощенных раствором испытуемого химического вещества с низкой оптической плотностью в течение X дней облучения ксеноновой лампой или в течение 30 дней солнечного облучения, соответственно, определяется согласно уравнению:

$$\frac{Totalnumberofphotonsabsbychem}{cm^3} = (Xdaysxenon)\left(2{,}3\ \frac{l}{D_{sys}} \sum_{290}^{800} \varepsilon_\lambda I_{0\lambda\,(xenon)}\right) \cdot \overline{c_{xenon,}} \qquad (Б.30)$$

$$\frac{Totalnumberofphotonsabsbychem}{cm^3} = (30\ dayssolar)\left(\sum_{290}^{800} \varepsilon_\lambda\, L_\lambda\right) \cdot \overline{c_{so}} \qquad (Б.31)$$

где totalnumberofphotonsabsbychem - общее число фотонов, поглощенных раствором испытуемого химического вещества,

Xdaysxenon - X дней облучения ксеноновой лампой,

30 dayssolar - 30 дней солнечного облучения.

Число дней (X) непрерывного облучения ксеноновой лампой, которое эквивалентно 30 дням солнечного облучения воды с низким

(десятичным) поглощением, может быть получено путем приравнивая уравнений (Б.30) и (Б.31), с допущением, что средняя концентрация испытуемого вещества в течение 30 дней солнечного облучения (c_{solar}) равна средней концентрации в течение X дней непрерывного облучения ксеноновой лампой (c_{xenon}), при этом может быть найдено оптимальное значение X и при замещении D_{cell} на D_{sys}:

$$X\,days_{xenon} = \left(\frac{30}{2{,}3}\frac{D_{cell}}{l}\right)\frac{\sum_{290}^{800}\varepsilon_\lambda L_\lambda}{\sum_{290}^{800}\varepsilon_\lambda I_{0\lambda\,(xenon)}} = \tag{Б.32}$$

$$= \left(13\frac{D_{sys}}{l}\right)\frac{\sum_{290}^{800}\varepsilon_\lambda L_\lambda}{\sum_{290}^{800}\varepsilon_\lambda I_{0\lambda\,(xenon)}},$$

где уравнение (Б.32) идентично уравнению (7), приведенному в пункте 9.2.3 настоящего стандарта.

Б.5 Производное уравнения (12), приведенного в основном тексте настоящего стандарта

Разделив уравнение (Б.26) (для константы скорости реакции первого порядка оптически разбавленного раствора испытуемого химического вещества под воздействием облучения солнечным светом) на уравнение (Б.18) (для константы скорости реакции первого порядка оптически разбавленного раствора испытуемого химического вещества под воздействием облучения ксеноновой дуговой лампой, то есть $k_d = k_{d(xenon)}$, $I_{0\lambda} = I_{0\lambda(xenon)}$, $D_{sys} = D_{cell}$; и применяя перестановку получаем:

$$k_{d\,(solar)} = \frac{1}{2{,}3} \cdot \frac{D_{cell}}{l} \frac{k_{d\,(xenon)} \sum_{290}^{800} \varepsilon_\lambda L_\lambda}{\sum_{290}^{800} \varepsilon_\lambda I_{0\lambda\,(xenon)}}, \qquad \text{(Б.33)}$$

где уравнение (Б.33) идентично уравнению (12), приведенному в пункте 9.8.1 настоящего стандарта.

Приложение В

(справочное)

Подготовка среды исследования реакции прямого фотолиза

В.1 Для приготовления буферных растворов, используемых при исследовании реакции прямого фотолиза, рекомендуются стандарты Типа IIA (ASTM D 1193-99 «StandardSpecificationforReagentWater» - Стандартная спецификация для воды для реактивов).

Примечания — Источники получения ASTM D 1193-99:

1. American Society for Testing and Materials (ASTM) 1961 Race Street Philadelphia, Pennsylvania 19103;

2.htgost.e-ecolog.ru

В.2 Рекомендуемые процедуры приготовления буферных растворов для исследований реакции прямого фотолиза приведены в документе [2]. Данное руководство рекомендует:

- Приготовление всех буферных растворов должно осуществляться при 25°C;

- Следует использовать химические вещества квалификации «для реактивов, реактивной чистоты» или «о.с.ч.», не содержащие примесей, которые могли бы быть фотосенсибилизаторами;

- Для приготовления растворов со значениями pH от 3 до 6, рекомендуется использовать NaH_2PO_4/HCl ;

- Для приготовления растворов со значениями pH от 6 до 8, рекомендуется использовать KH_2PO_4/NaOH;

- Для приготовления растворов со значениями pH от 8 до 10, рекомендуется использовать H_3BO_3/NaOH ;

- Рекомендуется использовать утвержденные методы, описанные в соответствующие нормативных и методических документах;

- Для проверки значения pH следует всегда использовать откалиброванный pH-метр;

- Следует использовать буферные растворы с минимальной концентрацией (по крайней мере, 0,0025 моль $л^{-1}$).

В.3 При приготовлении испытуемых растворов для исследования реакции прямого фотолиза, следует добавлять буферный раствор к испытуемому химическому веществу, для достижения желаемого значения pH. Если необходимо, следует регулировать значение pH раствором HCl или NaOH с концентрацией 1 моль $л^{-1}$. Настоятельно рекомендуется определять фактическую концентрацию испытуемого химического вещества в испытуемом растворе до начала исследования.

Приложение Г

(справочное)

Преимущества и недостатки монохроматического или полихроматического излучения

Г.1 Основным преимуществом при использовании монохроматического излучения для определения квантового выхода испытуемого химического вещества является то, что при этом устраняется необходимость непосредственного измерения падающего монохроматического излучения [см. уравнения (16) и (18), приведенные в основном тексте]. В то же время, недостатком является то, что для определения квантового выхода с использованием монохроматического излучения требуется больше времени, чем с использованием полихроматического излучения, поскольку актинометр и испытуемое химическое вещество поглощают поток фотонного излучения только при одной длине волны вместо нескольких длин волн.

Г.2 Основным преимуществом при использовании полихроматического излучения (ксеноновая дуговая лампа с фильтрами или солнечный свет) вместо монохроматического излучения для определения квантового выхода испытуемого химического вещества является то, что в этом случае требуетсязначительно меньше времени [8]. Причина заключается в том, что поглощение потока фотонного излучения актинометром и испытуемым химическим

веществом происходит при нескольких длинах волн, а не только при одной длине волны. Основным недостатком при использовании полихроматического облучения для определения квантового выхода испытуемого химического вещества является то, что, в отличие от монохроматического излучения [см. уравнения (19) и (20)] в основном тексте), его использование требует определения плотности потока излучения фотонов.

Г.3 Преимуществом при использовании солнечного света вместо ксеноновой лампы, если для определения квантового выхода используется полихроматическое излучение, является то, что в свободном доступе имеются таблицы, содержащие средние значения плотности потока солнечного излучения в зависимости от сезона и географической широты. Также, если используется солнечный свет, устраняется необходимость использования источников искусственного монохроматического или полихроматического излучения. Однако, если используется солнечный свет, требуется актинометр с регулируемым квантовым выходом, с тем, чтобы скорость прямого фотолиза актинометра можно было скорректировать, для того чтобы она была сравнима с таковой для испытуемого химического вещества при одинаковых условиях облучения [2], [12]. Параллельное экспонирование испытуемого химического вещества и актинометра при солнечном облучении в рамках сравнимого периода времени

сводит к минимуму ошибки, связанные с изменениями плотности потока солнечного излучения, вызванного туманом, различной облачностью и т. д [12], [33].

