

**Новый механизм воздействия непрерывного и импульсного УФ-С излучения на воду**И. М. Пискарев<sup>1,\*</sup>, К. А. Астафьева<sup>2</sup>, И. П. Иванова<sup>2</sup><sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына  
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2<sup>2</sup>Нижегородская государственная медицинская академия  
Россия, 603005, Нижний Новгород, пл. Минина и Пожарского, 10/1

(Статья поступила 22.03.2018; Подписана в печать 04.04.2018)

Исследовалось образование перекиси водорода в бидистиллированной воде под действием УФ-С излучения ртутной лампы низкого давления ДКБ-9. Выход перекиси водорода составил  $(1 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Оценены длины волн излучения, под действием которого возможно образование H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Предполагалось, что промежуточным продуктом реакции, образующимся непосредственно под действием излучения, является радикал HO<sub>2</sub><sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Для его идентификации изучались окислительно-восстановительные реакции в водных растворах, содержащих ионы Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> и I<sup>-</sup> при значениях pH от 0.8 до 8.1. Квантовый выход радикалов HO<sub>2</sub><sup>•</sup> в кислой среде под действием излучения ртутной лампы составляет  $0.015 \pm 0.005$ .

PACS: 82.50.-m.

УДК: 544.43.

Ключевые слова: перекись водорода, механизм образования, УФ-С излучение.

**ВВЕДЕНИЕ**

Механизмы взаимодействия излучения УФ-С диапазона, способного проходить через воздух, (200–280 нм) с веществом изучались долгое время, они детально проанализированы. Одним из механизмов является прямое поглощение кванта излучения уровнем молекулы (при условии, что такой уровень есть), после чего молекула переходит в возбужденное состояние и может модифицироваться. Если в молекуле такого уровня нет, а в воде есть растворенный кислород, то возможны реакции типа I и II с сенсбилизатором в триплетном состоянии. Роль сенсбилизаторов могут играть какие-либо примеси воды.

В работах [1, 2] показано, что в воде под действием излучения УФ-С диапазона могут образовываться радикалы HO<sub>2</sub><sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Для радикалов HO<sub>2</sub><sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup> имеет место равновесие:



В зависимости от кислотности среды он существует в разных формах. В работе [2] оценен выход радикалов HO<sub>2</sub><sup>•</sup> на пучке импульсного и непрерывного УФ-С излучения в кислой среде. Взаимодействие радикалов HO<sub>2</sub><sup>•</sup> между собой должно приводить к образованию перекиси водорода. Однако перекись водорода в работах [1, 2] не была обнаружена.

Образование радикалов HO<sub>2</sub><sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup> можно рассматривать как новый механизм воздействия фотонов видимого и ультрафиолетового диапазона на водные растворы. Поэтому представляет интерес получения информации об образовании радикалов HO<sub>2</sub><sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup> под действием УФ-С излучения в чистой воде и в водных растворах

веществ, которые не могут быть в триплетном состоянии, и для которых реакции типа I и II исключены, а прямое поглощение фотонов маловероятно.

**1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Источником излучения служил ультрафиолетовый бактерицидный излучатель ОУФб-04 с безозоновой ртутной лампой низкого давления ДКБ-9, корпус из увиолевого стекла, мощность лампы 9 Вт. Лампа работает в непрерывном режиме, дает монохроматическое излучение с длиной волны 253.7 нм.

Измеряли выход перекиси водорода, образующейся под действием излучения УФ лампы в чистой бидистиллированной воде. Для этого воду объемом 5 мл облучали в чашке Петри в течение 5 часов. Расстояние от поверхности жидкости до лампы составляло 30 мм. Для идентификации перекиси в обработанную излучением пробу воды вводили свежеприготовленный раствор TiCl<sub>3</sub>. С перекисью водорода треххлористый титан образует комплекс, имеющий максимум в спектре поглощения при  $\lambda = 410$  нм.

Окислительно-восстановительные свойства продуктов, образующихся в водном растворе под действием излучения и позволяющие идентифицировать их как радикалы HO<sub>2</sub><sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, исследовались с помощью нескольких детектирующих систем, включающих ионы Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> и I<sup>-</sup>.

