

# ИЗУЧЕНИЕ ФОТОДЕГРАДАЦИИ КАРБАМИДА В ПРОТОЧНЫХ ФОТОРЕАКТОРАХ НА ОСНОВЕ УФ И ВУФ ЭКСИЛАМП

Э.А. Соснин<sup>1</sup>, А. Гросс, Н. Бартник, Т. Оппенлаендер, Н.Ю. Васильева

<sup>1</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН  
634055, г.Томск, пр.Академический, 2/3  
E-mail: [badik@loi.hcei.tsc.ru](mailto:badik@loi.hcei.tsc.ru)

*В докладе представлены новые данные о влиянии узкополосного излучения KrCl-, KrBr- и Xe<sub>2</sub>-эксилламп на фотодegradацию водных растворов карбамида. Проведены расчеты энергетических уровней молекулы карбамида. Экспериментально и теоретически показано, что прямой фотолиз карбамида неэффективен. Эффективная фотоминерализация возможна только при использовании вакуумного ультрафиолетового излучения Xe<sub>2</sub>-эксилламп.*

Использование ультрафиолетового излучения лежит в основе передовых окислительных технологий (или АОР, от англ. «advanced oxidation processes technologies») по очистке растворов и газовых сред [1]. Важнейшим компонентом АОР является ультрафиолетовое (УФ) и вакуумное ультрафиолетовое (ВУФ) излучение. Традиционно считается, что наиболее значимым для проведения прямого фотолиза растворенных органических веществ (РОВ) является диапазон 200-280 нм, поскольку большинство компонентов, содержащихся в воде (растворенная органика и неорганика) поглощают излучение в этом диапазоне [2,3]. Весьма интересен для проведения АОР ВУФ диапазон 100-200 нм. Поскольку концентрация растворенных в воде веществ обычно невелика, ВУФ-излучение поглощается главным образом водой, имеющей концентрацию 55.5 М. То есть в типичных условиях воды в миллион раз больше, чем растворенного в ней вещества и, соответственно, энергия ВУФ источника излучения тратится главным образом на гомолиз воды:  $H_2O + h\nu \rightarrow H_2O^* \rightarrow H^{\bullet} + \bullet OH$ .

Во всех этих вариантах АОР могут с успехом использоваться эксилламп, излучающие за счет распада эксимерных и эксиплексных молекул в УФ и ВУФ областях спектра относительно узкие полосы, имеющие ширину не более нескольких нанометров. Выбором рабочей молекулы и давления рабочей смеси можно обеспечить преимущественное облучение в заданном диапазоне длин волн. С момента появления эксилламп демонстрируют огромный потенциал применения [4].

В данной работе мы обратились к проблеме УФ-стабильности карбамида, и постарались, при помощи эксилламп, определить условия, в которых его распад наиболее эффективен. Фотостабильность карбамида является известным эмпирическим фактом, и как считается, могла играть важную роль в занесении первых органических молекул на землю из космоса. С практической точки зрения задача изучения его фотостабильности актуальна, поскольку карбамид входит в состав пестицидов, делая их устойчивыми к разрушению. Прямой фотолиз карбамида источниками УФ-излучения неэффективен, так как на длинах волн  $\lambda > 240$  растворы карбамида не поглощают. Частичного окисления удавалось добиться фотокаталитическими методами (в присутствии Ag или TiO<sub>2</sub> на  $\lambda > 350$  нм) [5] и долговременным пиролизом [6]. Однако в последнем случае главным образом происходит синтез аммелина и циануриновой кислоты, которые также обладают УФ-резистентностью. Наконец, при облучении  $\gamma$ -лучами водных растворов карбамида, он вновь обнаружил «относительную стабильность к радиации» [8].