Г.4 Примером актинометра с регулируемым квантовым выходом является *п*-нитроацетофенон-пиридин (PNAP-PYR) актинометр [37]. Для раствора с концентрацией $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль $л^{-1}$ *п*-нитроацетофенона квантовый выход актинометра в эксперименте, достигаемый при монохроматическом облучении при 313 нм, может регулироваться применением различных концентраций раствора пиридина согласно следующему уравнению [2], [12]:

$$\Phi_{act} = 0{,}0169 \cdot \text{c}\,(pyridine) \qquad (Г.1)$$

где Φ_{act} - квантовый выход раствора *п*-нитроацетофенона концентрации $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль $л^{-1}$;

c (pyridine) - молярная концентрация пиридина.

Г.5 Список соответствующих химических актинометров, используемых в исследованиях фотохимических процессов в водной среде, приведен в таблице Г.2.

Т а б л и ц а Г.2 - Актинометры (химические системы)

Позиции, a)-i)	Актинометр (система)	Δλ/нм	Φ (растворитель)	Библиография
a)	*n*-нитроацетофенон/ пиридин	290-370	вариабельная, Φ(λ)=const (вода, 1% CH_3CN)	[37]
(b)	*n*-нитроанизол/пиридин	290-370	вариабельная, Φ(λ)=const (вода, 1% CH_3CN)	[38]
(c)	валерофенон	290-330	∿0,98±0,04 вода)	[39]
(d)	ферриоксалат	250-500	1,25-0,9 (вода)	[40], [41], [21]
(e)	о-нитробензальдегид	300-410	0,5 (ацетон или CH_2Cl_2)	[21]
(f)	соль Рейнеке	316-750	∿ 0,3 (вода)	[12]
(g)	аберхром 540	310-375	0,2 (толуол)	[44]
(h)	азобензол	230-460	Φ(trans→ cis)=0,14 Φ(cis→ trans)=0,48 (метанол)	[46])
(i)	щавелевая кислота/сульфат уранила	200-500	0,5-0,6 (0,1 моль/л H_2SO_4)	[8]

Примечания -

1)Δλ/нм — оптимальный диапазон длин волн при использовании актинометров [12], [28];

2) Ф (растворителя) — квантовый выход актинометра Ф [12], [28] в обычном растворителе (квантовый выход, не зависящий от длины волны, обозначается как Ф(λ)=const;

3) Библиография — ссылки на типичные случаи применения химических актинометров.

Г.6 Два первых актинометра, приведенные в таблице Г.2, имеют регулируемый квантовый выход, и поэтому особенно полезны, если используется солнечное излучение [12]. Первые три актинометра, перечисленные в таблице Г.2, относятся к актинометрам с низкой оптической плотностью, а последние шесть актинометров — к актинометрам с высокой оптической плотностью. Другие химические актинометры описаны в документе ИЮПАК о химических актинометрах [28].

Приложение Д

(справочное)

Экспериментальные системы (устройства)

Д.1К настоящему времени опубликовано значительное количество информации о различных экспериментальных системах (устройствах), используемых для изучения реакций фотолиза в растворе. Обычно используется конфигурация фотохимического реактора карусельного типа («merry-go-round»). В первой оригинальной публикации (Moses, [48]) было подробно описано устройство, технические эскизы (чертежи) опубликованы в [42], а обсуждение применения аппарата карусельного типа для исследования фотолиза опубликовано в [12], [42]. Фотохимические реакторы карусельного типа имеются в продаже [31], [32]. Прибор, используемый для практического применения при исследовании фотолиза, приведен на рисунке Д.2.

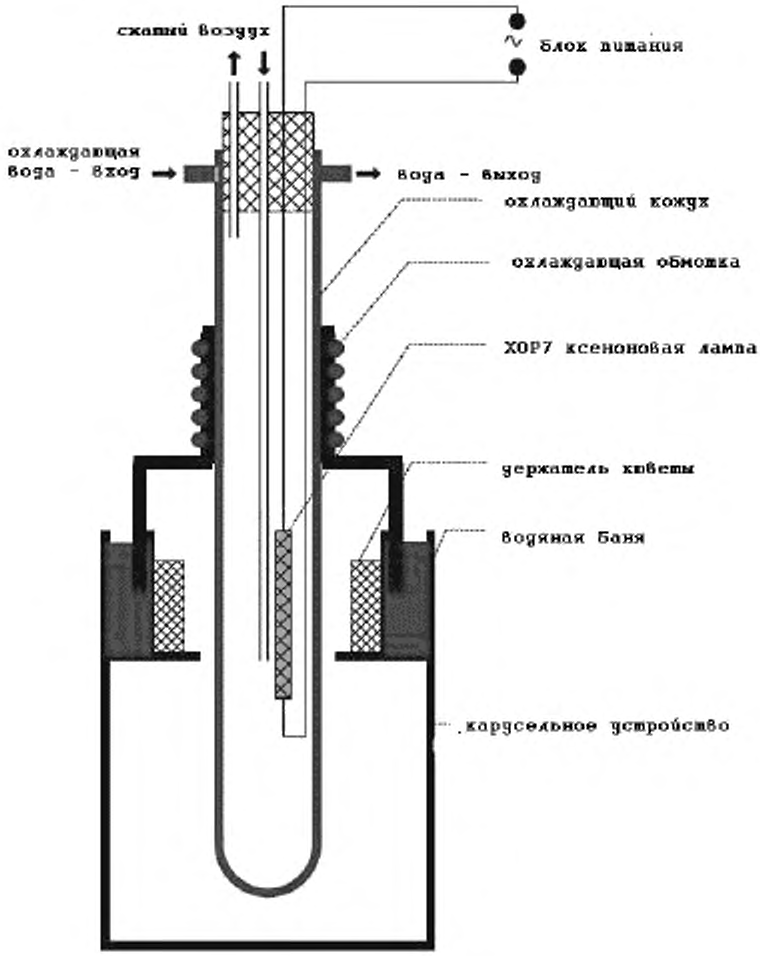


Рисунок Д.2 — Типичный аппарат карусельного типа для параллельного проведения фотолиза на 10 кювет (l= 1 см, V=3,5 см) с использованием ксеноновой лампы в качестве источника света.

Д.2Ко второму типу приборов, наиболее часто используемых для исследования фотолиза, относится установка «Оптическая скамья». Принцип данной установки обсуждается в [12], схема подобного устройства приведена на рисунке Д.3.