**2. ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА**

В работе [1] было обнаружено образование под действием УФ-С излучения радикалов HO<sub>2</sub><sup>•</sup>. Взаимодействие радикалов HO<sub>2</sub><sup>•</sup> должно приводить к образованию H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. На рис. 1 представлены спектр поглощения

\*E-mail: i.m.piskarevs@gmail.com

пробы бидистиллированной воды сразу после обработки излучением ртутной лампы в течение 5 ч, и спектр той же обработанной излучением пробы после добавления в нее треххлористого титана.

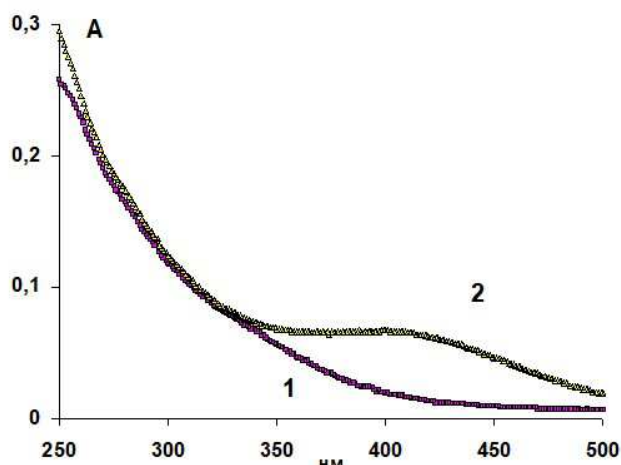


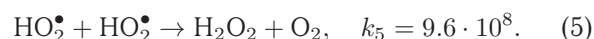
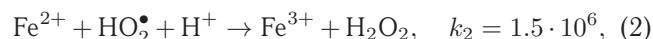
Рис. 1: Идентификация перекиси водорода в пробе бидистиллированной воды, обработанной УФ излучением ртутной лампы: 1 — проба воды, обработанная УФ излучением в течение 5 ч; 2 — проба, обработанная 5 ч после добавления 0.1 мл  $\text{TiCl}_3$

На рис. 1, кривая 2, видно появление пика 410 нм, характерного для комплекса, возникающего при взаимодействии перекиси водорода и  $\text{TiCl}_3$ . На основе полученного спектра определена концентрация перекиси водорода в пробе воды, обработанной 5 ч  $[\text{H}_2\text{O}_2] = (0.006 \pm 0.001)\%$  или  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Отсюда выход перекиси водорода под действием излучения лампы ДКБ-9 составляет  $(1 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$  моль·л $^{-1}$ с $^{-1}$ .

### 3. ОКИСЛЕНИЕ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

Измерена зависимость концентрации трехвалентного железа, образующегося в кислом растворе соли Мора под действием излучения ртутной лампы за 1 мин, от концентрации двухвалентного железа. Окисление железа может быть обусловлено взаимодействием с радикалами  $\text{HO}_2^\bullet$ . С увеличением времени обработки до 2 мин концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  пропорционально увеличивается. Концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  растет с увеличением концентрации  $\text{Fe}^{2+}$ , и достигает максимума при  $[\text{Fe}^{2+}] = 40\text{--}50$  г/л (100–130 ммоль/л). Максимальная концентрация образующегося трехвалентного железа составляет  $[\text{Fe}^{3+}] = 195 \pm 10$  мкмоль/л. Такой характер зависимости может быть обусловлен гибелью радикалов  $\text{HO}_2^\bullet$ , образующихся в растворе под действием излучения, во взаимодействиях между собой при малых концентрациях двухвалентного железа. В результате выход окисленного железа при малых концентрациях  $\text{Fe}^{2+}$  оказывается меньше, и выходит на плато при больших концентрациях  $\text{Fe}^{2+}$ . Поэтому на основании

величины максимальной концентрации образующегося трехвалентного железа можно оценить выход радикалов  $\text{HO}_2^\bullet$ . Взаимодействие двухвалентного железа в кислой среде с радикалами  $\text{HO}_2^\bullet$  описывается реакциями:



Константы скорости реакций в единицах л(моль·с) $^{-1}$ . Из реакций 2–5 видно, что на один первичный радикал  $\text{HO}_2^\bullet$  образуются три молекулы трехвалентного железа. При этом мы пренебрегаем расходом образующейся перекиси водорода под действием первичного УФ-С излучения. Исходя из концентрации насыщения  $[\text{Fe}^{3+}] = 195 \pm 10$  мкмоль/л скорость генерации радикалов  $\text{HO}_2^\bullet$  в воде составляет  $(1.08 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$  моль(л·с) $^{-1}$ . Скорость генерирования радикалов в чашке Петри объемом 5 мл поверхностью 7 см $^2$  составляет  $(7.7 \pm 0.8) \cdot 10^{-10}$  моль(см $^2$ ·с) $^{-1}$ .

