МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ УФ-С ИЗЛУЧЕНИЯ ЧЕРЕЗ ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ HO2•

Пискарев И.М., Астафьева К.А.1, Иванова И.П.1

НИИЯФ МГУ, Россия, Москва, i.m.piskarev@gmail.com
1Нижегородская государственная медицинская академия, Россия, Нижний Новгород,
 ivanova.ip@mail.ru

Механизмы воздействия излучения УФ-C диапазона, способного проходить через воздух, (200 – 280 нм) 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 излучение воздействует на воду, в которой есть растворенный кислород, то возможны реакции типа I и II с сенсибилизатором в триплетном состоянии. Роль сенсибилизаторов могут играть какие-либо примеси воды. В реакции типа I образуется ион-радикал O2•−, в реакции типа II – синглетный кислород. В случае, когда в воде нет сенсибилизатора, под действием УФ-С излучения с λ < 246 нм в принципе возможен распад молекулы воды с образованием гидроксильных радикалов. Однако вероятность этого процесса под действием УФ-С излучения мала.

Изучена возможность образования в чистой воде под действием излучения УФ-C диапазона радикалов HO2•/O2•−. Образование радикалов HO2•/O2•− можно рассматривать как новый механизм воздействия фотонов видимого и ультрафиолетового диапазона на водные растворы [1]. Радикалы HO2• в кислой среде являются окислителями, а их взаимодействие приводит к образованию перекиси водорода. Перекись водорода была обнаружена по реакции с TiCl3, ее выход составил (1 ± 0.2) 10−7 моль(л с)−1. Можно предположить, что молекулы воды, возбужденные УФ-С излучением, приводят к образованию перекиси водорода:

 H2O\* + H2O 🡪 H2O2 + H2 (1)

В присутствии растворенного кислорода возможен другой процесс:

 H2O\* + O2 🡪 H2O2 + ½ O2 (2)

Оценим энергетическую возможность осуществления реакций 1 и 2. Стандартная энтальпия образования жидкой воды при температуре 298 °К составляет − 285.8 кДж/моль, перекиси водорода − 187.8 кДж/моль, энтальпия образования простых веществ H2 и O2 полагается равной нулю. Реакции 1 и 2 эндотермические, изменение энтальпии для реакции 1: ΔH = −187.8 − 2(−285.8) = 383.8 кДж/моль, что соответствует длине волны λ = 311.7 нм. Изменение энтальпии для реакции 2: ΔH = −187.8 − (−285.8) = 98 кДж/моль, λ = 1220.7 нм.

Отсюда видно, что реакция 1 возможна в воде под действием ультрафиолетового излучения с λ < 311.7 нм, а реакция 2 под действием излучения с λ < 1220.7 нм. В воде есть уровни, заселяющиеся во всем диапазоне 200 – 800 нм, хотя их вероятность возбуждения мала. Для идентификации радикала HO2•/O2•− изучались окислительно-восстановительные реакции в водных растворах, содержащих ионы Fe2+, Fe3+ и I− при значениях pH от 0.8 до 8.1. Квантовый выход радикалов HO2• в кислой среде под действием излучения ртутной лампы составляет 0.015 ± 0.005.

Литература.

1. Пискарев И.М., Иванова И.П., Трофимова С.В. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 2. С. 152.