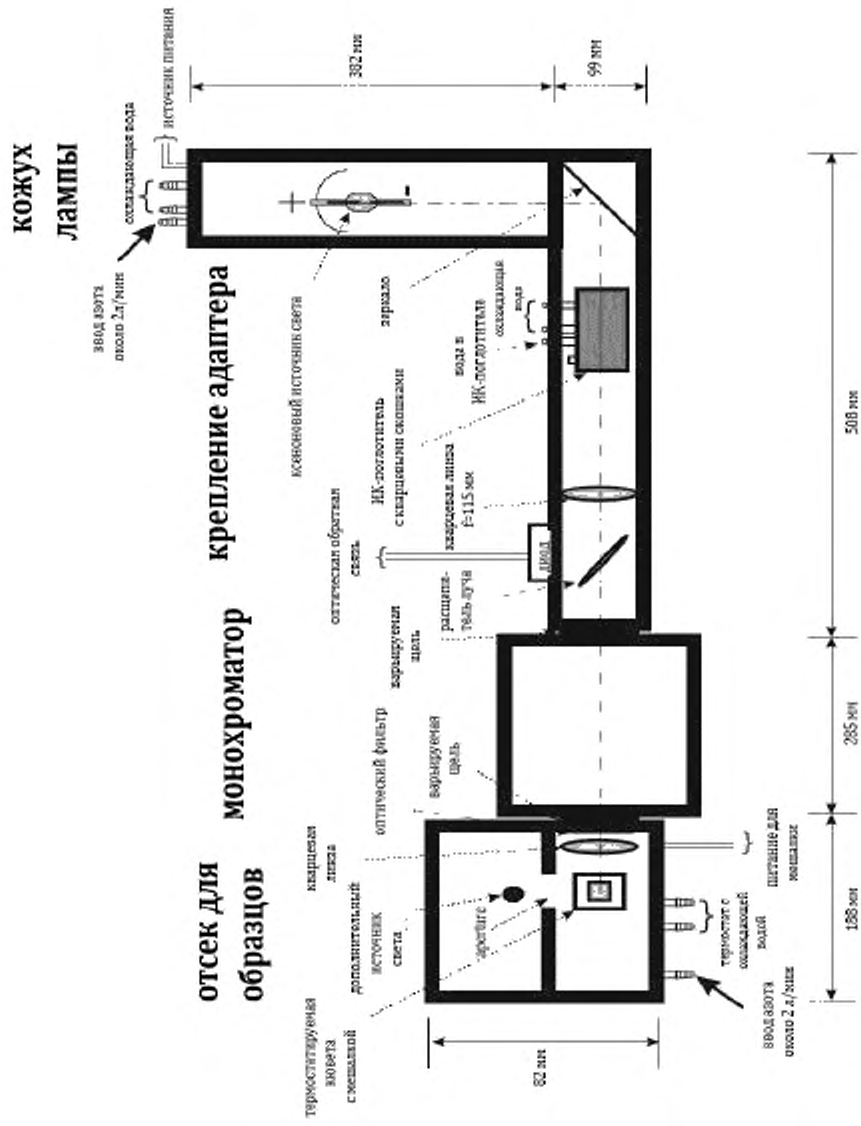
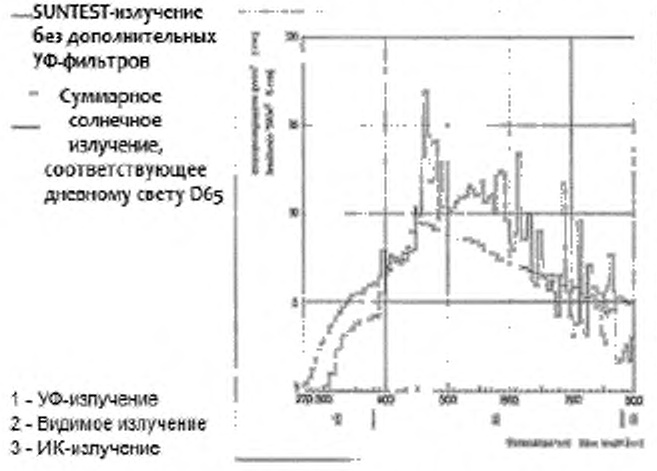


Рисунок Д.3 — Схема прибора «Оптическая скамья» для исследования реакции фотолиза при выделенной с помощью монохроматора длине волны

Д.3 Другими примерами используемых в экспериментах по фотолизу в растворах установок относятся устройства для равномерного облучения с использованием ксеноновой лампы [30], [31], проточных систем [24] и установок для улавливания летучих веществ [27], [49]. Аппарат «SUNTEST», с помощью которого возможно проведение фотолиза образцов больших объемов, представлен на рисунке Д.4. Различные компании выпускают многочисленные варианты аппарата этого типа.



Распределение спектрального излучения ксеноновой лампы по сравнению с суммарным солнечным излучением на горизонтальной поверхности



Суммарное излучение (данные по CIE, №20, 1972 г.)

Длина волны нм	Плотность потока излучения, Вт м$^{-2}$	Доля суммарного излучения для каждого диапазона, %
280-400	68	6,1
400-800	580	51,8
800-1400	329	29,4
1400-3000	143	12,7
Общее значение	1120	100
	Сумма (280-800):	57,9

Рисунок Д.4 - Аппарат «SUNTEST» (Heraeus, Hanau, Germany) для исследования реакций фотолиза с использованием ксеноновой лампы в качестве источника полихроматического света.

Приложение Е

(справочное)

Примеры расчетов характеристик фотохимических реакций

Е.1 Наглядные примеры определения максимальной скорости прямого фотолиза $k_{d(max)}$ (уравнение 10), изучения фотореакций испытуемого химического вещества, а также определения квантового выхода с помощью искусственных источников света и солнечных лучей опубликованы в [2], [12], [17], [18].

Е.2Пример для Уровня 1: Вычисление максимально возможной константы скорости реакции прямого фотолиза

Должна быть вычислена максимально возможная константа скорости реакции прямого фотолиза $k_{d(max)}$[уравнение (10)] для четырех испытуемых химических веществ с известной высокой концентрацией в окружающей среде, в регионе на широте 40° летом.Среднесуточную плотность потока солнечного фотонного излучения (L_λ) для разных сезонов и географических широт можно найти, например, в источниках [2], [12], [18]. В качестве примера значения L_λ на широте 40° в летний период при λ = 297,5 - 380 нм были взяты из [2] и сведены в таблице 6.3.

Т а б л и ц а Е.3 — Длины волн и значения среднесуточной плотности потока солнечного фотонного излучения (Lλ) (количественное значение, взятое из [2]) для интервала длин волн Δλ на широте 40° в летний период. Значение Lλ ниже 296,2 нм (начальная длина волны первого интервала длин волн) равно нулю и не показано.

Длины волн и интервалы				Среднесуточное значение плотности потока солнечного фотонного излучения
λ_{center}, нм	λ_{start}, нм	λ_{end}, нм	Δ_{λ}, нм	L_{λ} (количественное значение) ммоль $см^{-2}$ $сут^{-1}$
297,5	296,2	298,7	2,5	$6{,}17 \cdot 10^{-5}$
300,0	298,7	301,2	2,5	$2{,}70 \cdot 10^{-4}$
302,5	301,2	303,7	2,5	$8{,}30 \cdot 10^{-4}$
305,0	303,7	306,2	2,5	$1{,}95 \cdot 10^{-3}$
307,5	306,2	308,7	2,5	$3{,}74 \cdot 10^{-3}$
310	308,7	311,2	2,5	$6{,}17 \cdot 10^{-3}$
312,5	311,2	313,7	2,5	$9{,}07 \cdot 10^{-3}$
315,0	313,7	316,2	2,5	$1{,}22 \cdot 10^{-2}$
317,5	316,2	318,7	2,5	$1{,}55 \cdot 10^{-2}$
320,0	318,7	321,2	2,5	$1{,}87 \cdot 10^{-2}$

Окончание таблицы Е.3

Длины волн и интервалы				Среднесуточное значение плотности потока солнечного фотонного излучения
323,1	321,2	325	3,8	$3,35 \cdot 10^{-2}$
330,0	325	335	10,0	$1,16 \cdot 10^{-1}$
340,0	335	345	10,0	$1,46 \cdot 10^{-1}$
350,0	345	355	10,0	$1,62 \cdot 10^{-1}$
360,0	355	365	10,0	$1,79 \cdot 10^{-1}$
370,0	365	375	10,0	$1,91 \cdot 10^{-1}$
380,0	375	385	10,0	$2,04 \cdot 10^{-1}$

Средние значения молярного десятичного коэффициента поглощения $\varepsilon_{\lambda(chem)}$ для четырех испытуемых химических веществ A-D при соответствующих интервалах длин волн, суммированные в таблице Е.3, представлены в таблице Е.4.