**Восстановление трехвалентного железа** в растворе  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$  не обнаружено. При обработке этого раствора УФ-С излучением наблюдалось только увеличение оптической плотности полосы 304 нм, относимой к трехвалентному железу. Наблюдаемый эффект может быть связан с тем, что за время хранения реактива  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$  трехвалентное железо частично восстановилось до двухвалентного, окисление которого наблюдается в данном эксперименте. Отсутствие восстановления трехвалентного железа означает, что под действием излучения в кислой среде не образуются частицы, обладающие восстановительными свойствами. Реакция радикалов  $\text{HO}_2^\bullet$  с трехвалентным железом в кислой среде невозможна.

### 4. ОКИСЛЕНИЕ ИОНОВ ИОДА

Измерена зависимость концентрации триодида, образовавшегося в растворе KI за 1 минуту облучения ртутной лампой. При значениях pH от 1.4 до 1.9 концентрация триодида в пределах ошибок не меняется, она максимальна, и составляет  $134 \pm 13$  мкмоль/л. Концентрация  $\text{I}_3^-$  с увеличением pH быстро уменьшается, при pH = 4.4 уменьшение сильно замедляется, а начиная с pH = 6.1, концентрация  $\text{I}_3^-$  практически не меняется. Качественно характер зависимости обусловлен тем, что для радикала  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$  значение константы диссоциации  $\text{p}K_a = 4.8$ . В сильнокислой среде он существует в виде радикала  $\text{HO}_2^\bullet$ , который окисляет ионы иода, а при pH > 6 он существует преимущественно в виде восстановителя  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , и окисление ионов иода становится невозможным.

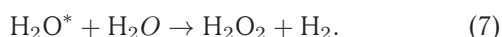
## 5. ОБСУЖДЕНИЕ

Возможным механизмом образования окислителей мог бы быть процесс  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}^\bullet$ . Энергия разрыва молекулы воды составляет 499 кДж/моль. Это соответствует энергии кванта 5.03 эВ, длине волны  $\lambda = 246$  нм. Поэтому под действием ультрафиолетовой лампы с  $\lambda = 253.7$  нм образование гидроксильных радикалов невозможно. В работе [1] экспериментальные результаты объяснялись образованием под действием УФ-С излучения радикалов  $\text{HO}_2^\bullet$ . Предложен механизм образования радикалов  $\text{HO}_2^\bullet$  под действием импульсного УФ-С излучения в кислой среде через возбужденные состояния молекул воды [2].

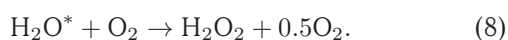


Линейный десятичный коэффициент поглощения излучения водой оставляет около  $0.8 \text{ м}^{-1}$  при  $\lambda = 200$  нм, достигает минимума  $\sim 2 \times 10^{-2} \text{ м}^{-1}$  при  $\lambda \sim 470$  нм, и далее практически монотонно увеличивается с ростом длины волны до  $\sim 20 \text{ м}^{-1}$  при  $\lambda = 970$  нм. Поглощение для пика при  $\lambda = 970$  нм измерено непосредственно спектрофотометром СФ-102, коэффициент экстинкции  $\epsilon = (3.1 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ л(моль}\cdot\text{см)}^{-1}$ . При длинах волн 200–1200 нм возбуждаются вибрационные и электронные уровни молекул воды, энергия которых недостаточна для изменения структуры молекулы, поэтому они могут служить только аккумулятором энергии.

