

УДК 546.212; 544.032; 541.515; 661.491

**В.В. Гончарук, С.А. Доленко,
А.М. Кравченко, А.О. Самсоны-Тодоров**

**КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРОКСИДА
ВОДОРОДА ПРИ ВАКУУМНОМ
УЛЬТРАФИОЛЕТОВОМ ОБЛУЧЕНИИ ВОДЫ**

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

Показана возможность образования пероксида водорода при обработке образцов различных типов воды (высокоомной, дистиллированной и водопроводной) вакуумным ультрафиолетовым излучением ($\lambda = 185$ нм). Установлено влияние температуры, рН и растворенного CO_2 на кинетику образования пероксида водорода при фотолизе воды.

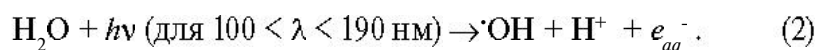
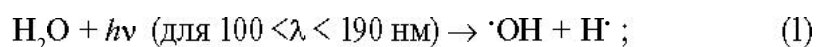
Ключевые слова: вакуумное ультрафиолетовое излучение, вода, гидроксильный радикал, пероксид водорода, фотолиз.

Введение. Альтернативой традиционным способам удаления органических загрязняющих веществ является комбинированные окислительные процессы. Среди них ведущее место принадлежит технологиям, при которых используют обработку ультрафиолетовым (УФ) излучением в присутствии сильных и естественных для природной среды окислителей и фотокатализаторов. В результате генерируются реакционноспособные частицы и достигается высокий окислительный эффект [1, 2]. Так, комбинации УФ-излучения с добавками химических реагентов-окислителей (H_2O_2 -УФ; O_3 -УФ; H_2O_2 - O_3 -УФ) нашли широкое практическое применение [2 – 10]. При этом предпочтительным является диапазон 200 – 280 нм, в котором излучение поглощается большинством компонентов, содержащихся в воде. Однако более перспективным считается диапазон 100 – 200 нм, относящийся к вакуумному УФ-излучению (ВУФ). В этом диапазоне коэффициент погло-

© В.В. Гончарук, С.А. Доленко, А.М. Кравченко, А.О. Самсоны-Тодоров, 2016

щения дистиллированной воды достаточно высок ($10^3 - 10^4 \text{ см}^{-1}$) [11], что приводит к эффективному разложению молекул воды.

Основными реакциями разложения воды являются гомолиз и ионизация воды [12, 13]:



При этом квантовый выход гидроксильных радикалов при ВУФ-фотолизе воды с длиной волны $\lambda = 185 \text{ нм}$ составляет 0,33, а для получения гидратированных электронов – 0,02 – 0,04 [14].

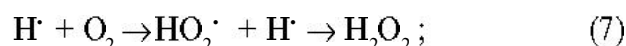
В присутствии кислорода атом водорода и гидратированный электрон принимают участие в следующих реакциях:



Таким образом, воздействие ВУФ-излучения обеспечивает образование ряда активных форм, как, например, $\cdot\text{OH}$, $\text{H} \cdot$, e_{aq}^- , $\cdot\text{O}_2^-$, $\text{HO}_2 \cdot$, при этом отпадает необходимость использования дополнительных реагентов-окислителей при очистке водных объектов от органических токсикантов. Сведения о ВУФ-фотолизе воды и деструкции растворимых органических веществ представлены в [13, 15 – 17]. Однако в настоящее время не хватает систематических исследований в этом направлении.

Цель данной работы – изучение влияния температуры, рН и растворенного CO_2 на кинетику образования пероксида водорода, а также изменение некоторых физико-химических свойств различных типов воды при их ВУФ-облучении.

Поскольку пока не существует способа детектирования непосредственно радикалов воды, процесс ее разложения предлагается исследовать через обнаружение пероксида водорода, который образуется путем рекомбинации $\cdot\text{OH}$ при захвате атомов водорода молекулами растворенного кислорода и диспропорционировании $\cdot\text{O}_2^-$:



Методика эксперимента. В качестве объектов исследования выбраны образцы дистиллированной воды, деионизированной высокоомной воды (не менее 18 мОМ · см при 25°C), полученной в результате очистки первой комбинацией обратного осмоса и ионного обмена, а также водопроводной воды г. Киева.