Таблица Е.4 — Длина волны, среднесуточное значение плотности потока солнечного фотонного излучения (Lλ) (40° широты, летний период, см. таблицу 3), молярный десятичный коэффициент поглощения $\varepsilon_{\lambda(chem)}$, и соответствующий результат $L_{\lambda \cdot \varepsilon\lambda(chem)}$ для четырех испытуемых химических веществ A – D.

λ_{center}	L_λ	$\varepsilon_{\lambda(chem)}$ / л моль$^{-1}$ см$^{-1}$				$L_\lambda\varepsilon_{\lambda(chem)}$ / сут$^{-1}$			
нм	ммольсм$^{-2}$ сут$^{-1}$	A	B	C	D	A	B	C	D
297,5	$6{,}17\cdot10^{-5}$	0	15	430	10600	0	$9{,}26\cdot10^{-4}$	$2{,}65\cdot10^{-2}$	$6{,}55\cdot10^{-1}$
300,0	$2{,}70\cdot10^{-4}$	0	5	210	11100	0	$1{,}35\cdot10^{-3}$	$5{,}67\cdot10^{-2}$	$2{,}98\cdot10^{0}$
302,5	$8{,}30\cdot10^{-4}$	0	1	100	11200	0	$8{,}30\cdot10^{-4}$	$8{,}30\cdot10^{-2}$	$9{,}33\cdot10^{0}$
305,0	$1{,}95\cdot10^{-3}$	0	0	50	11400	0	0	$9{,}75\cdot10^{-2}$	$2{,}23\cdot10^{1}$
307,5	$3{,}74\cdot10^{-3}$	0	0	30	11400	0	0	$1{,}12\cdot10^{-1}$	$4{,}28\cdot10^{1}$
310,0	$6{,}17\cdot10^{-3}$	0	0	20	11200	0	0	$1{,}23\cdot10^{-1}$	$6{,}92\cdot10^{1}$
312,5	$9{,}07\cdot10^{-3}$	0	0	5	11000	0	0	$4{,}54\cdot10^{-2}$	$1{,}00\cdot10^{2}$
315,0	$1{,}22\cdot10^{-2}$	0	0	0	10500	0	0	0	$1{,}28\cdot10^{2}$
317,5	$1{,}55\cdot10^{-2}$	0	0	0	9890	0	0	0	$1{,}53\cdot10^{2}$
320,0	$1{,}87\cdot10^{-2}$	0	0	0	9380	0	0	0	$1{,}75\cdot10^{2}$
323,1	$3{,}35\cdot10^{-2}$	0	0	0	8480	0	0	0	$2{,}84\cdot10^{2}$
330,0	$1{,}16\cdot10^{-1}$	0	0	0	6200	0	0	0	$7{,}19\cdot10^{2}$
340,0	$1{,}46\cdot10^{-1}$	0	0	0	3050	0	0	0	$4{,}46\cdot10^{2}$
350,0	$1{,}62\cdot10^{-1}$	0	0	0	960	0	0	0	$1{,}56\cdot10^{2}$
360,0	$1{,}79\cdot10^{-1}$	0	0	0	179	0	0	0	$3{,}20\cdot10^{1}$

Окончание таблицы Е.4

λ_{center}	L_λ	$\varepsilon_{\lambda(chem)}$ / л моль$^{-1}$ см$^{-1}$				$L_\lambda\varepsilon_{\lambda(chem)}$ / сут$^{-1}$			
нм	ммольсм$^{-2}$ сут$^{-1}$	A	B	C	D	A	B	C	D
370,0	$1{,}91\cdot10^{-1}$	0	0	0	24	0	0	0	$4{,}58\cdot10^{0}$
380,0	$2{,}04\cdot10^{-1}$	0	0	0	5	0	0	0	$1{,}02\cdot10^{0}$
Примечание - суммирование колонок = $k_{d(max)}$/ d^{-1} →						0	$3{,}11\cdot10^{-3}$	$5{,}45\cdot10^{-1}$	$2{,}35\cdot10^{3}$

Максимальное значение константы скорости реакции прямого фотолиза под воздействием солнечного облучения $k_{d(max)}$[уравнение (10)] получено с учетом того, что Ф = 1 для $k_{d(solar)}$ уравнения (6). Суммирование в уравнениях (6) и (10) должно быть выполнено от $\lambda_{initial}$ = 290 нм до λ_{final} = 800 нм. В случае данных, представленных в таблицах 3 и 4, начальная длина волны $\lambda_{initial}$= 296,2 нм (интервал длин волн $\Delta\lambda$ = 2,5 нм, с центрированной длиной волны в 297,5 нм), определяется исходя из среднесуточного значения плотности потока солнечного фотонного облучения L_λ (L_λ = 0 для λ <296,2 нм). Конечная длина волны - λ_{final}= 385 нм (интервал длин волн $\Delta\lambda$ = 10 нм, с центрированной длиной волны 380 нм), определяется исходя из спектра поглощения ($\varepsilon_{\lambda(D)}$) испытуемого химического вещества D ($\varepsilon_{\lambda(D)}$ = 0 for λ > 385 нм).

- Испытуемое химическое вещество А должно служить

тривиальным примером соединения с молярным десятичным коэффициентом поглощения $\varepsilon_{\lambda(chem)} = 0$ for $\lambda \geq 290$ нм.

- Испытуемое химическое вещество B должно служить примером соединения с (гипотетическим) молярным десятичным коэффициентом поглощения $\varepsilon_{\lambda(chem)} > 10$ при длинах волн выше 290 нм (граница солнечного излучения у поверхности земли), отвечающее критериям пункта 9.5.1.3.

- Испытуемое химическое вещество C должно служить примером соединения со слабым поглощением при длинах волн ниже 314 нм.

- Испытуемое химическое вещество D должно служить примером соединения с высоким поглощением при длинах волн ниже 400 нм.

Произведения $L_\lambda \cdot \varepsilon_{\lambda(chem)}$ [см. уравнение (10)] для испытуемых химических веществ A - D приведены в таблице E.4. Максимально возможные константы скорости реакции прямого фотолиза $k_{d(max)}$ (которая определяется как сумма $L_\lambda \cdot \varepsilon\lambda(chem) / d^{-1}$, см. таблицу E.4), период полупревращения[уравнение (4)], используемые в качестве значений в качестве причины перехода к уровню 2, и соответствующие решения приведены в таблице E.5 для испытуемых химических веществ A - D.

Т а б л и ц а E.5 - Вычисленные максимально возможные

константы скорости реакции прямого фотолиза для испытуемых химических веществ A – D, период полупревращения, используемые в качестве значений, являющихся причиной (условием) перехода к Уровню 2 и принятием соответствующих решений.

