

УДК 544.43

ВОДА, АКТИВИРОВАННАЯ ИЗЛУЧЕНИЕМ ПЛАЗМЫ ИСКРОВОГО РАЗРЯДА НА ВОЗДУХЕ

© 2019 г. И. М. Пискарев*

*Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына,
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Россия 119234, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2*

*E-mail: i.m.piskarev@gmail.com

Поступила в редакцию 15.10.2018 г.

После доработки 15.10.2018 г.

Принята к публикации 15.10.2018 г.

Исследовалась концентрация окислительных эквивалентов в пробе воды объемом 5 мл, образующихся под действием излучения плазмы искрового разряда и продуктов, диффундирующих из области разряда к поверхности пробы. Сразу после обработки в течение 3 мин концентрация окислительных эквивалентов составляет 22.4 ± 2.5 (ммоль экв)/л, уменьшается до нуля за 14 сут. Окислительно-восстановительный потенциал обработанной воды 553 ± 5 мВ. На четвертый–девятый день потенциал увеличивается до 630 ± 10 мВ. Кислотность воды рН 2.4–2.6. Энергетические затраты на получение воды, активированной излучением плазмы, меньше, чем на получение плазмой активированной воды.

Ключевые слова: излучение плазмы, вода, окислительная активность, окислительно-восстановительный потенциал

DOI: 10.1134/S0023119319010169

ВВЕДЕНИЕ

Для генерации плазмы широко используется электрический разряд. В канале разряда создается область ионизации, в которой образуются активные частицы с энергией возбуждения до 20–30 эВ. Термализация этих продуктов приводит к появлению химически активных частиц – радикалов, в том числе гидроксильных, и молекул, обладающих повышенной окислительной способностью. Одна из технологий обработки заключается в контактировании холодной плазмы, не повреждающей объект, с обрабатываемой жидкостью. Обрабатываемой жидкостью обычно бывает водный раствор. В результате контакта с жидкостью в ней образуется широкий спектр вторичных активных частиц [1]. Среди них есть частицы, время жизни которых мало и они мгновенно реагируют с примесями воды либо гибнут во взаимодействиях между собой. И есть частицы, константы скорости реакций с которыми малы, так что вода после контакта с плазмой длительное время сохраняет химическую активность. Это время может достигать часов и более. Вода, сохраняющая свою активность после контакта с плазмой, называется активированной плазмой, АПВ, (PAW, plasma activated water) [2]. В этом случае излучение не дает заметный вклад. В случае,

когда электрический разряд происходит в жидкости, УФ излучение вносит заметный вклад в образование активных частиц. Так как излучение не проходит через слой воздуха, а только через воду, то вакуумный ультрафиолет не поглощается, а расходуется на разложение воды с образованием гидроксильных радикалов [3]. Общей особенностью методов генерирования АПВ является то, что все активные частицы формируются в самом разряде и при контакте с водой диффундируют в нее [4]. 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 [5].

Когда разряд, генерирующий плазму, происходит на расстоянии от обрабатываемого объекта, в воде также образуются химически активные частицы при условии, что разряд импульсный [6]. 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 спектре излучения плазмы искрового разряда гидроксильных радикалов нет [7]. Вода после обработки излучением плазмы искрового разряда сохраняет химическую активность длительное время [6]. Одним из основных показателей, характеризующих химическую активность воды, является увеличение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) и уменьшение величины рН. В работе [8] 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. Концентрация первичных активных частиц, образующихся под действием излучения плазмы, будет всегда меньше, чем концентрация частиц в самой плазме. С увеличением концентрации частиц растет вероятность их гибели во взаимодействиях между собой [9]. Поэтому применение излучения плазмы вместо плазмы может быть энергетически менее затратным. 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).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Источником излучения плазмы искрового разряда служил генератор ИР50 [7]. 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. Накопительная емкость 680 пф заряжалась через балластное сопротивление 8 МОм от источника высокого напряжения 11 кВ. При подаче высокого напряжения возникал самостоятельный искровой разряд. 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 непре-

рывном режиме, дает монохроматическое излучение с длиной волны 253.7 нм. Поток фотонов составляет, согласно паспортным данным, $I_0 = 5.4 \times 10^{-8}$ моль $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ 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. Схема эксперимента аналогична использованной в работе [10]. После обработки пробы помещали в плотно закрывающиеся контейнеры объемом 50 мл.

Спектры поглощения измеряли спектрофотометром СФ-102, толщина кварцевой кюветы 10 мм. Оптическая плотность (absorbance) $A = \lg(I_0/I)$ (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 [11].

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, ($[\text{Fe}^{2+}] = 5.1 \times 10^{-3}$ 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. Количество вводимого раствора Фрикке выбрано так, чтобы активной водой окислялось не все вводимое двухвалентное железо. 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. Для каждого значения времени t делали по 5 проб. Результаты при одном значении t усреднялись.

Содержание окисленного трехвалентного железа определяли по оптической плотности полосы 304 нм, коэффициент экстинкции $\epsilon \sim 2100$ л моль $^{-1}$ см^{-1} [12]. В случае, когда оптиче-

ская плотность этой полосы оказывалась больше 1.5, пробу разбавляли 0.4М 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 хлорсеребряного. 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 хлорсеребряный 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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было установлено, что химическая активность воды, проявляющаяся в изменении спектров поглощения и величины рН, сохраняется до 14 сут после обработки искровым разрядом [6], поэтому измерения характеристик воды продолжались 14 дней.

Под действием излучения образуются радикалы HO_2^{\cdot} , перекись водорода, азотистая кислота, распадающаяся на азотную, и долгоживущий комплекс, медленно распадающийся на пероксинитрит и пероксиазотистую кислоту [6]. 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. Чтобы оценить время, необходимое для расходования всех активных частиц, содержащихся в пробе, в реакции с Fe^{2+} , и получить полный выход окислительных эквивалентов, исследовалась кинетика окисления Fe^{2+} каждым из этих продуктов.

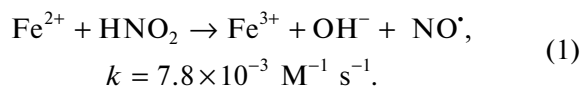
Радикалы HO_2^{\cdot} генерировались в пробе излучением ртутной лампы низкого давления. Основным механизмом поглощения фотонов в этом случае является образование радикалов HO_2^{\cdot} [13]. Облучался непосредственно раствор Фрикке в течение 10 мин, далее измерялась оптическая плотность полосы 304 нм сразу после обработки и в течение 9 сут. Выбор максимального времени наблюдения обсуждается далее. Время переноса пробы до спектрофотометра не превышало двух минут. Оптическая плотность сразу после обработки составляет $A = 0.86 \pm 0.007$ и на девятые сутки $A = 0.869 \pm 0.007$, т.е. оптическая плотность сразу достигает максимального значения и в даль-

нейшем практически не меняется. Это означает, что все радикалы HO_2^{\cdot} практически мгновенно взаимодействуют с двухвалентным железом.

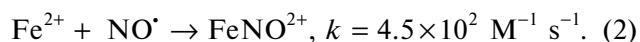
При взаимодействии между собой радикалов HO_2^{\cdot} может образовываться перекись водорода. Перекись водорода также может образовываться в воде под действием импульсного излучения УФ и видимого диапазона [13]. Поэтому кинетика окисления Fe^{2+} перекисью водорода проверена отдельно. Приготовлен раствор перекиси водорода концентрацией $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \times 10^{-4}$ моль/л. Растворы Фрикке и перекиси водорода смешаны в соотношении 1 : 1. Реакция взаимодействия Fe^{2+} и H_2O_2 (реакция Фентона) медленная, она занимает десятки секунд и продолжается до полного расходования перекиси [14]. Сразу после смешивания величина $A = 0.755 \pm 0.006$. На девятые сутки оптическая плотность увеличивается до 0.769 ± 0.006 . Незначительное увеличение оптической плотности может быть связано с окислением Fe^{2+} под действием света в присутствии кислорода воздуха. Отсюда следует, что вся перекись водорода быстро расходуется на окисление железа. Непосредственно в воде, обработанной 3 мин, перекись водорода не была обнаружена, $[\text{H}_2\text{O}_2] < 10^{-4}$ моль/л. Это может быть связано с тем, что перекись водорода быстро расходуется в реакциях с другими частицами.

Кинетика окисления азотистой кислотой определялась в реакции Fe^{2+} с HNO_2 в кислой среде. Азотистую кислоту получали в реакции NaNO_2 с серной кислотой, 10 мл раствора Фрикке разбавляли 0.4М серной кислотой в 10 раз. В смесь вводили 0.1 мл 0.1 М раствора NaNO_2 . В этих условиях азотистокислый натрий полностью превращался в азотистую кислоту.

Реакция с азотистой кислотой в кислой среде медленная [15]:



Образующийся в реакции (1) радикал NO^{\cdot} может взаимодействовать с двухвалентным железом [15]:



В спектре должна наблюдаться линия 450 нм. В нашем эксперименте эта линия не наблюдается. Отсюда можно сделать вывод, что на расходование двухвалентного железа эта реакция не влияет и нормальность азотистой кислоты в реакции с Fe^{2+} равна единице.

Оптическая плотность полосы 304 нм сразу после смешивания раствора Фрикке и азотистокислого натрия $A = 0.034 \pm 0.05$, со временем она

Таблица 1. 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

увеличивается. На третий день она составляет 0.95 ± 0.01 и далее не меняется. Отсюда следует, что азотистая кислота расходуется за три дня. Азотная кислота, образующаяся при распаде азотистой, не может окислять двухвалентное железо. Для проверки этого утверждения в раствор Фрикке вводили азотную кислоту. В спектре поглощения смеси наблюдался только пик азотной кислоты 301 нм, величина оптической плотности которого определялась концентрацией азотной кислоты.

Контроль: оптическая плотность полосы 304 нм сразу после смешивания $A = 0.038 \pm 0.005$, на девятые сут $A = 0.069 \pm 0.006$.

Далее определяли время, за которое все окислители, имеющиеся в пробе после обработки, вступят в реакцию с Fe^{2+} . Для этого измеряли зависимость оптической плотности полосы 304 нм от времени после введения раствора Фрикке. Сразу после смешивания пробы с реактивом Фрикке — оптическая плотность мала, со временем она сильно увеличивается и выходит на постоянное значение. Установлено, что на 9-й день концентрация трехвалентного железа всегда перестает увеличиваться. 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 табл. 1. 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 (моль экв)/л. В пределах ошибок концентрация окислителей на 14 день после обработки близка фоновой. Это означает, что за 14 дней все окислители, первоначально образовавшиеся в пробе, распадаются. Но вода сохраняет окислительную активность до 14 сут.

Из табл. 1 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 [11]. Концентрация азотистой кислоты после обработки пробы воды в течение 3 мин, составляла: 2.35 ± 0.25 ммоль/л.

Нормальность азотистой кислоты в реакции с Fe^{2+} равна единице (реакции 1 и 2), поэтому образованием только азотистой кислоты нельзя объяснить наблюдаемый выход окислительных эквивалентов. Перекись водорода также не может давать вклад, так как она быстро взаимодействует с Fe^{2+} , и сразу после смешивания растворов оптическая плотность полосы 304 нм мала.

Большой выход окисления двухвалентного железа мог бы быть связанным с цепной реакцией. Проведенные эксперименты показывают, что под действием HO_2 , H_2O_2 и HNO_2 цепная реакция не имеет места. Если бы происходила цепная реакция с другими неидентифицированным окислителем, то двухвалентное железо расходовалось бы полностью. Однако сразу после обработки (день 0) расходуется 50% двухвалентного железа, введенного в пробу, в пробах на следующие дни после обработки доля израсходованного двухвалентного железа уменьшается, и во всех случаях реакция окисления двухвалентного железа прекращается. Это означает, что цепная реакция с неидентифицированным окислителем тоже не имеет места. Таким образом, под действием обработки искровым разрядом в воде образуются окислители, концентрация которых значительно больше концентрации окислителей, которые были идентифицированы.

Значения окислительно-восстановительного потенциала $E_{ХСЭ}$ за 14 дней представлены в табл. 1. 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 ч. Сразу после обработки pH 2.47, со временем хранения уменьшается и достигает на 4-й день значения pH 2.31. Далее в течение 5–14 сут величина pH продолжает уменьшаться.

В дистиллированной воде рН 6.5 и $E_{\text{ХСЭ}} = 420$ мВ. Значение $E_{\text{ХСЭ}}$ определяется концентрацией растворенного кислорода. При обработке генератором ИР50 в воде накапливаются кислотные остатки, поэтому рН уменьшается, а $E_{\text{ХСЭ}}$ увеличивается. При условии, что концентрация растворенного кислорода не меняется, и отсутствуют другие окислители или восстановители, изменения $\Delta E_{\text{ХСЭ}}$ и $\Delta \text{рН}$ связаны соотношением:

$$\Delta E_{\text{ХСЭ}} = E_{0,\text{ХСЭ}} - 59.15 \Delta \text{рН}. \quad (3)$$

Здесь $\Delta E_{\text{ХСЭ}}$ и $\Delta E_{0,\text{ХСЭ}}$ в милливольтгах.

Экспериментальное значение $\Delta \text{рН}$ 4.03. Отсюда согласно соотношению (3) $\Delta E_{\text{ХСЭ}} = 238$ мВ, значение $E_{\text{ХСЭ}}$ сразу после обработки должно быть 658 мВ. Фактическое значение $E_{\text{ХСЭ}} = 553 \pm 5$ мВ. Это может означать, что в обработанной воде кроме окислителей накапливаются восстановители. Увеличение $E_{\text{ХСЭ}}$ со временем после обработки может быть связано с более быстрым распадом восстановителей, первично образовавшихся в воде.

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

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 мин, 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 мин обработки излучением плазмы окислительно-восстановительный потенциал $E_{\text{ХСЭ}} = 550\text{--}520$ мВ, величина рН 3.1 ± 0.05 . После обработки скользящим разрядом $E_{\text{ХСЭ}} \sim 470$ мВ, рН 3.2. Детальное сравнение энергетических затрат на обработку воды скользящим разрядом и излучением плазмы проведено в работе [8]. Пока-

зано, что в случае излучения плазмы энергетические затраты существенно меньше.

ВЫВОДЫ

Под действием излучения плазмы и продуктов, образующихся в самом разряде, вода становится активированной. Активность сохраняется длительное время. Ее характеристики позволяют использовать воду для тех же целей, что и плазмой активированную. Но энергетические затраты меньше.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bruggeman P.J., Kushner M.J., Locke B.R., et al.* (41 authors) // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2016. V. 25. 053002 (59pp).
2. *Rohit Thirumdas, Anjineyulu Kothakota, Uday Annapure, Kaliramesh Siliveru, Renald Blundell, Ruben Gatt, Vasilis P. Valdramidis* // *Trends in Food Science & Technology.* 2018. V. 77. P. 21.
3. *Lukes P., Clupek M., Babicky V., Sunka P.* // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2008. V. 17. 024012 (11pp).
4. *Brisset J.-L., Pawlat L.* // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2016. V. 36(2). P. 355.
5. *Schnabel U., Niquet R., Schmidt C., Stachowiak J., Schluter O., Andrasch M., Ehlbeck J.* // *International J. Environmental & Agriculture Research.* 2016. V. 2. P. 212.
6. *Пискарев И.М., Астафьева К.А., Иванова И.П.* // *Биофизика.* 2017. Т. 62(4). С. 674.
7. *Пискарев И.М., Астафьева К.А., Иванова И.П.* // *Современные технологии в медицине.* 2018. Т. 10(2). С. 91.
8. *Пискарев И.М.* // *Химия высоких энергий.* 2016. Т. 50(4). С. 311.
9. *Пискарев И.М.* // *Техническая физика.* 1999. Т. 44(1). С. 53.
10. *Piskarev I.M.* // *Research J. Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences.* 2015. V. 6(6). P. 1136.
11. *Пискарев И.М.* // *Химия высоких энергий.* 2018. Т. 52(4). С. 331.
12. *Лицаев А.К.* *Дозиметрия в радиационной химии.* М. Наука. 1975. С. 147.
13. *Пискарев И.М.* // *Химия высоких энергий.* 2018. Т. 52(3). С. 194.
14. *Аристова Н.А., Иванова И.П., Трофимова С.В., Князев Д.И., Пискарев И.М.* // *Химия высоких энергий.* 2011. Т. 45(6). С. 543.
15. *Epstein I.R., Kustin K., Warshaw L.J.* // *J. American Chemical Society.* 1980. V. 102(11). P. 3751.