

Возможности получения воды, активированной излучением плазмы

И. П. Иванова^{1*} И. М. Пискарев^{2†}

¹Приволжский исследовательский медицинский университет МЗ РФ. (ФГБОУ ВО "ПИМУ"МЗ РФ)
Нижний Новгород, 603950, пл. Минина и Пожарского, 10/1

²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ имени Д. В. Скобельцына,
отдел электромагнитных процессов и взаимодействия атомных ядер

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

(Статья поступила 17.06.2019; Подписана в печать 27.06.2019)

Исследовалась концентрация окислительных эквивалентов, образующихся в пробе воды объемом 5 мл под действием излучения генератора искрового разряда ИР50 и продуктов, диффундирующих из области разряда к поверхности воды. Под действием излучения генератора в воде образуются радикалы HO_2^\cdot , перекись водорода, азотистая кислота и комплекс, распадающийся в течение 14 суток на пероксинитрит и пероксиазотистую кислоту. Содержание окислительных эквивалентов определялось путем введения в обработанную воду раствора соли Мора. Выход окисленного трехвалентного железа оценивался по оптической плотности полосы 304 нм. Установлено, что цепная реакция окисления двухвалентного железа под действием активных продуктов, образующихся в воде, не имеет места. Сразу после обработки генератором в течение 3 минут концентрация окислителей составляла 22.4 ± 2.5 (ммоль экв)/л. Она уменьшалась до нуля в течение 14 суток. Основной вклад в выход окисления Fe^{2+} давал комплекс. Вклад азотистой кислоты был в 10 раз меньше. Значение окислительно-восстановительного потенциала сразу после обработки излучением плазмы в течение 3 мин составило $E_{\text{ХСЭ}} = 553 \pm 5$ мВ, величина $\text{pH} = 2.47 \pm 0.05$. В плазмой активированной воде после обработки плазмой скользящего разряда $E_{\text{ХСЭ}} \sim 470$ мВ, $\text{pH} \sim 3.2$. При сопоставимых характеристиках активированной воды энергетические затраты на получение воды излучением плазмы оказываются существенно меньше, чем самой плазмой.

PACS: 82.50.-m

УДК: 544.43

Ключевые слова: излучение плазмы, искровой разряд, окислительно-восстановительный потенциал, выход окисления, pH.

ВВЕДЕНИЕ

Известно применение холодной плазмы для обработки жидкости. В результате контакта плазмы с жидкостью в жидкости образуется широкий спектр вторичных активных частиц [1]. Среди них есть частицы, константы скорости реакций с которыми малы, так что вода после контакта с плазмой длительное время сохраняет химическую активность. Вода, сохраняющая свою активность после контакта с плазмой, называется активированная плазмой, АПВ, (PAW, plasma activated water) [2]. Общей особенностью методов генерирования АПВ является то, что все активные частицы формируются в самом разряде и при контакте с водой диффундируют в нее [3]. Интерес к АПВ связан с тем, что АПВ обладает сильным антимикробным эффектом. Одной из причин применения АПВ является возможность обрабатывать объект одновременно со всех сторон [4].

Когда разряд, генерирующий плазму, происходит на расстоянии от обрабатываемого объекта, в воде также образуются химически активные частицы при условии, что разряд импульсный [5]. Часть активных частиц

образуется непосредственно в самой воде под действием излучения, другая часть образуется при поглощении водой активных частиц, образовавшихся в разряде и диффундирующих до поверхности образца. Состав активных частиц отличается от случая, когда плазма непосредственно контактирует с водой. Обусловлено тем, что УФ излучение разряда с длиной волны $\lambda > 200$ нм, проходящее через воздух, не может разлагать воду на гидроксильные радикалы. А гидроксильные радикалы, образовавшиеся в самом разряде, гибнут на месте образования. В работе [6] сравнивается кислотный эффект самой плазмы и ее импульсного излучения. Установлено, что в обоих случаях достигается один и тот же эффект, но энергетические затраты при использовании излучения плазмы искрового разряда на порядок меньше.

В связи с этим представляет интерес изучить свойства воды, активированной излучением плазмы, так как активация воды излучением может оказаться более выгодным процессом, чем активация самой плазмой. Целью работы является изучение окислительно-восстановительных свойств воды, обработанной излучением плазмы искрового разряда и продуктами, образующимися в самом разряде сразу после обработки и в течение времени, когда вода сохраняет активность (до 14 дней).

*E-mail: ivanova.ip@mail.ru

†E-mail: i.m.piskarev@gmail.com

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Источником излучения плазмы искрового разряда служил генератор ИР50 [5]. Излучатель состоял из разрядного контура и накопительной емкости. Кроме излучения в области разряда генерировались активные частицы, часть из которых могла диффундировать до поверхности обрабатываемого объекта и поглощаться водой. Частота повторения импульсов 50 Гц, длительность переднего фронта импульса 50 нс, полная длительность импульса 5 мкс, энергия, выделяемая в одном импульсе 1.22×10^{-2} Дж.