Значение	Испытуемое химическое вещество			
	A	B	C	D
$k_{d\,(max)}$/ d^{-1}	0	$3{,}11 \cdot 10^{-3}$	$5{,}45 \cdot 10^{-1}$	$2{,}35 \cdot 10^{3}$
$t_{1/2}$ / d	∞	222	1,3	0,00030
Решение	Прямой фотолиз незначительный		Прямой фотолиз возможен Перейти к более высокому уровню	

E.3 Пример для Уровня 2: Экспериментальное исследование

Термостатируемое вещество C, помещенное в кварцевые кюветы с пробкой (длина оптического пути l = 1 см, объем V=3, 5 мл), было фотолизировано в термостатируемой «карусели» аппарата (t = 25 °C), снабженного ксеноновой лампой в качестве источника света, в течение 18 часов. Использовались 10 кювет; через два ч облучения кюветы были удалены, а испытуемое химическое вещество C было, соответственно, проанализировано. Начальная концентрация испытуемого химического вещества C составляла $c_0 = 1{,}10^{-5}$ моль $л^{-1}$ в

отфильтрованном водном растворе (фильтр 0,45 мкм), уравновешенном в течение нескольких дней в лабораторных условиях, и насыщенном воздухом в начале исследования при t= 25 °С.

Анализ проводился с помощью ВЭЖХ без предварительной очистки или обогащения с использованием непосредственно 1 мл раствора, соответственно. Параллельно сосуд с таким же раствором, используемым в эксперименте по фотолизу, был завернут в алюминиевую фольгу и помещен в темное место при t = 25°С. Этот раствор служил образцом темнового контроля и был, соответственно, проанализирован. Полученные концентрации представлены на рисунке Е.5.

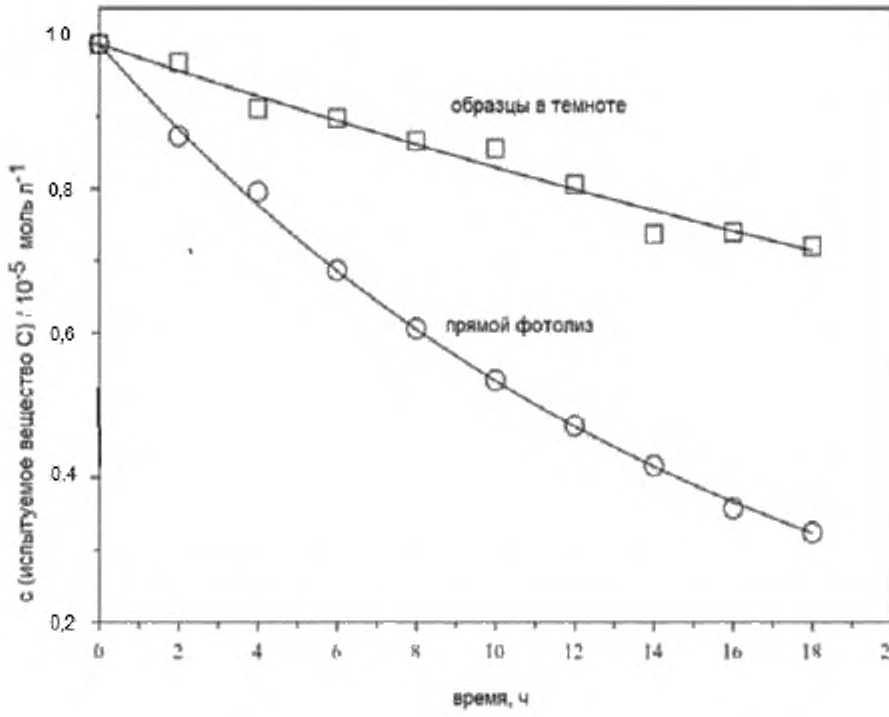


Рисунок Е.5 - Экспериментальные результаты, полученные при исследовании прямого фотолиза (кружки) и соответствующего темнового контроля (квадраты) испытуемого химического вещества С. Графики нелинейной регрессии (линии) и коэффициенты: k_{dark} = 0,019 $ч^{-1}(h^{-1})$ и $k_{irradiated}$ = 0,063 $ч^{-1}(h^{-1})$, соответственно.

Модель нелинейной регрессии [см. уравнение (2)] используется при определении константы скорости реакции для темнового контроля (k_{dark}) и эксперимента по фотолизу ($k_{irradiated}$):

$$k_{dark} = 0{,}019\ h^{-1}, \quad \text{(Е.1)}$$

$$k_{irradiated} = 0{,}063\ h^{-1}. \quad \text{(E.2)}$$

При использовании уравнения (11) константа скорости фотолиза составляет:

$$k_d = k_{irradiated} - k_{dark} = 0{,}063 - 0{,}019 = 0{,}044\ h^{-1} \quad \text{(E.3)}$$

Плотность падающего потока фотонного излучения, исходящего от ксеноновой дуговой лампы с фильтрами $I_{0\lambda(xenon)}$, полученная с помощью актинометрии (пример актинометрического измерения показан ниже), необходима для того, чтобы оценить константу скорости реакции прямого фотолиза испытуемого химического вещества в приповерхностных прозрачных природных водах, подвергаемых солнечному фотонному облучению со среднесуточным значением L_λ[уравнение (12) в основном тексте]:

$$k_{d(solar)} = \frac{1}{2{,}3} \cdot \frac{D_{cell}}{l} \frac{k_{d(xenon)} \sum_{290}^{800} \varepsilon_\lambda L_\lambda}{\sum_{290}^{800} \varepsilon_\lambda L_{0\lambda(xenon)}} \quad \text{(E.4)}$$

Соответствующие данные сведены в таблице Е.6 вместе с молярными десятичными коэффициентами поглощения тестируемого химического вещества С (следует обратить внимание на различие молярных десятичных коэффициентов поглощения, приведенных в

таблицах Е.4 и Е.6, что связано с различными интервалами длины волны). Следует принять во внимание, что единицы измерения времени являются идентичными. Таким образом, в уравнении (12), для $I_{0\lambda(xenon)}$ единицей измерения является ммоль $см^{-2}$ $сут^{-1}$($mmol\ cm^{-2}\ d^{-1}$), для$I_{0\lambda(xenon)}$в таблице 6 -ммоль $см^{-2}$ $с^{-1}$ ($mmol\ cm^{-2}s^{-1}$),k_d в уравнении (Е.3) - $ч^{-1}$ (h^{-1}), и $k_{d(xenon)}$ в уравнении 12 - $сут^{-1}$(d^{-1}). Преобразование единицы $k_d = k_{d(xenon)}$ приводит к:

$$k_d = k_{d(xenon)} = 0{,}044\ h^{-1} = 1{,}06\ d^{-1} \quad (E.5)$$

Сумма $2{,}3\ \sum_{290}^{800} \varepsilon_\lambda I_{0\lambda(xenon)}$получается путем суммирования значений,приведенных в таблице Е.6 (четвертая колонка) с необходимым преобразованием единиц, что приводит к:

$$2{,}3 \cdot \sum_{290}^{800} \varepsilon_\lambda I_{0\lambda(xenon)} = 8{,}28 \cdot 10^{-5} s^{-1} = 7{,}15\ d^{-1} \quad (E.6)$$

Для оценки константы скорости реакции прямого фотолиза испытуемого химического вещества С в приповерхностных прозрачных природных водах на широте 40° в летний период необходимая сумма $\sum_{290}^{800} \varepsilon_\lambda L_\lambda$уже получена (см. таблицу Е.5):

$$\sum_{290}^{800} \varepsilon_\lambda L_\lambda = 0{,}545\ d^{-1} \quad (E.7)$$

Используя уравнение (12), где l=1см и допущением D_{cell} = 1 см, можно вычислить константу скорости реакции прямого фотолиза тестируемого химического вещества С в приповерхностных прозрачных природных водах на широте 40° в летний период:

$$k_{d(solar)} = \frac{D_{cell}}{2{,}3 \cdot l} \frac{k_{d(xenon)} \sum_{290}^{800} \varepsilon_\lambda L_\lambda}{\sum_{290}^{800} \varepsilon_\lambda I_{0\lambda(xenon)}} = \frac{1{,}06 \cdot 0{,}545}{7{,}15} = 0{,}081\ d^{-1} \qquad \text{(E.8)}$$

Период полупревращения при использовании $k_{d(solar)}$= 0,081 сут$^{-1}$ равен $t_{1/2}$ = 8,6 сут. Таким образом, как показано на рисунке 1 (в разделе 4 настоящего стандарта) и приведено в пунктах 4.7.2.1, 9.9.1-9.9.2, период полупревращения, равный 8,6 сут, меньше значения 190 сут, являющегося условием перехода на более высокий уровень, и поэтому определение основных продуктов превращения считается необходимым, а определение квантового выхода является опциональным.