Можно предположить, что молекулы воды, возбужденные УФ-С излучением, приводят к образованию перекиси водорода:



В присутствии растворенного кислорода возможен другой процесс:



Оценим энергетическую возможность осуществления реакций 7 и 8. Стандартная энтальпия образования жидкой воды при температуре 298°К составляет  $-285.8$  кДж/моль, перекиси водорода —

187.8 кДж/моль, энтальпия образования простых веществ  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  полагается равной нулю. Реакции 7 и 8 эндотермические, изменение энтальпии для реакции 7:

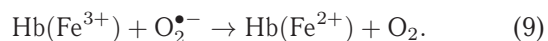
$\Delta H = -187.8 - 2(-285.8) = 383.8$  кДж/моль, что соответствует длине волны  $\lambda = 311.7$  нм. Изменение энтальпии для реакции 8:

$\Delta H = -187.8 - (-285.8) = 98$  кДж/моль,  $\lambda = 1220.7$  нм.

Отсюда видно, что реакция 7 возможна в воде под действием ультрафиолетового излучения с  $\lambda < 311.7$  нм, а реакция 8 — под действием излучения с  $\lambda < 1220.7$  нм.

Образование перекиси водорода возможно через промежуточные частицы: радикалы  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ . Окисление  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{I}^-$  в кислой среде и прекращение окисления в нейтральной и щелочной среде подтверждают такую возможность. Квантовый выход радикалов  $\text{HO}_2^\bullet$  в кислой среде на пучке непрерывного излучения  $\lambda = 253.7$  нм составляет  $0.015 \pm 0.005$ .

В работе [3] исследовались окислительно-восстановительные процессы в растворе метгемоглобина под действием УФ-С излучения ртутной лампы того же типа, что была использована в данной работе. Наблюдалось восстановление метгемоглобина (окисленной формы гемоглобина) до дезоксигемоглобина:



Кислотность раствора метгемоглобина  $\text{pH} = 7.4$ . В такой среде радикал  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$  существует в виде отрицательного ион-радикала  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , который беспрепятственно может взаимодействовать с положительным ионом  $\text{Fe}^{3+}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты работы позволяют предполагать существование механизма воздействия УФ-С излучения на водные растворы через образование радикалов  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ .

[1] Пискарев И. М., Иванова И. П., Трофимова С. В. ХВЭ. 2013. **13**. № 2 С. 152.

[2] Piskarev I. M. Research Journal of Pharmaceutical, biological and chemical science. 2016. **6**, P. 1136.

[3] Пискарев И. М., Бурхина О. Е., Иванова И. П. ХВЭ. 2016. **50**. № 1. С. 75.

## A new mechanism for the action of continuous and pulsed UV–C radiation on water

I. M. Piskarev<sup>1a</sup>, K. A. Astaf'eva<sup>2</sup>, I. P. Ivanova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, Moscow 119991, Russia

<sup>2</sup>Nizhny Novgorod State Medical Academy, Nizhny Novgorod, 603005 Russia

E-mail: <sup>a</sup>i.m.piskarevs@gmail.com

The formation of hydrogen peroxide in bidistilled water under the influence of UV-C radiation from a low-pressure mercury lamp DKB-9 was studied. The yield of hydrogen peroxide was  $(1 \pm 0.2) \cdot 10^{-7} \text{ mol}(\text{l}\cdot\text{s})^{-1}$ . The wavelengths of radiation are estimated, under the influence of which the formation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  is possible. It was assumed that the intermediate product of the reaction formed directly under the action of radiation is the radical  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ . Oxidation–reduction reactions in aqueous solutions containing  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{I}^-$  ions at pH values from 0.8 to 8.1 were studied for its identification. The quantum yield of the  $\text{HO}_2^\bullet$  radicals in an acidic medium under the action of mercury lamp radiation is  $0.015 \pm 0.005$ .

PACS: 82.50.-m

*Keywords:* hydrogen peroxide, the mechanism of formation, UV-C radiation.

*Received 22 March 2018.*

### Сведения об авторах

1. Пискарев Игорь Михайлович — канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-56-31, e-mail: i.m.piskarevs@gmail.com.
2. Астафьева Ксения Александровна — аспирант, e-mail: kseniya130692@yandex.ru.
3. Иванова Ирина Павловна — доктор биол. наук, нач. отдела; e-mail: ivanova.ip@mail.ru.