В данной работе для изучения фоторазложения карбамида были использованы три эксилламп на молекулах Xe<sub>2</sub>\* ( $\lambda=172$  нм), KrCl\* ( $\lambda=222$  нм) (Heraeus Company, Germany) и KrBr\* ( $\lambda=206$  нм) (Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия). Корпуса эксилламп имели коаксиальную геометрию, позволяющую использовать их в качестве проточных фотореакторов. На внешней поверхности эксилламп находился алюминиевый отражатель, таким образом, все излучение собиралось внутрь колбы, и, в конечном счете, взаимодействовало с раствором. Раствор карбамида циркулировал через эксилламп и резервуар со скоростью 11 Л/мин (рис. 1).

Резервуар мог иметь объем от 1 до 2 литров и служил для охлаждения раствора, а также отбора проб. Чтобы улучшить перемешивание раствора, через эксилампу могли пропускать поток сжатого воздуха.

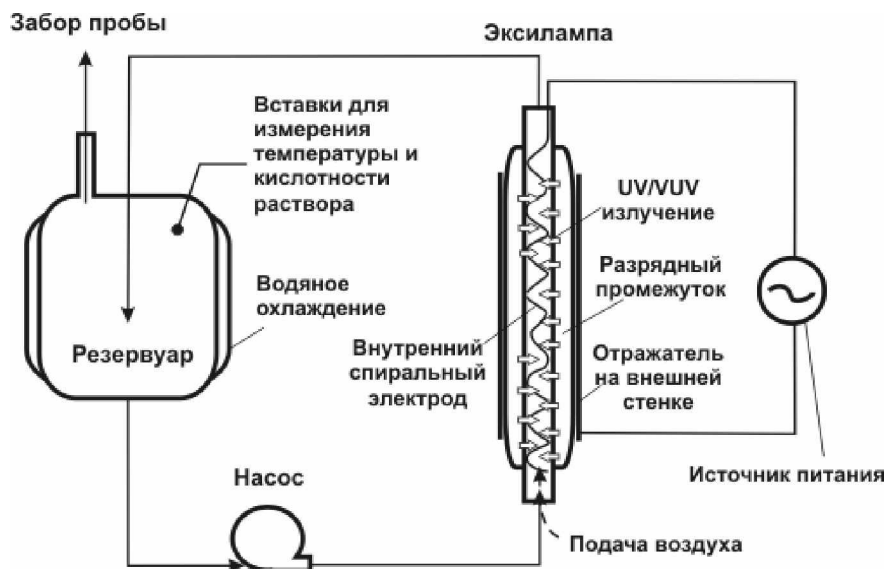


Рис. 1. Обобщенная схема экспериментальной установки.

Для исследований был взят карбамид  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  ( $M = 60.06$  г/моль, Fluka, чистота  $> 99.0\%$ ), который при помощи ультразвуковой мешалки растворялся в воде в количестве, таком, что концентрация общего органического углерода (Total Organic Carbon, TOC) составляла 40-50 мг/л. Для поддержания одинаковых начальных условий эксперимента, после каждого опыта реактор промывался дважды бидистиллированной водой. Температура раствора могла меняться в зависимости от мощности, рассеиваемой эксилампой, и не превышала  $55^\circ\text{C}$  для KrCl и Xe<sub>2</sub>-эксиламп и  $35^\circ\text{C}$  для KrBr-эксилампы.

Во время облучения растворов, из резервуара отбирались пробы (до 5 мл), по которым определялось содержание общего органического углерода при помощи анализатора SHIMAZU TOC (модель 5050). Каждая проба анализировалась три раза, при этом стандартная ошибка измерения TOC не превышала 1%. Одновременно с этим при помощи спектрофотометра PERKIN ELMER Lambda 16 фиксировались спектры поглощения растворов в пробах в диапазоне длин волн от 194 до 300 нм. Изменения в спектре служили индикатором прохождения фотохимических процессов.

На рис. 2 представлены зависимости фотодеградации карбамида под действием излучения разных эксиламп. Как видно, при использовании KrBr и KrCl эксиламп был достигнут незначительный эффект, сопоставимый со ошибкой, составляющей в серии из трех повторений 15%. Светимость этих ламп составляла 2.5 и, оценочно  $15\text{ мВт/см}^2$ , соответственно, а поглощение на 206 и 222 нм отличалось примерно в три раза. При облучении KrBr- и KrCl-эксилампами трансформаций спектра поглощения не наблюдалось.

Чтобы интерпретировать полученные данные с фотофизической точки зрения мы использовали квантово-химические расчеты по методу INDO со спектроскопической параметризацией [10-13]. Выполненные расчеты позволили определить распределение электронной плотности в основном и возбужденных состояниях, природу электронно-возбужденных состояний молекулы (рис. 3). На данном рисунке приведены константы внутренней (вертикальные линии) и интеркомбинационной (между состояниями разной мультиплетности) конверсий, полученных в расчетах. Эффективность процессов внутренней конверсии (между состояниями одной мультиплетности) оценивались по формуле, описанной в [14]. Интеркомбинационная конверсия определялась на основе матричных элементов спин-орбитального взаимодействия в одноцентровом приближении [15]. Геометрия карбамида оптимизировалась AM1 методом, используя программный пакет ChemOffice.

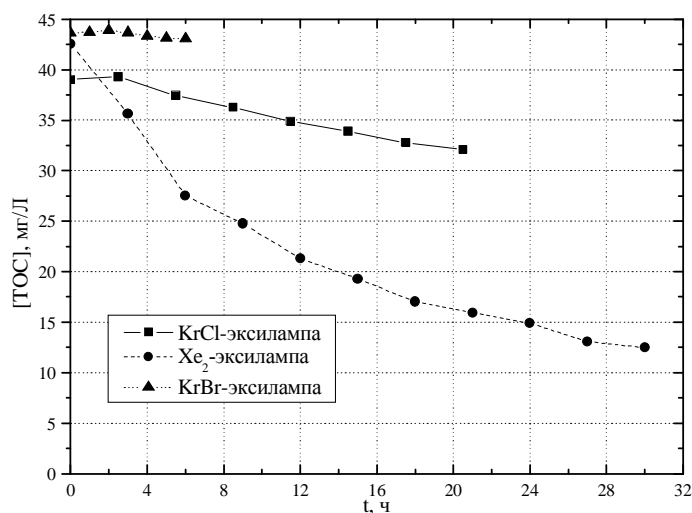
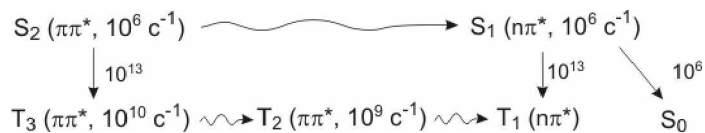


Рис. 2. Фотодеградация карбамида.



Рис. 3. Пути релаксации энергии в нейтральной форме молекулы карбамида.

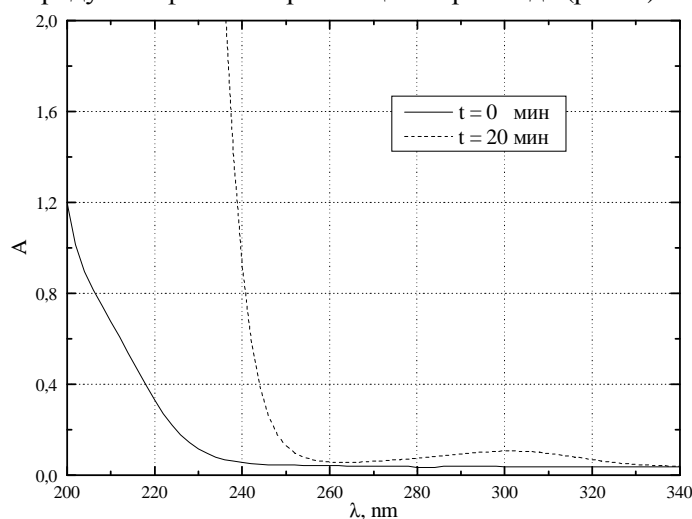
Анализируя схему электронно-возбужденных состояний можно предложить следующую схему фотофизических процессов:



Нижние  $S_1^*$  и  $T_1^*$  возбужденные состояния формируются с участием n-электронов карбонильного кислорода. Присутствие  $\pi\pi^*$  состояний в энергетической схеме делает триплетный канал деградации энергии доминирующим. Фактически схема релаксации энергии такова, что возбуждение источниками излучения и на 222 и на 206 нм приводит к заселению колебательных состояний нижнего синглета. Поэтому, в пределах ошибки измерений, между этими двумя случаями почти нет различий, несмотря на существенную разницу между интенсивностью излучения и величинами поглощения раствора на этих длинах волн.

О существенном эффекте можно говорить только в случае облучения Xe<sub>2</sub>-эксилампой. В этом случае удалось достичь 75% снижения ТОС (рис. 1). В этом случае прямой фотолиз не работает и деградация карбамида происходит исключительно через окисление  $\cdot\text{OH}$  радикалами

полученными в процессе ВУФ-гомолиза воды. Соответственно заметно менялся спектр поглощения раствора, в котором после длительного облучения появились полосы поглощения ионов  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  – продуктов фотоминерализации карбамида (рис. 4).



**Рис. 3. Спектры поглощения начального раствора карбамида (250 мг/л) и после облучения Хе<sub>2</sub>-эксилампой (слабый максимум на λ=300 нм указывает на наличие в растворе ионов  $\text{NO}_3^-$ ).**

Работа поддержана грантом Немецкой службы академических обменов (DAAD) и Российским министерством образования (Программа «DAAD-Михаил Ломоносов» и проведена в Университете прикладных наук, Фюрванген, Германия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Oppenländer T. Photochemical Purification of Water and Air, Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. Wiley-VCH, Weinheim (Germany), 2003.
2. Phillips R. Sources and applications of ultraviolet radiation. – Academic Press: New York, 1983.
3. Moor D. Photophysical and photochemical aspects of drug stability // In book: Photostability of drugs and drug formulations. – Naylor and Francis: London, 1996.
4. Oppenländer T., Sosnin E. // IUVA News. V.7. №4. P.14-18
5. Pelizetti E., Calza P., Mariella V., Maurino V., Minero C., Hidaka H. // Chem. Comm. 2004. P. 1504-1505.
6. Hallman M.M. Photodegradation of water pollutants, CRC Press, Boca Ration, N-Y, London, Tokio. 1996. P. 182.
7. Shaber P.M., Colson J., Higgins S., Dietz E., Thieilen D., Brauer J. Study of the urea thermal decomposition (pyrolysis) reaction and importance to cyanuric acid production // American Laboratory 1999. Aug. P. 13-21.
8. Navarro-Gonzalez R., Negron-Mendoza A., Chacon E. The  $\gamma$ -irradiation of aqueous solutions of urea // Origins of life and evolution of biosphere. 2005. V.19. №2. P.109-118.
9. Mark J., Bolton J.R. Photochemistry of nitride and nitrate in aqueous solution: a review // 1999. 128. P. 1-13.
10. Vasilyeva N. Yu., Sokolova I.V., Samsonova L.G., Kopylova T.N., Mayer G.V. // J. Fluorescence. 1999. V.9. №1. P.17-25.
11. Artyukhov V.Ya. and Galeeva A.I. // Izv. Vyssh Uchebn. Zaved. Fizika. 1986. №11. P.96-100.
12. Mayer G.V. Photophysical Processes and Lasing Ability of Aromatic Molecules, TSU: Tomsk. 1993.
13. Artyukhov V.Ya., Maier G. V., and Rib N.R. // Optics and Spectroscopy. 1996. V.81. №4. P.553-558.
14. Artyukhov. V.Ya., Galeeva A.I., Maier G.V., and Ponomarev V.V. // Optics and Spectroscopy. 1997, V.83. №5. P.685-690.