Таблица Е.6 - Длины волн (λ), молярные десятичные коэффициенты поглощения (ε_λ)испытуемых химических веществ С, используемые значения интенсивности фотонного излучения ксеноновой лампы ($I_{0\lambda(xenon)}$) и произведения ($2{,}3\cdot\varepsilon_\lambda\, I_{0\lambda}$).

λ нм	ε_λ л моль$^{-1}$ см$^{-1}$	$I_{0\lambda}$ ммоль см$^{-2}$ с$^{-1}$	$2{,}3\cdot\varepsilon_\lambda\, I_{0\lambda}$ с$^{-1}$
290	1000	0	0
291	900	0	0
292	800	$1{,}56\cdot10^{-10}$	$2{,}87\cdot10^{-7}$
293	710	$7{,}74\cdot10^{-10}$	$1{,}26\cdot10^{-6}$
294	630	$1{,}53\cdot10^{-9}$	$2{,}22\cdot10^{-6}$
295	550	$2{,}48\cdot10^{-9}$	$3{,}14\cdot10^{-6}$
296	502	$3{,}62\cdot10^{-9}$	$4{,}18\cdot10^{-6}$
297	454	$4{,}73\cdot10^{-9}$	$4{,}94\cdot10^{-6}$
298	386	$6{,}20\cdot10^{-9}$	$5{,}50\cdot10^{-6}$
299	298	$9{,}17\cdot10^{-9}$	$6{,}29\cdot10^{-6}$
300	210	$1{,}22\cdot10^{-8}$	$5{,}89\cdot10^{-6}$
301	166	$1{,}55\cdot10^{-8}$	$5{,}92\cdot10^{-6}$
302	122	$1{,}98\cdot10^{-8}$	$5{,}56\cdot10^{-6}$

Окончание таблицы Е.6

λ нм	ε_λ л моль$^{-1}$ см$^{-1}$	$I_{0\lambda}$ ммоль см$^{-2}$ с$^{-1}$	$2{,}3 \cdot \varepsilon_\lambda I_{0\lambda}$ с$^{-1}$
303	90	$2{,}41 \cdot 10^{-8}$	$4{,}99 \cdot 10^{-6}$
304	70	$2{,}87 \cdot 10^{-8}$	$4{,}62 \cdot 10^{-6}$
305	50	$3{,}36 \cdot 10^{-8}$	$3{,}86 \cdot 10^{-6}$
306	42	$4{,}12 \cdot 10^{-8}$	$3{,}98 \cdot 10^{-6}$
307	34	$4{,}60 \cdot 10^{-8}$	$3{,}60 \cdot 10^{-6}$
308	28	$5{,}30 \cdot 10^{-8}$	$3{,}41 \cdot 10^{-6}$
309	24	$6{,}30 \cdot 10^{-8}$	$3{,}48 \cdot 10^{-6}$
310	20	$7{,}34 \cdot 10^{-8}$	$3{,}38 \cdot 10^{-6}$
311	14	$8{,}59 \cdot 10^{-8}$	$2{,}77 \cdot 10^{-6}$
312	8	$1{,}00 \cdot 10^{-7}$	$1{,}84 \cdot 10^{-6}$
313	4	$1{,}19 \cdot 10^{-7}$	$1{,}09 \cdot 10^{-6}$
314	2	$1{,}36 \cdot 10^{-7}$	$6{,}26 \cdot 10^{-7}$
Сумма значений колонок →			$8{,}28 \cdot 10^{-5}$

E.4 Определение квантового выхода (опционально)

Актинометрия и квантовый выход с использованием источника монохроматического света

Константу скорости реакции прямого фотолиза $k_{d\lambda(chem)}$ = $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ $с^{-1}$ водного раствора испытуемого химического вещества E определяли при λ = 313 нм на аппарате типа «Оптическая скамья» в кварцевой кювете с d_{cell} = 1 см. Десять образцов были облучены в течение максимального времени облучения, равного 15 минутам, и проанализированы. Определение концентраций было проведено с помощью ВЭЖХ (с УФ-детектором); исходная концентрация химического вещества E составляла $c_{0(chem)}$ = $3 \cdot 10^{-6}$ моль $л^{-1}$. В образцах темнового контроля не было отмечено уменьшения концентрации испытуемого вещества в темноте, поэтому концентрации испытуемого вещества были использованы без коррекции. Найденный молярный десятичный коэффициент поглощения испытуемого вещества в воде при λ = 313 нм составляет $\varepsilon_{\lambda(chem)}$ = 5500 л $моль^{-1}$ $см^{-1}$. Таким образом, максимальное десятичное поглощение при 313 нм химического вещества E составляет $A_{313(chem)}$ = 0,0165 («оптически тонкий» раствор).

Соответствующее актинометрическое измерение выполнялось на том же самом аппарате с использованием ферриоксалатного

актинометра (образование Fe^{2+} из $K_3Fe(C_2O_4)_3$ 3·H2O). Начальная концентрация актинометра составляла $c_{0(act)}$ = 0,15 моль $л^{-1}$, которое приводит к значению десятичного поглощения $A_{313(act)}$>> 2. Концентрация Fe^{2+}, образующегося в течение различного времени облучения, приведена на рисунке Е.6.