Использовался ультрафиолетовый облучатель ОУФК-01 «Солнышко» (НПП «Солнышко», Россия) с лампой ДКБ-9 мощностью 9 Вт. Корпус лампы из увиолевого стекла, не пропускающего излучение с $\lambda < 200$ нм. Лампа работает в непрерывном режиме, дает монохроматическое излучение с длиной волны 253.7 нм. Поток фотонов составляет, согласно паспортным данным, $I_0 = 5.4 \times 10^{-8}$ моль·см⁻²·с⁻¹ на расстоянии 3 см от поверхности лампы.

Активированную воду получали путем обработки пробы воды объемом 5 мл искровым разрядом в течение 3 мин. Расстояние между поверхностью жидкости и областью разряда составляло 30 мм. После обработки пробы помещали в плотно закрывающиеся контейнеры объемом 50 мл.

Спектры поглощения измеряли спектрофотометром СФ-102, толщина кварцевой кюветы 10 мм. Оптическая плотность $A = \lg(I_0/I)$ (Бел) измерялась относительно дистиллированной воды. Концентрация перекиси водорода оценивалась путем введения свежеприготовленного реактива $TiCl_3$. Перекись водорода образует с $TiCl_3$ комплекс, имеющий полосу поглощения 410 нм. Концентрация азотистой кислоты определялась по пику 371 нм ($\epsilon = 51$ л·моль⁻¹·см⁻¹) на основании данных работы [7].

Содержание окислительных эквивалентов в обработанной воде определяли по выходу окисления двухвалентного железа, вводимого в пробу после обработки. В качестве раствора двухвалентного железа использовали дозиметр Фрикке: водный раствор соли Мора 2 г/л, ($Fe^{2+} = 5.1 \times 10^{-3}$ моль/л), в который добавляли 21 мл/л концентрированной серной кислоты (0.4 М) и 50 мг/л NaCl. Кислотность раствора Фрикке рН=0.8. В пробу воды вводили 25 мл раствора Фрикке сразу после обработки (день 0), на следующий день после обработки (день 1), на второй день после обработки (день 2), и так далее до дня 14. После введения раствора Фрикке пробы продолжали хранить в тех же закрытых контейнерах. Определено время, необходимое для расходования всех активных частиц в реакции с Fe^{2+} . На основании этого за концентрацию окислительных эквивалентов принимали концентрацию окисленного трехвалентного железа Fe^{3+} через 9 дней после введения в пробу раствора Фрикке. Получена зависимость концентрации окислительных эквивалентов в пробе воды по истечении заданного времени t (от 0

до 14 дней) с момента обработки до введения раствора Фрикке.

Содержание окисленного трехвалентного железа определяли по оптической плотности полосы 304 нм, коэффициент экстинкции $\epsilon \sim 2100$ л·моль⁻¹·см⁻¹ [8]. В случае, когда оптическая плотность этой полосы оказывалась больше 1.5, пробу разбавляли 0.4 М серной кислотой. В качестве контрольной пробы использовалась дистиллированная вода, в которую также вводили раствор Фрикке (5 мл дистиллированной воды и 25 мл раствора Фрикке).

Окислительно-восстановительный потенциал определяли платиновым электродом относительно хлор-серебряного. Для этого эксперимента обрабатывали пробу воды объемом 30 мл. После обработки воду помещали в стакан объемом 50 мл, который герметически закрывали крышкой. Через отверстия в крышке вводили платиновый и хлор-серебряный электрод. Измерения продолжались 14 дней. Потенциал и величину рН измеряли прибором Эконикс-эксперт 001. Использовалась дважды дистиллированная вода, рН=6.5 и химически чистые реактивы.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было установлено, что химическая активность воды, проявляющаяся в изменении спектров поглощения и величины рН, сохраняется до 14 суток после обработки искровым разрядом [5], поэтому измерения характеристик воды продолжались 14 дней.

Под действием излучения образуются радикалы HO_2 , перекись водорода, азотистая кислота, распадающаяся на азотную, и долгоживущий комплекс, медленно распадающийся на пероксинитрит и пероксиазотистую кислоту [5]. Соединения азота образуются также при поглощении водой продуктов, диффундировавших из области разряда. Для разных окислителей константы скорости реакции с двухвалентным железом отличаются, это определяет время реакции. Концентрация перекиси водорода мала, и она не играет заметной роли в исследуемом процессе.

Установлено, что реакции Fe^{2+} со всеми активными частицами заканчиваются через 9 дней. Поэтому для определения содержания окислительных эквивалентов в пробе брали величину оптической плотности полосы 304 нм через 9 дней после введения в пробу раствора Фрикке.