Концентрацию H_2O_2 определяли по методике [18]. Значения рН измеряли с помощью рН-метра рН-262, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) – прибором mV ORP фирмы "HANNA", электропроводность – портативным кондуктометром С-2.

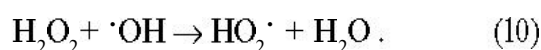
В качестве ВУФ-излучателя со спектральной областью излучения 185 – 254 нм использовали кварцевую аргонно-ртутную лампу низкого давления ДРБ-20 в очень малом слое жидкости. Диаметр лампы – 17, длина – 470 мм. Лампа вертикально погружена в кварцевый кожух с внутренним диаметром 19 мм. Кроме того, применяли лампу TUV-8 с $\lambda_{\text{max}} = 254$ нм.

Результаты и их обсуждение. Лампы низкого давления типа ДРБ имеют только две интенсивные линии излучения при $\lambda \approx 254$ и 185 нм. Поток излучения при $\lambda = 185$ нм составляет до 39% от $\lambda = 254$ нм в вакууме [19]. В связи с этим, применяя лампу TUV-8 ($\lambda_{\text{max}} \approx 254$ нм), было оценено влияние обеих длин волн на образование H_2O_2 в исследуемых водах. При ее использовании в течение 30 мин концентрация H_2O_2 составляет $< 1 \cdot 10^{-7}$ М, в то время как при облучении лампой типа ДРБ она достигает $\sim (1 - 3) \cdot 10^{-5}$ М. Это указывает, что образование H_2O_2 происходит главным образом при $\lambda_{\text{max}} = 185$ нм, т.е. имеет место ВУФ-фотолиз.

Кинетические кривые образования H_2O_2 при ВУФ-фотолизе свежеприготовленной высокоомной, дистиллированной и водопроводной вод представлены на рис. 1. Как видно, характер кинетической кривой образования H_2O_2 существенно зависит от типа воды. Низкие значения его концентраций для водопроводной воды, вероятно, обусловлены влиянием примесей, которых в воде достаточно много (электропроводность ~ 330 мкС). Для дистиллированной и высокоомной вод, которые близки по своему химическому составу (электропровод-

ность $< 1 \mu\text{S}$), различия в характере кинетической кривой образования H_2O_2 могут быть обусловлены способом получения данных вод.

Для высокоомной воды (см. рис. 1, кривая 1) в процессе фотолиза, при увеличении продолжительности облучения до 10 мин, наблюдается рост концентрации H_2O_2 . Дальнейшее увеличение продолжительности облучения приводит к снижению его концентрации в растворе, что может быть обусловлено разложением H_2O_2 , которое параллельно происходит в системе:



В случае дистиллированной воды (см. рис. 1, кривая 2) восходящий участок кривой образования H_2O_2 характеризуется двумя максимумами при 7 и 15 мин, что может быть обусловлено влиянием рН (для высокоомной воды исходное значение рН – 6,3, а для дистиллированной – 5,75), или влиянием растворенного CO_2 .

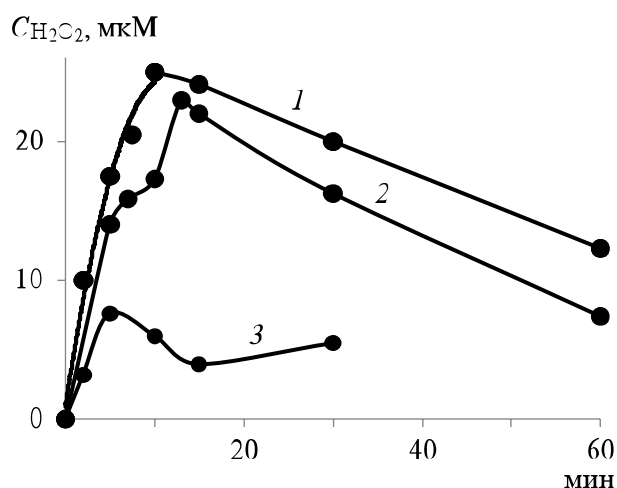


Рис. 1. Кинетические кривые образования H_2O_2 при фотолизе высокоомной (1), дистиллированной (2) и водопроводной (3) вод при рН 6,3 (1), 5,75 (2), 7,2 (3). $T - (25 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Кинетика образования H_2O_2 при облучении высокоомной воды в кислой и щелочной средах представлена на рис. 2. Как видно, при кратковременном облучении (до 2 мин) рН не влияет на концентра-