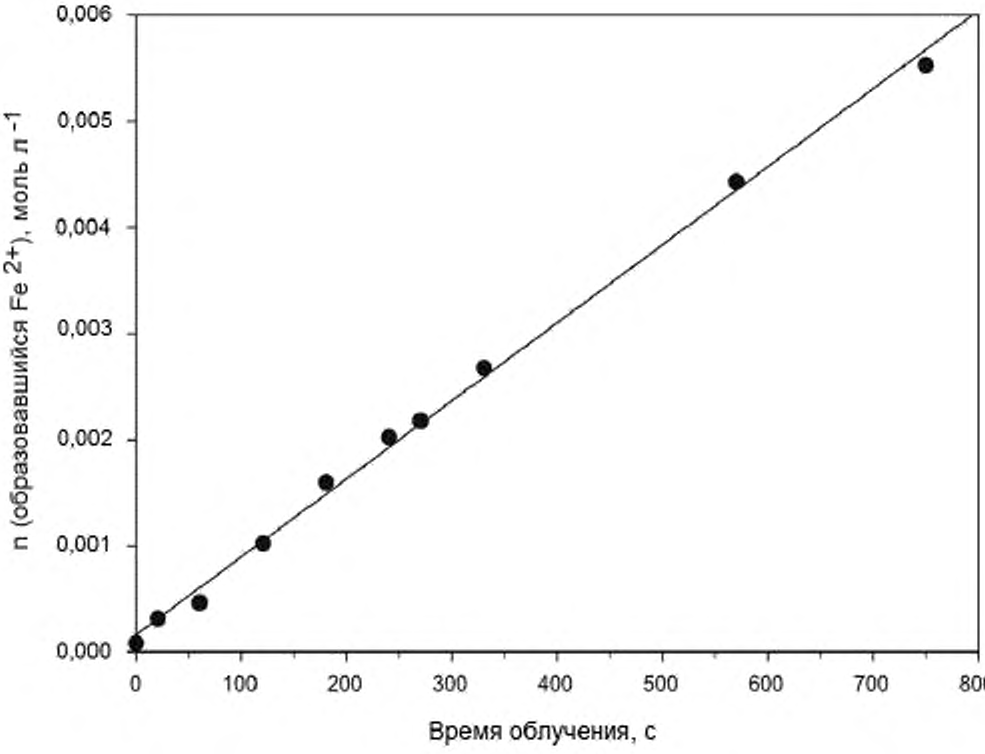


Рисунок Е.6 - Образование Fe^{2+} при измерении в актинометре ферриоксалатноготипа ($c_{0(act)}$ = 0,15 моль $л^{-1}$) при длине волны

λ = 313 нм.

Наклон линии приводит к значению:

$k_{d\lambda(act)(zero\ order)}$ = 7,35 ·10^{-6}мольл$^{-1}$с$^{-1}$.

Наклон линии на рисунке Е.6 приводит к значению:

$k_{d\lambda(act)(zero\ order)}$ = 7,35 ·10^{-6}мольл$^{-1}$с$^{-1}$.

При использовании уравнения (17) (пункт 9.12.6), квантовый выход химического вещества В при длине волны λ = 313 нм будет составлять, таким образом:

$$\Phi_{chem,313nm} = \frac{\Phi_{act}}{2{,}3\varepsilon_{\lambda(chem)} D_{cell}} \frac{k_{d\lambda(chem)}}{k_{d\lambda(act)[zero\ order]}} = \frac{1{,}24}{2{,}3 \cdot 5500 \cdot l} \frac{1{,}1 \cdot 10^{-3}}{7{,}35 \cdot 10^{-6}} = 0{,}015. \quad \text{(E.9)}$$

Е.5 Квантовый выход с использованием источника полихроматического излучения

Если плотность потока фотонного излучения ксеноновой лампы в качестве источника света известна для всех длин волн, как уже обсуждалось в примере для испытуемого химического вещества С, уравнение (5) может быть использовано для расчета квантового выхода испытуемого химического вещества. Таким образом, перестановка в уравнении (5) приводит к:

$$\Phi = \frac{D_{sys}}{2{,}3 \cdot l} \cdot \frac{k_d}{\sum_{290}^{800} \varepsilon_\lambda \cdot I_{0\lambda}}, \quad \text{(E.10)}$$

Среднее значение квантового выхода испытуемого химического вещества С в диапазоне длин волн Δλ = 292 – 314 нм было получено с использованием значений l=D_{sys}=1 см, $k_{d\ (xenon,\ testchemical\ C)}$ = 0,044 $ч^{-1}$ = 1,22·10^{-5} $с^{-1}$

$$2{,}3 \cdot \sum_{290}^{800} \varepsilon_\lambda I_{0\lambda(xenon)} = 7{,}15\, d^{-1} = 8{,}28 \cdot 10^{-5} s^{-1} \qquad \text{(E.11)}$$

С применением уравнения (Е.10) квантовый выход испытуемого химического вещества С составляет:

$$\Phi = \frac{1{,}22 \cdot 10^{-5}}{8{,}28 \cdot 10^{-5}} = 0{,}15 \qquad \text{(E.12)}$$

Приложение ДА (обязательное)

Сравнение структуры настоящего стандарта со структурой примененного международного документа

Таблица ДА.1

Структура настоящего стандарта	Структура примененного международного документа
Введение	Область применения
1 Область применения.	Введение
2 Нормативные ссылки....	Принципы исследования
3Термины и определения.	Применение руководства по испытаниям
4 Принципы исследования..	Стандартные вещества
5 Применение настоящего стандарта при проведении фотолитических испытаний	Критерии качества
6 Стандартные вещества...	Материалы для проведения испытаний
7 Критерии качества...	Методология испытаний
8 Материалы для проведения испытаний...	Отчетность о полученных данных и результатах...

Продолжение таблицы ДА.1

Структура настоящего стандарта	Структура примененного международного документа
9 Методология испытаний	Библиография
10 Отчетность о полученных данных и результатах…	Приложение 1 - Определения и термины
Приложение А (справочное) Символы и единицы, относящиеся к фотохимии	Приложение 2 -Символы и единицы, относящиеся к фотохимии
Приложение Б (справочное)Производные выбранных уравнений…	Приложение 3 -Производные выбранных уравнений..
иложение В (справочное) Подготовка среды исследования реакции прямого фотолиза.	Приложение 4 -Подготовка среды исследования реакции прямого фотолиза
Приложение Г (справочное) Преимущества и недостатки монохроматического или полихроматического излучения	Приложение 5 - Преимущества и недостатки монохроматического или
иложение Д (справочное) Экспериментальные устройства (примеры систем)	Приложение 6 -Экспериментальные устройства (примеры систем)
иложение Е (справочное) Примеры расчетов характеристик фотохимических реакций	Приложение 7 - Примеры

Окончание таблицы ДА.1

Структура настоящего стандарта	Структура примененного международного документа
Приложение ДА (обязательное) Сравнение структуры настоящего стандарта со структурой примененного международного документа	
блиография	

Библиография

[1] OECD. OECD Working Group for the Development of a Test Guideline on Phototransformation of Chemicals in Water. Rome, 21-22 September 1998, 1998.

[2] U.S. EPA. Direct Photolysis Rate in Water by Sunlight (OPPTS 835.2210). United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1998.

[3] U.S. EPA. Indirect Photolysis Screening Test (OPPTS 835.5270). United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1998.

[4] ASTM. Standard Test Method for Conducting Aqueous Direct Photolysis Tests (E 896-87). American Society for Testing and Materials, Philadelphia PA, 1987.

[5] U.K. DOE. Determination of the Stability of Substance in Simulated Sunlight-A proposal for a Test Guideline. Submitted by the Department of the Environment, United Kingdom, 1993.

[6] UBA. Direct Phototransformation of Chemicals in Water -A proposal for a Test Guideline. Submitted by UBA, Berlin, Germany, 1992.

[7] M. Lynch, Ed. Procedures for Assessing the Environmental Fate and Ecotoxicity of Pesticides. In: Aqueous Photolysis, Chapter 10, pp. 28–30. SETAC -Europe Publication, 1995.

[8] ECETOC. The Phototransformation of Chemicals in Water:

Results of a Ring Test. ECETOC Technical Report No 12, Brussels, Belgium, 1984.

[9] Van Henegouven. Sunlight induced Degradation of Chemicals in Surface Water. Report of Centre for Bio-Pharmaceutical Sciences, Leiden, The Netherlands, 1990.

[10] OECD. Guidance Document on Direct Phototransformation of Chemicals in Water. OECD Environmental Health and Safety Publication. Series on Testing and Assessment No.7, Paris, France, 1997.

[11] S. E. Braslavsky. Glossary of terms used in photochemistry 3rd Edition (IUPAC Recommendations 2006).Pure Appl .Chem., 79 (2007) 293–465.