Результаты эксперимента, концентрация окислительных эквивалентов в пробе воды сразу после обработки и при хранении до 14 дней представлены в таблице. Наибольшая концентрация достигается сразу после обработки, со временем хранения она уменьшается. Фоновое значение концентрации, определяемое самопроизвольным окислением двухвалентного железа в контрольной пробе, составляет 0.04 ± 0.02 (ммоль.экв)/л. В пределах ошибок концентрация окислителей на 14 день после обработки близка фоновой. Это означает, что за

Таблица I: Характеристики воды, активированной излучением плазмы искрового разряда сразу после обработки (день 0) и в течение 14 дней после

Дни	Концентрация окислителей, (ммоль экв)/л	ОВП, $E_{ХСЭ}$, мВ	pH
0	22.4 ± 2.5	553 ± 5	2.47 ± 0.05
1	10.8 ± 1.1	556 ± 5	2.4 ± 0.05
2	4.64 ± 0.6	567 ± 5	2.38 ± 0.05
3	1.79 ± 0.3	574 ± 6	2.35 ± 0.05
4	1.6 ± 0.3	626 ± 9	2.31 ± 0.05
5	0.88 ± 0.15	625 ± 9	2.31 ± 0.05
6	0.64 ± 0.12	630 ± 10	2.31 ± 0.05
7	0.48 ± 0.11	620 ± 9	2.29 ± 0.05
8	0.76 ± 0.09	626 ± 9	2.29 ± 0.05
9	0.35 ± 0.08	609 ± 8	2.27 ± 0.05
10	0.5 ± 0.07	606 ± 8	2.27 ± 0.05
11	0.31 ± 0.06	599 ± 7	2.27 ± 0.05
12	0.28 ± 0.06	614 ± 8	2.25 ± 0.05
13	0.094 ± 0.02	588 ± 6	2.25 ± 0.05
14	0.05 ± 0.02	585 ± 6	2.23 ± 0.05

14 дней все окислители, первоначально образовавшиеся в пробе, распадаются. Но вода сохраняет окислительную активность до 14 суток.

Из таблицы видно, что сразу после обработки концентрация окислительных эквивалентов 22.4 ± 2.5 (ммоль.экв)/л. Продуктом, который непосредственно идентифицируется по спектру поглощения пробы обработанной воды, является азотистая кислота [7]. Концентрация азотистой кислоты после обработки пробы воды в течение 3 мин мала, она составляла: 2.35 ± 0.25 ммоль/л. Поэтому образованием только азотистой кислоты нельзя объяснить наблюдаемый выход окислительных эквивалентов. Большой выход окисления двухвалентного железа мог бы быть связанным с цепной реакцией. Проведенные эксперименты показывают, что под действием $\text{HO}_2\cdot$, H_2O_2 и HNO_2 цепная реакция не имеет место.

Таким образом, под действием обработки искровым разрядом в воде образуются окислители, концентрация которых значительно больше концентрации окислителей, которые были непосредственно идентифицированы. Можно предположить, что основную роль играет комплекс, распадающийся на пероксинитрит и пероксиазотистую кислоту.

Значения окислительно-восстановительного потенциала $E_{ХСЭ}$ за 14 дней представлены в таблице. Величина $E_{ХСЭ}$ первые 4 дня увеличивается, с 4 по 10 день держится в пределах ошибок на одном уровне, с 11 по 14 день уменьшается.

Величина pH измерялась в той же пробе воды 30 мл, обработанной 1 час. Сразу после обработки $\text{pH} = 2.47$, со временем хранения уменьшается и достигает на 4-й день значения $\text{pH} = 2.31$. Далее в течение 5–14 суток величина pH продолжает уменьшаться.

В дистиллированной воде $\text{pH} = 6.5$ и $E_{ХСЭ} = 420$ мВ. Значение $E_{ХСЭ}$ определяется концентрацией растворенного кислорода. При обработке генератором ИР50 в воде накапливаются кислотные остатки, поэтому pH уменьшается, а $E_{ХСЭ}$ увеличивается.

Когда комплекс на 13–14-й день распадается, в растворе остаются продукты, не обладающие окислительной активностью, но меняющие остаточное значение pH. Изменения $E_{ХСЭ}$ после обработки могут быть связаны с изменениями состава продуктов, остающихся в пробе.

Под действием излучения ртутной лампы с длиной волны 253.7 нм изменения характеристик воды за время обработки, много большее 3 минут, не наблюдалось. Отсюда следует, что основную роль в достижении химического эффекта имеет импульсный характер излучения плазмы и более короткая длина волны.

В работе [2] детально обсуждаются свойства АПВ (PAW), полученной с помощью скользящего разряда, и возможности применения этой воды. Воду предлагается применять для обработки продуктов. Сравним характеристики АПВ и воды, активированной излучением плазмы. Концентрация нитритов и нитратов в воде, обработанной скользящим разрядом 2 минуты, составляет 68 мг/л (или не более 1.5 ммоль/л). В воде, обработанной излучением плазмы, концентрация нитритов, обладающих более сильным антимикробным действием, чем нитраты, составляет 2.35 ± 0.25 ммоль/л. Другие окислители, концентрация которых в 10 раз больше, могут давать дополнительный эффект. После 3 минут обработки излучением плазмы окислительно-восстановительный потенциал $E_{ХСЭ} = 550\text{--}520$ мВ, величина $\text{pH} = 3.1 \pm 0.05$. После обработки скользящим разрядом $E_{ХСЭ} \sim 470$ мВ, $\text{pH} = 3.2$. Детальное сравне-

ние энергетических затрат на обработку воды скользящим разрядом и излучением плазмы проведено в работе [6]. Показано, что в случае излучения плазмы энергетические затраты существенно меньше.

ванной. Активность сохраняется длительное время. Ее характеристики позволяют использовать воду для тех же целей, что и плазмой активированную. Но энергетические затраты меньше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Под действием излучения плазмы и продуктов, образующихся в самом разряде, вода становится активиро-

-
- [1] *Bruggeman J., Kushner M.J., Locke B.R. et al. // Plasma Sources Sci. Technol. 2016. 25. 053002.*
- [2] *Thirumdas R., Kothakota A., Annapure U., Siliveru K., Blundell R., Gatt R., Valdramidis V.P. // Trends in Food Science & Technology. 2018. 77. P. 21.*
- [3] *Brisset J.-L., Pawlat L. // Plasma Chem. Plasma Process. 2016. 36(2). P. 355.*
- [4] *Schnabel U., Niquet R., Schmidt C., Stachowiak J., Schluter O., Andrasch M., Ehlbeck J. // International Journal of Environmental & Agriculture Research. 2016. 2. P. 212.*
- [5] *Пискарев И.М., Астафьева К.А., Иванова И.П. // Биофизика. 2017. 62(4). С. 674.*
- [6] *Пискарев И.М. // Химия высоких энергий. 2016. 50, № 4. С. 311.*
- [7] *Пискарев И.М. // Химия высоких энергий. 2018. 52, № 4. С. 331.*
- [8] *Пикаев А.К. Дозиметрия в радиационной химии. М.: Наука, 1975.*

The possibility of obtaining water, activated by plasma radiation

I. P. Ivanova^{1,a}, I. M. Piskarev^{2,b}

¹*Federal Public Budgetary Educational Institution of Higher Education "Volga Research Medical University" of the Ministry of Health of Russia. Nizhny Novgorod, 603950, Minin and Pozharsky square, 10/1*

²*Lomonosov Moscow state university, D. V. Skobeltsyn institute of nuclear physics, department of electromagnetic processes and atomic nuclei interactions. Moscow 119991, Russia*
E-mail: ^a*ivanova.ip@mail.ru*, ^b*i.m.piskarev@gmail.com*

The concentration of oxidative equivalents formed in a 5 mL sample of water under the action of radiation from a spark discharge generator SD50 was investigated. Under the action of generator radiation in water, the radicals HO₂, hydrogen peroxide, nitrous acid and complex, which decompose within 14 days into peroxyxynitrite and peroxyxynitrous acid, are formed. The concentration of oxidative equivalents was determined by introducing a solution of Mohr's salt into the treated water. The yield of ferric ions was estimated from the absorbance of 304 nm line. It was established that the chain reaction of ferrous iron oxidation under the action of active products formed in water does not take place. Immediately after 3 minutes treatment, the concentration of oxidizing equivalents was 22.4±2.5 (mmol equiv)/L. It decreased to zero within 14 days. The value of red-ox potential immediately after treatment with plasma radiation for 3 minutes was EAg-Cl = 553±5 mV, pH = 2.47±0.05. In plasma activated water after treatment with plasma of gliding arc discharge EAg-Cl ~ 470 mV, pH ~ 3.2. The energy costs of obtaining water by plasma radiation are significantly less than by plasma itself.

PACS: 82.50.-m

Keywords: plasma radiation, spark discharge, red-ox potential, yield of oxidation, pH.

Received 17 June 2019.

Сведения об авторах

1. Иванова Ирина Павловна — доктор биол. наук, доцент, начальник отдела; тел.: 8-831-435-45-16, e-mail: ivanova.ip@mail.ru.
2. Пискарев Игорь Михайлович — канд. физ.-мат. наук, доцент, вед. науч. сотрудник; e-mail: i.m.piskarev@gmail.com.