

УДК 537.528; 544.726; 678.021

**А.В. Мамаенко, А.О. Самсони-Тодоров, О.В. Зуй,
В.А. Яременко, В.В. Гончарук**

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТВОРА ЙОДИДА КАЛИЯ
В КАЧЕСТВЕ ФОТОХИМИЧЕСКОГО АКТИНОМЕТРА
ДЛЯ ВАКУУМНОЙ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ**

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН,
г. Киев, Украина
mamaenko_1407@ukr.net

Исследован процесс измерения энергетической освещенности для вакуумного ультрафиолетового излучения с помощью раствора йодида калия в качестве фотохимического актинометра. Изучено образование трийодид-иона при облучении раствора светом с длиной волны 185 нм. Показано, что получение гидроксильного радикала OH^\cdot при этой длине волны обусловлено образованием I_3^- . Квантовый выход процесса составляет 0,165. Измеряя концентрацию полученного I_3^- , определена энергетическая освещенность кварцевой лампы ДРБ-20 (длина волны – 185 нм), которая составляет $49,2 \cdot 10^{-9} \text{ E/c}$.

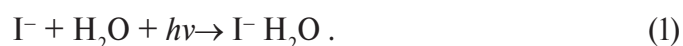
Ключевые слова: вакуумное ультрафиолетовое излучение, гидроксильный радикал, квантовый выход, фотохимический актинометр, энергетическая освещенность.

Введение. В настоящее время проблема точного измерения энергетической освещенности для вакуумного ультрафиолетового излучения остается нерешенной. Существует несколько способов определения энергетической освещенности, основанных на химическом или физическом действии света. Измерителями энергетической освещенности (актинометрами), работающими на физических принципах, являются термоэлементы, фотоэлементы или фотоэлектронные умножители, калориметры, полупроводниковые фотодиоды и другие приборы [1]. В фотохимических лабораториях наиболее часто используют

© А.В. Мамаенко, А.О. Самсони-Тодоров, О.В. Зуй, В.А. Яременко, В.В. Гончарук, 2016

химические актинометры, действие которых основано на протекании какой-либо фотохимической реакции. Известны газовые, жидкостные и твердофазные химические актинометры. Для определения энергетической освещенности в вакуумной УФ-области применяют в основном газофазные актинометры, в качестве которых используют гемииоксид азота, диоксид углерода, кислород, пары ацетона, бромид водорода [1 – 3]. В [4] описан способ измерения энергетической освещенности с использованием монофторида хлора ClF в более широком спектральном диапазоне измерения – от вакуумного УФ-облучения до 320 нм. Среди жидкостных химических актинометров наибольшее распространение получили актинометры на основе комплексных соединений переходных металлов. Наиболее удобным в работе и обладающим высокой чувствительностью в широком спектральном диапазоне (254 – 577 нм) является ферриоксалатный актинометр [1, 2, 5].

Также для контроля УФ-излучения может быть использован раствор йодида калия. Ранее было показано [6, 7], что концентрированный раствор KI, насыщенный N₂O, применяют в качестве химического актинометра для λ = 254 нм. В этой системе полоса поглощения обусловлена переносом заряда на растворитель [8]:



Затем заряд релаксирует в комплексе:



В нем между атомом йода и электроном протекает процесс:



Комплекс может разрушиться, выделяя аква-электрон:

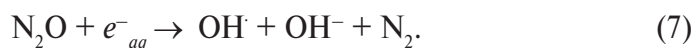


При отсутствии дополнительного акцептора электронов преобладает обратная реакция, и большинство аква-электронов рекомбинирует с атомами йода при образовании йодидов. Некоторые из

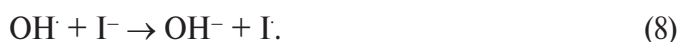
аква-электронов могут вступать в реакцию с ионами водорода, имеющимися в растворе. Водородные радикалы (H) в конечном итоге образуют газообразный водород (H₂). Следовательно, эквивалентное число атомов йода в объеме раствора вступает в реакцию с йодидом и затем образует трийодид:



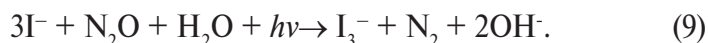
Тем не менее в отсутствие дополнительного акцептора электронов эта система непригодна для актинометрии. Поэтому для улавливания аква-электронов используют оксид азота (I):



Полученный гидроксильный радикал может реагировать с йодидом с образованием радикала йода:



Следовательно, общую реакцию запишем следующим образом:



В этом случае формирование трийодида происходит по линейной кинетике с квантовым выходом 0,235 при 25°C [6,9].

Цель данной работы – изучение механизма фотообразования I₃⁻ при ультрафиолетовом облучении с длиной волны 185 нм.

Методика эксперимента. Вначале готовили 3%-ный раствор йодида калия. При измерении количества образованного I₃⁻ использовали титриметрическую методику, основанную на титровании I₃⁻ тиосульфатом натрия в присутствии индикатора крахмала [10].

Для УФ-обработки в спектральном диапазоне 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 была вертикально погружена в кварцевый кожух с внутренним диаметром 19 мм (рисунок). Кроме этого, применяли лампу Philips TUV-8, которая дает спектр с максимальной длиной волны 254 нм.

Продолжительность обработки раствора составляла 30 мин при температуре раствора 22,8°С; рН раствора 6,7.

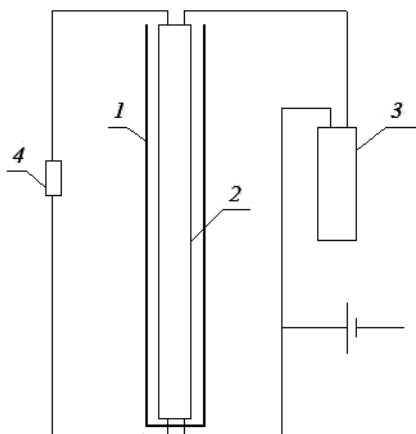
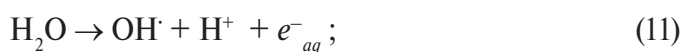


Схема установки для обработки раствора йодида калия: 1 – кварцевый кожух, 2 – кварцевая аргонно-ртутная лампа низкого давления ДРБ-20, 3 – дроссель, 4 – стартер.

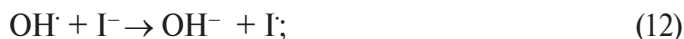
Результаты и их обсуждение. При определении энергетической освещенности в ходе эксперимента необходимо было контролировать концентрацию продукта фотолиза KI – трийодид-иона. Для этого 3%-ный раствор йодида калия облучали в течение 30 мин в вакуумной ультрафиолетовой области. Концентрацию образовавшегося продукта определяли титриметрическим методом [10]. В данных условиях она составила $2,25 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Температура раствора – 41,7°С; рН раствора 9,3.

Образование трийодид-иона под действием УФ-облучения можно объяснить взаимодействием гидроксил-радикала с йодид-ионами. Инициирование этого процесса состоит из следующих стадий:

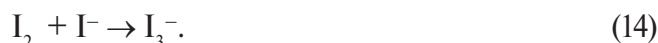
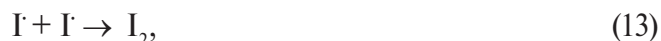
– образование гидроксил-радикала при действии квантов света на молекулу воды [11]



– взаимодействие гидроксил-радикала с йодид ионом [7]



– образование трийодид-иона



Следует отметить, что в данном эксперименте гидроксил-радикал, необходимый для образования трийодида, образуется под действием квантов света при длине волны 185 нм. Квантовый выход образования $\text{OH}\cdot$ при этом составляет 0,33 [11]. Поглощающим свет компонентом в области 185 нм служит вода. Величина поглощения воды $A_{185} = \epsilon_{\text{H}_2\text{O}}^{185} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = 792 \text{ см}^{-1}$ столь велика, что реальная глубина проникновения света в воде (нм) будет определяться следующим образом:

$$D_{185} = \epsilon_{\text{H}_2\text{O}}^{185} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot h; \quad (15)$$

$$h = D_{185} / A_{185} = 1/792 \leq 12,6 \cdot 10^{-4}; \quad (16)$$

$$h = D_{185} / A_{185} = 2/792 \leq 25,2 \cdot 10^{-4}. \quad (17)$$

Численная величина оптической плотности $D_{185} = 1$ означает снижение энергетической освещенности на глубине h в 10 раз, т.е. до 10% исходной величины, $D_{185} = 2$ – в 100 раз, т.е. до 1% исходной величины. Таким образом, при использовании ламп низкого давления реализовать монохроматическое УФ-излучение в области спектра 185 нм можно при использовании его в очень тонком слое жидкости, при этом жидкость должна контактировать непосредственно с лампой во избежание поглощения кислородом воздуха вакуумного излучения [12].

В нашем случае количество образованного I_3^- эквивалентно количеству $\text{OH}\cdot$, т.е. из двух радикалов образуется одна молекула I_3^- . По уравнению (12) было рассчитано количество гидроксил-радикалов, которое образуется за 1 с, и составляет $16,25 \cdot 10^{-9}$ моль. Энергетическую освещенность данной лампы при $\lambda = 185$ нм рассчитывали в виде

$$I = C_{\text{ОН}} / \Phi_{\text{ОН}}, \quad (18)$$

где I – энергетическая освещенность при $\lambda = 185$ нм; $C_{\text{ОН}}$ – концентрация гидроксил-радикалов, образовавшихся за 1 с; $\Phi_{\text{ОН}}$ – квантовый выход образования ОН^\cdot при $\lambda = 185$ нм.

Для уточнения механизма образования йода или трийодид-иона рассчитан квантовый выход образования йода:

$$\Phi = C/I, \quad (19)$$

где C – концентрация образовавшегося йода или трийодид-иона за 1 с. Согласно (18) энергетическая освещенность при $\lambda = 185$ нм составляет $49,2 \cdot 10^{-9}$ Е/с, а по (19) квантовый выход образования трийодид-иона – 0,165 при $\lambda = 185$ нм.