цию H_2O_2 . Далее для кислых и щелочных сред концентрация H_2O_2 снижается по сравнению с нейтральной. Для кислых растворов данное явление может быть обусловлено мешающим влиянием хлорид-ионов, присутствующих в результате подкисления раствором HCl . В [20] показано, что неорганические анионы способны взаимодействовать с $\cdot\text{OH}$ при образовании соответствующих анион-радикалов. К тому же ход данной кривой подобен кинетической кривой образования H_2O_2 для водопроводной воды (см. рис. 1, кривая 3 и рис. 2, кривая 1), что в некоторой степени подтверждает данное предположение.

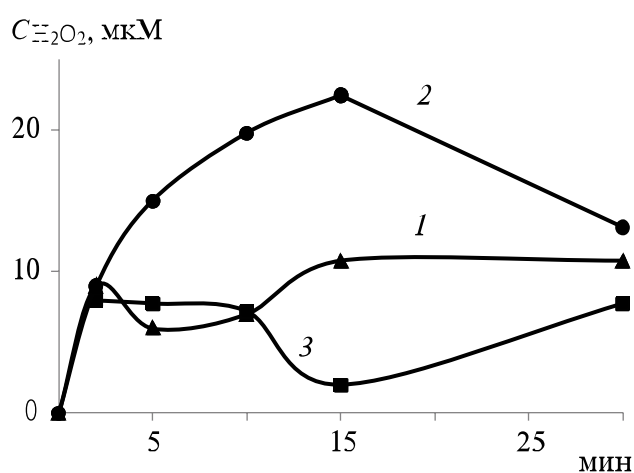
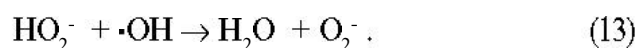
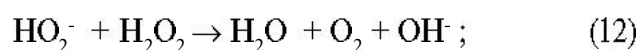


Рис. 2. Кинетические кривые образования H_2O_2 в процессе фотолиза высокоомной воды при рН 3,15 (1), 5,75 (2), 11,5 (3). $T - (20 \pm 2)^\circ\text{C}$.

При высоких значениях рН в растворе также протекают реакции, которые уменьшают количество $\cdot\text{OH}$ и, соответственно, H_2O_2 в системе. В щелочной среде молекула H_2O_2 депротонируется с образованием сопряженной основной формы – HO_2^- :



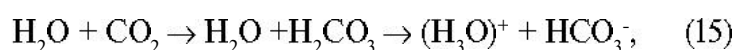
Далее HO_2^- взаимодействуют с H_2O_2 , снижая его концентрацию в растворе и концентрацию $\cdot\text{OH}$:



Кроме того, в щелочной среде H_2O_2 является нестабильным и легко подвергается разложению с образованием воды и кислорода, теряя при этом свойство продуцировать $\cdot\text{OH}$ [21]:



Обычно изменение уровня рН в процессе дистилляции объясняется реакцией



а соотношение $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2]$ определяет рН дистиллированной воды. Так, при $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2] = 1/100$ – рН 4,5, что считается нижним пределом для CO_2 -системы. Меньшие значения рН обусловлены присутствием не угольной, а других минеральных кислот. При $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2] = 1/10$ – рН 5,5; при $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2] = 1$ – рН 6,5; при $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2] = 10$ – рН 7,5; при $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2] = 100$ – рН 8,5.

Для проверки влияния CO_2 проведено два эксперимента. В первом – дистиллированная вода была продута током азота, в результате чего ее рН увеличилось от 5,75 до 6,55 (рис. 3, а). При этом характер кинетической кривой образования H_2O_2 при ВУФ-облучении практически не изменился (см. рис. 3, б).

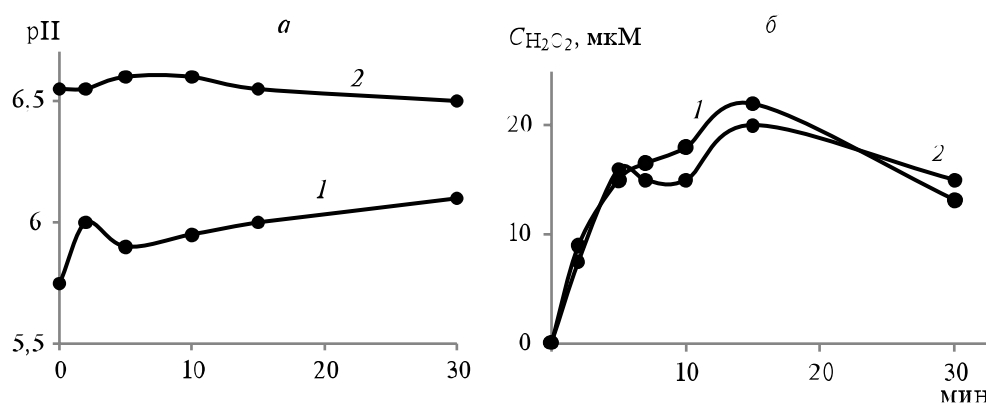


Рис. 3. Изменение рН (а) и концентрации образовавшегося H_2O_2 (б) при фотоллизе дистиллированной воды до (1) и после пропускания газообразного азота (2). $T = (22 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Во втором эксперименте дистиллированная вода была подвергнута длительному кипячению в стеклянной колбе с открытым горлом и, после охлаждения до комнатной температуры, проведено ее ВУФ-облучение. Кинетические кривые образования H_2O_2 при фотолизе кипяченной воды представлены на рис. 4, а. Как видно, при кипячении дистиллированной воды наблюдается тенденция к исчезновению второго максимума на кинетической кривой. Кроме того, кипячение, независимо от длительности нагревания, приводит к сокращению продолжительности облучения, необходимого для достижения максимальной концентрации (с 15 до 5 мин). Аналогичные изменения характерны и для кипяченной высокоомной воды (см. рис. 4, б). При этом максимальная концентрация достигается при облучении в течение одной минуты. Снижение максимальных концентраций с увеличением длительности кипячения может быть обусловлено повышением концентрации примесей.

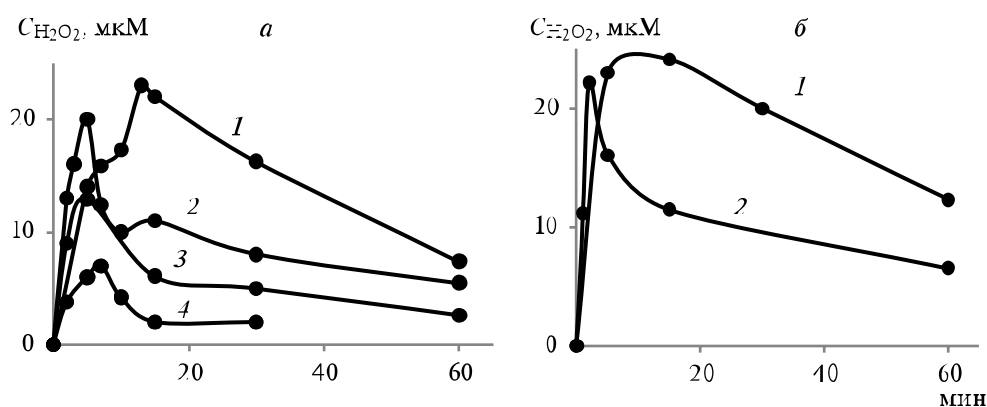


Рис. 4. Кинетические кривые образования H_2O_2 при фотолизе дистиллированной (а) и высокоомной (б) вод до (1) и после кипячения (2 – 4). Степень упаривания: 2 (2), 4 (3), 10(4). $T - (25 \pm 2)^\circ C$.

Таким образом, показано, что влияние CO_2 и pH (в диапазоне 5,5 – 6,5) на фотолиз воды незначительно. При этом сделано предположение, что причиной полученных различий физических свойств высокоомной и дистиллированной вод, проявляющихся в характере кинетических кривых образования H_2O_2 при фотолизе данных вод, а также исследованных вод после кипячения, является тенденция воды к образованию сложной кластерной структуры. Согласно [22, 23]

повышение температуры приводит к образованию ассоциатов с более низким содержанием молекул воды, т.е. меньших размеров, которые, возможно, должны "легче" разлагаться при фотолизе.

Для подтверждения данного предположения высокоомную воду подвергали ВУФ-облучению в течение двух минут при разных температурах исходной воды. Зависимость образования H_2O_2 и изменения некоторых физических свойств воды от температуры после облучения представлена на рис. 5. Показано, что повышение температуры от 10 до 35°C практически не влияет на образование H_2O_2 (см. рис. 5, а, кривая 1), а также на окислительно-восстановительный потенциал (кривая 2) и рН (см. рис. 5, б, кривая 1). При ~ (35 – 45)°С наблюдается резкий скачок на всех полученных кривых. В данном температурном диапазоне прямолинейная зависимость количества молекул в ассоциате воды [22] от температуры (кривая 2) также меняет угол наклона.

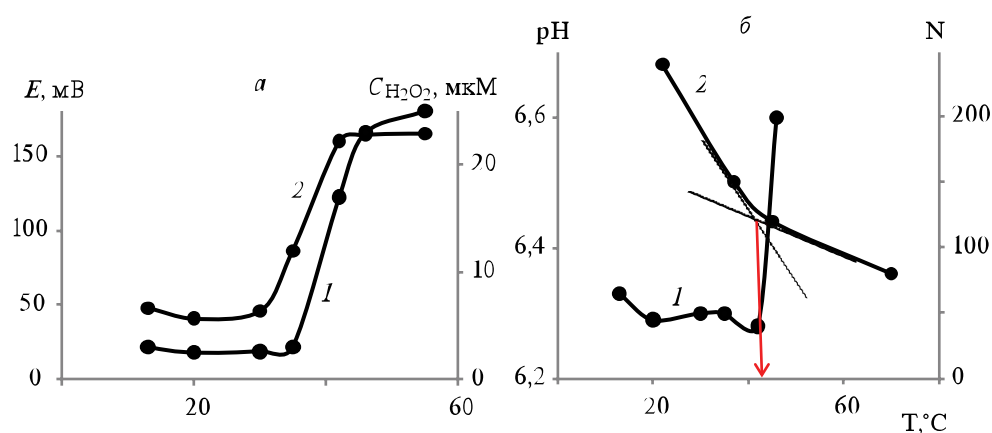


Рис. 5. Зависимость концентрации H_2O_2 (а, кривая 1), окислительно-восстановительного потенциала (а, кривая 2), рН (б, кривая 1) после ВУФ-облучения высокоомной воды и количества молекул (б, кривая 2) в ассоциате воды [22] от температуры. Продолжительность облучения – 2 мин; $pH_{исх}$ 5,95.

Выводы. Вид кинетической кривой образования H_2O_2 при ВУФ-фотолизе воды зависит от типа воды. Установлено, что влияние CO_2 и рН (в диапазоне 5,5 – 6,5) на фотолиз воды незначительно. Оценить влияние рН на фотолиз воды для более кислых и щелочных сред невозможно из-за конкурирующего влияния противоионов. Установлена степень влияния температуры на ВУФ-фотолиз воды. Показано, что температурные зависимости образования H_2O_2 и изменения ряда

физико-химических свойств носят ступенчатый характер, указывая на то, что в данной системе наблюдаются структурные изменения. При этом $\sim (35 - 45)^\circ\text{C}$ является температурой структурных переходов воды. Таким образом, кинетическая кривая фотолиза воды может выступать инструментом исследования ее структуры.

Резюме. Показано можливість утворення пероксиду водню при обробці зразків різних типів вод (високоомної, дистильованої і водопровідної) вакуумним ультрафіолетовим випромінюванням ($\lambda = 185 \text{ nm}$). Встановлено вплив температури, рН та розчиненого CO_2 на кінетику утворення пероксиду водню при фотолізі води.