[12] A. Leifer. The Kinetics of Environmental Aquatic Photochemistry. Theory and Practice. ACS Professional Reference Book. American Chemical Society, Washington, D. C., 1988.

[13] T. Mill and W. Mabey. Photodegradation in water. In: W. Neely and G. Blau (Eds.), Environmental Exposure from Chemicals, Chapter 8, pp. 175–216. CRC Press, Boca Raton, 1985.

[14] J. Harris. Rates of Direct Aqueous Photolysis. In: W. Lyman and W. Reehl and D. Rosenblatt (Eds.), Handbook of Chemical Property Estimation Methods .Environmental Behavior of Organic Compounds. McGraw-Hill Publishers, New York, NY, 1982.

[15] T. Mill, W. Mabey, D. Bomberger, T. Chou, D. Henry and J. H. Smith. Laboratory Protocols for Evaluation of the Fate of Organic Chemicals in Air and Water (EPA 600/3-82-002). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1982.

[16] T. Mill, J. Davenport, D. Dulin, W. Mabey and R. Bawol. Evaluation and Optimization of Photolysis Screens (EPA 560/5-81-003). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1981.

[17] R. Zepp. Quantum yields for reaction of pollutants in dilute aqueous solutions. Environ. Sci. Technol., 12 (1978) 327–329.

[18] R. Zepp and D. Cline. Rate of direct photolysis in aquatic environment. Environ. Sci. Technol., 11 (1977) 359–366.

[19] R. Frank and W. Klopffer. Spectral solar photo irradiance in Central Europe and the adjacent North Sea. Chemosphere, 17 (1988) 985–994.

[20] R. Frank and W. Klopffer. A convenient model and program for the assessment of abiotic degradation of chemicals in natural waters. Ecotox. Environ. Safety, 17 (1988) 323–332.

[21] J. G. Calvert and J. N. Pitts. Photochemistry. Wiley, New York, USA, 1966.

[22] T. Mill. Predicting photoreaction rates in surface water. Chemosphere, 38 (1999) 1379–1390.

[23] N. Turro. Modern Molecular Photochemistry. University Science

Books, Sausalito, California, USA, 1991.

[24] J. Lemaire, J. A. Guth, D. Klais, J. Leahey, W. Merz, J.Philp, R. Wilmes and C.J.M. Wolff. Ring test of a method for assessing the phototransformation of chemicals in water. Chemosphere, 14 (1985) 53–77.

[25] U.S. EPA. Standard Evaluation Procedure: Aqueous Photolysis Studies. Hazard Evaluation Division. (EPA-540/9-85-014). Office of Pesticide Programs, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1985.

[26] OECD. OECD Guideline for the Testing of Chemicals. Hydrolysis as a Function of pH. Test Guideline 111. Organisation for Economic Co-operation and Development, April 13 2004.

[27] L. Ruzo, K. Shepler and R.Toia. Pesticide hydrolysis and photolysis studies: Guideline challenges and experimental approaches. In: M. Leng and E. Leovey and P. Zubkoff (Eds.),Agrochemical Environmental Fate – State of the Art, Chapter 8, pp. 77–91. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA, 1995.

[28] H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky and R. Schmidt. Chemical actinometry (IUPAC Technical Report).Pure Appl .Chem., 76 (2004) 2105–2146.

[29] R. G. Zepp. Experimental Approaches to Environmental Photochemistry. In: O. Hutzinger (Eds.), Handbook of Environmental Photochemistry, Volume 2, Part B, pp. 19–40. Springer-Verlag, New York, NY, 1982.

[30] B. C. Faust. Generation and use of simulated sunlight in photochemical studies of liquid solutions. Rev. Sci. Instrum., 64 (1993) 577–578.

[31] Z. Drozdowicz, Ed. The Book of Photon Tools. Oriel Instruments, Stratford, Connecticut 006615, USA, 1999.

[32] Atlas Electric Devices Company. 114 Ravenswood Avenue. Oriel Instruments, Chicago, Illinois 60613 USA, 1999.

[33] T. Mill. Documents on Calibration of Lamp and Indirect Photoreaction Estimation Methods. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs under PR Number 9W-2901-NASA, 2000.

[34] W.-U. Palm, R. Kopetzky and W. Ruck. OH-radical reactivity and direct photolysis of triphenyltin hydroxide in aqueous solution. J. Photochem. Photobiol. A, 156 (2003) 105–114.

[35] W.-U. Palm and C. Zetzsch. Investigation of the photochemistry and quantum yields of triazines using polychromatic irradiation and UV-spectroscopy as analytical tool. Int. J. Environ. Anal. Chem., 65 (1996) 313–329.

[36] IUPAC. Recommended Standards for Reporting Photochemical Data (1984).Pure Appl. Chem., 56 (1984) 939–934.

[37] D. Dulin and T. Mill. Development and evaluation of sunlight actinometers. Environ .Sci. Technol., 15 (1982) 815–820.

[38] R. G. Zepp, J. Hoigné and H. Bader. Nitrate-induced

photooxidation of trace organics in water. Environ. Sci. Technol., 21 (1987) 443–450.

[39] R. G. Zepp, M. M. Gumz, W. Miller and H. Gao. Photoreaction of Valerophenone in Aqueous Solutions. J. Phys.Chem.A, 102 (1998) 5716–5722.

[40] R. Zepp, P. Schlotzhauer and R. Sink. Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: Role of humic substances. Environ .Sci .Technol., 19 (1985) 74–81.

[41] P. Vaughan and N. Bough. Photochemical formation of hydroxy radical by constituents of natural waters. Environ. Sci. Technol., 32 (1998) 2947–2953.

[42] S. L. Murov, I. Carmichael and G. L. Hug. Handbook of Photochemistry (2nd Ed.). Marcel Decker, New York, 1993.

[43] M. Millet, W.-U. Palm and C. Zetzsch. Abiotic degradation of halobenzonitriles -investigation of the photolysis in solution. Ecotox. Environ. Safety, 41 (1998) 44–50.

[44] H. Heller and J. Langan. A new reusable chemical actinometer. EPA Newsletter, (1981) 71–73.

[45] D. Bahnemann. Ultra-small metal oxide particles: preparation, photophysical characterization and photocatalytic properties. Isr. J. Chem., 33 (1993) 115–136.

[46] G. Gauglitz and S. Hubig. PhotokinetischeGrundlagenmodernerAktinometer.Z.Phys.Chem.N

.F., 139 (1984) 237–246.

[47] G. Gauglitz and S. Hubig. Chemical actinometry in the UV by azobenzene in concentrated solutions: A convenient method. J.Photochem., 30 (1985) 121–125.

[48] F. G. Moses, R. S. H. Liu and B. M. Monroe. The 'Merry-Go-Round' Quantum Yield Apparatus. Mol. Photochem., 1 (1969) 245–249.

[49] M. B. Swanson, W. A. Ivancic, A. M. Saxena, J.D.Allton, G.K.O'Brien, T. Suzuki, H. Nishizawa and M. Nokata. Direct Photolysis of Fenpyroximate in a Buffered Aqueous Solution under a Xenon Lamp. J. Agric. Food Chem., 43 (1995) 513-518.

УДК 006.86:504.054 МКС 13.100 Т58

Ключевые слова: химическая продукция, химическое вещество, воздействие на окружающую среду, фотохимические реакции, фотопревращение в водной среде

Подписано в печать 30.04.2014. Формат 60x84 1/8.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru