

**В.В. Гончарук, А.О. Самсони-Тодоров, О.В. Зуй,
И.Ю. Романюкина, В.А. Яременко**

ФОТОЛИЗ ВОД С РАЗНЫМ ИЗОТОПНЫМ СОСТАВОМ

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев
samsoni-@ukr.net

Исследованы особенности изменения физико-химических свойств воды с различным изотопным составом после ее фотолиза под воздействием облучения кварцевой аргонртутной лампой низкого давления (ДРБ-20) при длине волны 185 нм. Результаты опытов по фотолизу легкой, высокоомной и тяжелой вод свидетельствуют, что легкая вода в наибольшей степени подвержена фотокаталитическому разложению при облучении по сравнению с высокоомной и тяжелой водами, что обусловлено, в первую очередь, меньшей прочностью ее водородной связи.

Ключевые слова: изотопный состав, кластеры, коэффициент экстинкции, монохроматическое облучение, радикалы, фотокатализаторы, фотолиз.

Введение. Фотолиз – это химическая реакция, при которой химические соединения разлагаются под действием фотонов электромагнитного излучения. В ходе фотолиза вода разлагается на водород и кислород с промежуточным образованием радикалов гидроксила, супероксида, а также пероксида водорода. Этот процесс ускоряется в присутствии различных фотокатализаторов, имеющих в своем составе переходные металлы. Фотолиз воды происходит при облучении ее светом различных длин волн. Однако фотолиз вод разного изотопного состава при облучении монохроматическим светом с длиной волны 184,9 нм до сих пор не изучался.

Цель данной работы – исследование изменения физико-химических свойств воды с различным изотопным составом после ее фотолиза.

При проведении фотокаталитической реакции важным является рациональный выбор светоисточников. Критерием этого выбора, кроме подбора необходимого спектра излучения, является повышение

светоотдачи лампы, ее долговечности, экологичности и комфортности [1 – 4].

У эксимерных ламп большая часть лучистого потока сосредоточена в УФ- или ВУФ-диапазоне, в сравнительно узкой спектральной зоне полушириной от 2 до 30 нм (в зависимости от рабочей молекулы) [5].

Однако одним из наиболее широко используемых источников ультрафиолетового и видимого света при проведении фотохимических экспериментов являются ртутные лампы [6, 7].

Для большинства источников ультрафиолетового и видимого излучения аргонртутных ламп высокого, среднего и низкого давления характерны линейчатые спектры излучения с набором монохроматических или квазимонохроматических полос излучения (если ширина полосы излучения $\Delta\lambda$ мала по сравнению с средней длиной волны λ).

Общий поток излучения (мощность излучения) I_e равен интегралу от спектральной плотности потока излучения (спектральной плотности мощности излучения) $I_e(\lambda)$ по всем интервалам длин волн $d\lambda$:

$$I_e = \int I_e(\lambda) d\lambda. \quad (1)$$

Интеграл в выражении (1) можно заменить суммой интенсивностей полос излучения в случае использования в качестве источника излучения ламп с линейным спектром:

$$I_e = \sum_i I_{\lambda_i}. \quad (2)$$

При использовании величины оптической плотности D уравнение (2) принимает вид:

$$I_n = \sum_i I_{\lambda_i} \eta_i (1 - 10^{-D_j^{\lambda_i}}), \quad (3)$$

где I_n – суммарный поток поглощенного света по всем длинам волн; I_{λ_i} – поток излучения при длине волны λ_i ; $D_j^{\lambda_i}$ – оптическая плотность j -вещества при длине волны λ_i ; η_i – коэффициент использования светового потока источника при длине волны λ_i .

При непрерывном изменении длины волны монохроматического света получают зависимость оптической плотности от длины волны, т. е. спектр поглощения, представляющий собой в координатах $D - \lambda$ (или $D - \nu$, где ν – волновое число, см⁻¹), как правило, сложную кри-

вую вследствие наложения нескольких индивидуальных полос поглощения.

Лампы низкого давления типа ДРБ имеют только две интенсивные линии излучения при $\lambda = 253,7 \approx 254$ и $\lambda = 184,9 \approx 185$ нм. Поток излучения при $\lambda = 185$ нм составляет до 39% от $\lambda = 254$ нм в вакууме [6]. В реальных промышленных образцах этот поток составляет $\sim 20\%$ от $\lambda = 254$ нм.

Таким образом, выражение потока излучения для таких ламп можно представить следующим образом:

$$I_{\text{ДРБ}} = I_{254} + I_{185}, \quad (4)$$

где $I_{\text{ДРБ}}$ – общий поток излучения лампы низкого давления типа ДРБ; I_{254} – поток излучения при длине волны $\lambda = 254$ нм; I_{185} – то же при $\lambda = 185$ нм.

Поэтому, учитывая оптическую плотность и поглощение только на этих длинах волн, уравнение (3) принимает вид:

$$I_n = I_{185} \eta_{185} (1 - 10^{-D_{185}}) + I_{254} \eta_{254} (1 - 10^{-D_{254}}). \quad (5)$$

В случае фотокаталитических реакций, в частности при расчете эффективных радиусов фотореактора, возникает необходимость учитывать оптические плотности, концентрации и экстинкции четырех основных компонентов фотохимических процессов: растворенного компонента, загрязняющего воду; окислителя; фотокатализатора; непосредственно растворителя – воды.

В области поглощения света > 200 нм уравнение для оптической плотности при $\lambda = 254$ нм (D_{254}) будет иметь трехкомпонентный состав:

$$D_{254} = \varepsilon_3^{254} C_3 h + \varepsilon_O^{254} C_O h + \varepsilon_{\Phi}^{254} C_{\Phi} h, \quad (6)$$

а выражение для оптической плотности раствора при $\lambda = 185$ нм (D_{185}) принимает вид:

$$D_{185} = \varepsilon_3^{185} C_3 h + \varepsilon_O^{185} C_O h + \varepsilon_{\Phi}^{185} C_{\Phi} h + \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}^{185} C_{\text{H}_2\text{O}} h, \quad (7)$$

где ε_3^λ – коэффициент экстинкции загрязняющего вещества при длине волны λ ; C_3 – концентрация загрязняющего вещества; ε_0^λ – коэффициент экстинкции окислителя при длине волны λ ; C_0 – концентрация окислителя; ε_Φ^λ – коэффициент экстинкции фотокатализатора при длине волны λ ; C_Φ – концентрация фотокатализатора; $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}^\lambda$ – коэффициент экстинкции воды при длине волны λ ; $C_{\text{H}_2\text{O}}$ – концентрация воды; h – оптическая толщина слоя.

Реальные величины коэффициентов экстинкции составляют [8]: $\varepsilon_{\text{O}_2}^{254} = 169$; $\varepsilon_{\text{O}_2}^{254} = 330$; $\varepsilon_{\text{O}_2}^{254} = 2,29$; $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}^{185} = 14,3 \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

В связи с тем, что концентрация молекул воды на несколько порядков выше концентрации остальных растворенных компонентов уравнения (7) ($55,4 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$), для систем, не содержащих посторонние примеси, например ПАВ, получим:

$$\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}^{185} C_{\text{H}_2\text{O}} \gg \varepsilon_3^{185} C_3 + \varepsilon_0^{185} C_0 + \varepsilon_\Phi^{185} C_\Phi, \quad (8)$$

$$D_{185} \approx \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}^{185} C_{\text{H}_2\text{O}} h. \quad (9)$$

То есть основным поглощающим свет компонентом в области 185 нм служит вода, и именно фотохимические превращения H_2O являются ведущими в процессе окисления органических загрязняющих веществ. При этом продукты ее фотолиза (радикалы $\text{HO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, O_2^- ; пероксид водорода) могут выполнять как роль окислителей, так и катализатора [9,10]. Величина поглощения воды $A_{185} = \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}^{185} C_{\text{H}_2\text{O}} = 792 \text{ см}^{-1}$ столь велика, что реальная глубина проникновения света в воде (см) будет определяться как [11]:

$$h = \frac{D_{185}}{A_{\text{H}_2\text{O}}^{185}} = \frac{1}{792} \leq 12,6 \cdot 10^{-4}, \quad (10)$$

$$h = \frac{D_{185}}{A_{\text{H}_2\text{O}}^{185}} = \frac{2}{792} \leq 25,2 \cdot 10^{-4}. \quad (11)$$

Численное значение оптической плотности $D_{185} = 1$ означает снижение энергетической освещенности на глубине h в 10 раз, т.е. до 10% ее исходной величины, $D_{185} = 2$ – до 1% ее исходной величины, т.е. в 100 раз.

Таким образом, реализовать монохроматическое УФ-излучение с интенсивной линией излучения 185 нм можно при использовании его в очень малом слое жидкости. При этом жидкость должна контактировать непосредственно с лампой во избежание поглощения кислородом воздуха вакуумного излучения.

Методика эксперимента. При определении эффективности фотолитических процессов разложения воды с разным изотопным составом были выбраны: легкая вода с концентрацией дейтерия 18,9 ppm, высокоомная вода – 147,5 ppm, а также тяжелая вода, содержащая 92,4% D₂O.

В качестве УФ-излучателя с $\lambda = 185$ нм использовали кварцевую аргонортутную лампу низкого давления ДРБ-20 в очень малом слое жидкости. Диаметр лампы – 17, длина – 470 мм. Лампа была вертикально погружена в кварцевый кожух с внутренним диаметром 19 мм.

Для определения световых потоков, использованных при проведении фотохимических реакций, применяли измеритель световых потоков ИСП-1, который соответствовал группе 2 по ГОСТу 24469-80. Мощность линии излучения с длиной волны 185 нм составляла 1 Вт.

Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) измеряли прибором mV ORP by HANNA, а pH – pH-метром Checker by HANNA, не требующим вспомогательного электрода. Кинетическую вязкость (γ) измеряли по методике [12]. Относительная ошибка определения – $\pm 0,0017$.

Обработку образцов воды вакуумным УФ-излучением проводили в течение 30 мин. Мощность излучения при длине волны $\lambda = 185$ нм – 1Вт. Начальная температура раствора составляла 15, конечная – 23°C. Объем пробы – 65,0 см³.

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 и 2 представлены данные по фотолизу различных вод при $\lambda = 185$ нм.

Из табл. 1 видно, что кинетическая вязкость легкой и тяжелой вод в результате облучения уменьшается, а поверхностное натяжение возрастает. В высокоомной воде наблюдается стабильность кинетической вязкости при облучении и снижение показателей поверхностного натяжения.

Следует отметить, что из легкой воды в результате фотолиза выделяется максимальное количество водорода, о чем свидетельствует полученное отрицательное значение редокс-потенциала данной воды (табл. 2). При этом фотолиз легкой воды проходит наиболее полно,

однако в меньшей степени подвержены ему высокоомная и тяжелая воды.

Таблица 1. Изменение кинетической вязкости, плотности и поверхностного натяжения вод различного изотопного состава в результате УФ-облучения

Показатели	До облучения	После облучения
	Легкая вода (D = 18,9 ppm)	
Кинетическая вязкость, мм ² /с	1,1184	1,0976
Плотность, г/см ³	0,9994*	0,9987*
	0,9981**	0,9982**
Поверхностное натяжение, мН/м	72,84	74,24
	Высокоомная вода (D = 147,5 ppm)	
Кинетическая вязкость, мм ² /с	1,0809*	1,0809*
Плотность, г/см ³	0,9982	0,9982
Поверхностное натяжение, мН/м	68,5	67,5
	Тяжелая вода (D ₂ O = 92,4%)	
Кинетическая вязкость, мм ² /с	1,3186***	1,2963***
Плотность, г/см ³	1,1040** – 1,1052**	1,1025**
Поверхностное натяжение, мН/м	67,59***	68,05***

* При 17, ** 20, *** 12°С.

Таблица 2. Изменение окислительно-восстановительного потенциала, концентрации пероксида водорода и рН вод различного изотопного состава в результате УФ-облучения

Показатели	До облучения	После облучения
	Легкая вода (D = 18,9 ppm)	
ОВП	208,0	–64,0 (через 10 мин)
H ₂ O ₂ , мг/дм ³ (через 60 мин)	<1 · 10 ⁻⁷	3 · 10 ⁻⁷
рН	7,47	6,48

Продолжение таблицы 2

	Высокоомная вода ($D = 147,5 \text{ ppm}$)	
ОВП	308,0 – 310,0	162,0
H_2O_2 , мг/дм ³ (через 60 мин)	$<1 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
pH	3,62	3,79
	Тяжелая вода ($\text{D}_2\text{O} = 92,4\%$)	
ОВП	208,0	220,0
H_2O_2 , мг/дм ³ (через 60 мин)	$<1 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
pH	7,62	5,7

Известно, что вода имеет кластерную структуру, меняющуюся с изменением температуры и других условий [13].

Кластеры, состоящие из молекул тяжелой воды (D_2O), более прочны и устойчивы из-за изотопных эффектов дейтерия, обусловленных увеличением молекулярной массы D_2O (20,028 г/моль) на 10% по сравнению с H_2O (18,015 г/моль). Структура молекулы D_2O такая же, как и у H_2O , с небольшим отличием в длине ковалентных связей. Тяжелая вода закипает при 101,44, замерзает при 3,82°C, имеет плотность 1,10539 г/см³ (при 20°C), причем максимум плотности приходится не на 3,98°C, как у обычной воды, а на 11,2°C (1,106 г/см³). Подвижность ионов D_3O^+ на 28,5% ниже, чем H_3O^+ , а иона OD^- – на 39,8% ниже, чем OH^- . Константа ионизации D_2O имеет меньшее значение, чем таковая H_2O . Это означает, что D_2O обладает более гидрофобными свойствами, чем H_2O . Все указанные эффекты приводят к тому, что связи, сформированные атомами дейтерия, отличаются по прочности и энергии от аналогичных водородных связей, образованных с участием водорода (дейтериевые связи несколько прочнее водородных связей). Длина связи O – H составляет 1,01, длина связи O – D – 0,98 Å; угол D – O – D – 106°. Замещение H на D влияет на устойчивость и геометрию водородных связей довольно сложным образом, и путем изменения колебательной энергии водородной связи может менять конформационную динамику структур, объединенных водородными (дейтериевыми) связями в ассоциаты. В целом, изотопные эффекты стабилизируют водородные связи с дейтерием, что приводит к большей устойчивости ассоциатов, образованных из молекул D_2O [14].

Таким образом, исходя из большей устойчивости водородных связей в высокоомной и тяжелой водах, можно прийти к заключению, что такие воды в меньшей степени подвержены фотолизу, чем легкая вода, что и подтвердили наши эксперименты.

Выводы. Опыты по фотолизу легкой, высокоомной и тяжелой вод показали, что первая в наибольшей степени подвержена фотолитическому разложению светом с длиной волны 185 нм. Этот факт согласуется с данными, указывающими на меньшую прочность водородных связей в легкой воде по сравнению с другими типами испытанных вод.

Резюме. Розглянуто особливості процесу зміни фізико-хімічних властивостей води з різним ізотопним складом після її фотолізу під дією опромінення кварцевою лампою низького тиску (ДРБ-20) з лінією випромінювання 185 нм. Результати досліджень по фотолизу легкої, високоомної та важкої вод засвідчують, що легка вода в найбільшій мірі підлягає фотокаталітичному розкладу в порівнянні з високоомною та важкою водами, що обумовлено, в першу чергу, меншою міцністю її водневих зв'язків.

*V.V. Goncharuk, A.O. Samsoni-Todorov, O.V. Zuy,
I.Iu. Романюкіна, V.A. Yaremenko*

PHOTOLYSIS OF WATER WITH DIFFERENT ISOTOPIC COMPOSITION

Summary

The features of the process of changes in physico - chemical properties of water with different isotopic composition after photolysis under irradiation by quartz lamp of low pressure (DRB-20) with 185 nm emission line were studied. Light water is better subject to photolysis than high-resistance water and heavy water. This is due primarily to lesser strength of its hydrogen bonds.

Список использованной литературы

- [1] *Smith W.J.* Modern Optical Engineering; the Design of Optical Systems/ 3rd ed. – New York: McGraw-Hill, 2000 – 645 p.

- [2] *Molinari R., Palmisano L., Drioli E., Schiavello M. J.* // *Membrane Sci.* – 2002. – 206. – P. 399–415.
- [3] *Nappolian B., Choi H. C., Sakhivel S. et al.* // *J. Hazard. Materials.* – 2002. – 89, N2. – P. 303–317.
- [4] *Malato S., Blanco J., Fernandez A.R.-Alba, Aguera A.* // *Chemosphere.* – 2000. – 40. – P. 403–409.
- [5] *Kogelschatz U.* // *Plasma Chem. and Plasma Proc.* – 2003. – 23, N 1 – P. 1–45.
- [6] *Рохлин Г.Н.* Разрядные источники света. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 720 с.
- [7] *Крюков А.И., Кучмий С.Я.* Основы фотохимии координационных соединений. – К.: Наук. думка, 1990. – 280 с.
- [8] *Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В.* Оптические постоянные природных и технических сред. – Л.: Химия, 1984. – 218 с.
- [9] *Sosnin E.A., Oppenlander T., Tarasenko V.F.* // *J. Photochem. and Photobiol., C.* – 2006. – 7. – P. 145–163.
- [10] *Проточный УФ-фотореактор барьерного разряда для облучения жидкостей и газов* // *Письма в Журн. теор. физики.* – 2012. – 38, Вып. 7. – С. 8–20.
- [11] *Пат. 96371 Україна МПК C02F 1/32 / В.В. Гончарук, О.О. Самсонитодоров, О.О. Самсонитодорова, В.О. Яременко.* – Опубл. 25.10.2011, Бюл. № 20.
- [12] *Вайсбергер А.* Физические методы органической химии. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1950. – Т.1. – 583 с.
- [13] *Гончарук В.В.* Наука о воде. – К.: Наук. думка, 2010. – 508 с.
- [14] *Сыроежкин А.В., Смирнов А.Н., Гончарук В.В., Успенская Е.В., Николаев Г.М., Попов П.И., Кармазина Т.В., Самсонитодоров А.О., Лапшин В.Б.* // *Журн. "Исследовано в России".* – 2006. – №3. – С. 843–854.

Поступила в редакцию 21.03.2014 г.