Использование различных концентраций растворов йодида калия не изменяет расчетных значений энергетической освещенности.

Кварцевая аргонно-ртутная лампа низкого давления ДРБ-20, кроме излучения в области 185 нм, дает также излучение в области спектра 254 нм. Для проверки окраски раствора при этой длине волны использовали лампу Philips TUV-8. Изменение окраски раствора йодида калия при близких к нейтральным значениях рН раствора не наблюдалось. Это свидетельствует о том, что гидроксил-радикалы не образуются при действии квантов света на воду с $\lambda = 254$ нм при рН 6,7.

Таким образом, можно предположить, что образование йода в нейтральной среде протекает по механизмам (10) – (14) при $\lambda = 185$ нм. Реализация предложенного способа измерения энергетической освещенности источниками света позволяет с высокой точностью определять степень энергетической освещенности в вакуумной УФ-области спектра с помощью химического актинометра – йодида калия.

Выводы. Таким образом, показана возможность использования раствора йодида калия в качестве фотохимического актинометра в вакуумной ультрафиолетовой области при $\lambda = 185$ нм. Это позволяет применять данную методику для калибровки различных моделей кварцевых аргонно-ртутных УФ-ламп низкого давления с $\lambda = 185$ нм, а также импульсных УФ-ламп в этой же вакуумной области спектра излучения. Знание энергетической освещенности источников света позволит вычислять квантовые выходы для различных фотохимических реакций в данной области спектра.

Резюме. Досліджено процес вимірювання енергетичної освітленості для вакуумного ультрафіолетового випромінювання за допомогою розчину калій йодиду в якості фотохімічного актинометра. Вивчено утворення трийодид-іона при опроміненні розчину світлом з довжиною хвилі 185 нм. Показано, що отримання гідроксильного радикала $\text{OH}\cdot$ при цій довжині хвилі обумовлено утворенням I_3^- . Квантовий вихід процесу становить 0,165. Вимірюючи концентрації отриманого I_3^- , визначена енергетична освітленість кварцової лампи ДРБ-20 (довжина хвилі – 185 нм), яка становить $49,2 \cdot 10^{-9}$ Е/с.

*V.V. Goncharuk, A.V. Mamaenko, A.O. Samsoni-Todorov,
O.V. Zuy, V.A. Yaremenko*

USING A SOLUTION OF POTASSIUM IODIDE AS A PHOTOCHEMICAL ACTINOMETER FOR VACUUM ULTRAVIOLET RADIATION

Summary

The process of measuring the irradiance for vacuum ultraviolet radiation with the help of a solution of potassium iodide as a photochemical actinometer was investigated. The process of formation of triiodide ion by irradiation of solution with light having a wavelength of 185 nm was studied. It has been shown that the production of the hydroxyl radical $\text{OH}\cdot$ at this wavelength is due to the formation of I_3^- . Quantum yield of the process is 0,165. By measuring the concentration of the resulting I_3^- irradiance was determined to DRS-20 quartz lamp (wavelength – 185 nm) is $49,2 \cdot 10^{-9}$ E/s.

Список использованной литературы

- [1] Рабек Я. Экспериментальные методики в фотохимии и фотофизике: В 2-х т. – М. : Мир, 1985. – Т. 2. – 537 с.
- [2] Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М. : Мир, 1976. – 542 с.
- [3] Правиков А.М. // Химия высоких энергий. – 1987. – 21, № 4. – С. 294–304.
- [4] Пат. СССР 1151833, МПК G01J1/50/ Н.Ф. Чеботарев.– Оpubл. 23. 04.85, Бюл. № 15.
- [5] Калверт Дж., Питс Дж. Фотохимия. – М. : Мир, 1968. – 671 с.

- [6] *Rahn R.O.* // J. Photochem. and Photobiol. – 1993. – **58**, N6. – P. 874–880.
- [7] *Rahn R.O.* // Ibid. – 1997. – **66**, N4. – P. 450–455.
- [8] *Jortner J., Levine R., Ottolenghi M., Stein G.* // J. Phys. Chem. – 1961. – **65**. – P. 1232–1238.
- [9] *Dainton F.S., Logan S.R.* // Proc. R. Soc. Lond. – 1965. – **287**. – P. 281–294.
- [10] *ГОСТ 18301-72.* Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного озона. – М.: Изд-во стандартов, 1984. – С. 75–78.
- [11] *Gonzalez M.G., Oliveros E., Worner M., Braun A.M.* // J. Photochem. and Photobiol., C. – 2004. – **5**. – P. 225–246.
- [12] *Goncharuk V.V., Samsoni-Todorov A.O., Zui O.V., Romanyukina I.Yu., Yaremenko V.A.* // J. Water Chem. and Technol. – 2014. – **36**, N3. – P. 120–124.

Поступила в редакцию 10.09.2015 г.