*V.V. Goncharuk, S.A. Dolenko,
A.M. Kravchenko, A.O. Samsoni-Todorov*

THE KINETICS OF HYDROGEN PEROXIDE FORMATION UPON VACUUM ULTRAVIOLET IRRADIATION OF WATER

Summary

It was shown the possibility of the formation of hydrogen peroxide in the processing of samples of different types of water (high-resistance, distilled, tap) by vacuum ultraviolet irradiation ($\lambda = 185 \text{ nm}$). The influence of temperature, pH and dissolved CO_2 on the kinetics of hydrogen peroxide formation during photolysis of water was established.

Список использованной литературы

- [1] *Oppenlander T.* Photochemical Purification of Water and Air. – Weinheim: Wiley-VCH, 2003. – 368 p.
- [2] *Stasinakis A.S.* // Global NEST J. – 2008. – 10, N 3. – P. 376 – 385.
- [3] *Штамм Е.В., Пурмаль А.И., Скурлатов Ю.И.* // Успехи химии. – 1991. – 60, № 11. – С. 2373 – 2411.
- [4] *Эрнестова Л.С., Скурлатов Ю.И.* // Журн. физ. химии. – 1995. – 69, № 7. – С. 1159 – 1166.
- [5] *Goncharuk V.V., Vakulenko V.F., Shvadchina Yu.O., Sova A.N.* // J. Water Chem. and Technol. – 2007. – 29, N 2. – P. 59 – 65.

- [6] *Goncharuk V.V., Vakulenko V.F., Shvadchina Yu.O. et al. // Ibid. – 2008. – 30, N 6. – P. 335 – 343.*
- [7] *Nosonovich A.A., Soboleva N.M., Goncharuk V.V. // Ibid. – 2011. – 33, N 5. – P. 273 – 280*
- [8] *Qin Hai H. // J. Hazard. Materials. – 2008. – 154, N 3. – P. 795 – 803.*
- [9] *Pisarenko A.N., Stanford B.D., Yan D. et al. // Water Res. – 2012. – 46. – P. 316 – 326.*
- [10] *Katsoyiannis I.A., Canonica S., von Gunten U. // Ibid. – 2011. – 45. – P. 3811 – 3822.*
- [11] *Weeks J.L., Meaburn G.M.A.C., Gordon S. // Rad. Res. – 1963. – 19. – P. 559 – 567.*
- [12] *Heit G., Neuner A., Saugy P.-Y., Braun A.M. // J. Chem. Phys., A. – 1998. – 102. – P. 5551 – 5561.*
- [13] *Gonzalez M.G., Oliveros E., Wörner M., Braun A.M. // J. Photochem. Photobiol., C. – 2004. – 5. – P. 225 – 246.*
- [14] *Getoff N., Schenck G.O. // Ibid. – 1968. – 8, N 3. – P. 167 – 178.*
- [15] *Wang L.K., Hung Y.-T., Shammas N.K. Handbook of Environmental Engineering. – New York: Human Press Inc., 2006. – 481 p.*
- [16] *Зверева Г.Н. // Оптический журн. – 2012. – 79, № 8. – С.45 – 54.*
- [17] *Соснин Э.А. // Там же. – 2012. – 79, №10. – С. 66 – 76.*
- [18] *Бишоп Э. Индикаторы. – В 2-х т. / Пер. с англ.; под ред. И.Н. Марова – М.: Мир, 1976. – Т. 1. – 496 с.*
- [19] *Рохлин Г.Н. Разрядные источники света. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Энергоатомиздат, – 1991. – 720 с.*
- [20] *Liao C.H., Kang S.F., Wu F.A. // Chemosphere. – 2001. – 44. – P. 1193 – 2000.*
- [21] *Daneshvar N., Behnajady M.A., Khayyat M. et al. // Desalination. – 2008. – 230. – P. 16 – 26.*
- [22] *Давыдов А.С. Биология и квантовая механика. – К.: Наук. думка, 1979. – 296 с.*
- [23] *Гончарук В.В., Орехова Е.А., Маляренко В.В. // Укр. хим. журн. – 2009. – 75, № 6. – С. 80 – 85.*

Поступила в редакцию 17.12.2015 г.