

01

Люминесцентные исследования растворов бисфенола А под действием электронного пучка

© О.Н. Чайковская^{1,2}, Е.Н. Бочарникова^{1,¶}, Г.В. Майер¹, В.И. Соломонов², А.С. Макарова², А.Н. Орлов², В.В. Осипов², С.А. Чайковский²

¹ Томский государственный университет,
634050 Томск, Россия

² Институт электрофизики Уральского отделения РАН,
620146 Екатеринбург, Россия

¶ e-mail: bocharnikova.2010@mail.ru

Поступила в редакцию 17.11.2021 г.

В окончательной редакции 17.11.2021 г.

Принята к публикации 19.02.2022 г.

Исследована люминесценция окружающего воздуха и растворов органического соединения при их облучении сильнооточным импульсным электронным пучком со средней энергией $E_e = 170$ keV длительностью 2 ns, формируемым ускорителем РАДАН-303. Показано, что при таком воздействии происходит трансформация растворенного бисфенола А, сопровождающаяся увеличением коэффициента поглощения раствора в области длин волн более 300 nm и, как следствие, уменьшением интенсивности полос люминесценции воздуха с ростом числа импульсов облучения. Результаты показали деградацию раствора бисфенола А до полного разложения под действием электронного пучка.

Ключевые слова: электронный пучок, воздух, растворы органических соединений, люминесценция, поглощение, разложение.

DOI: 10.21883/OS.2022.05.52452.2-22

Введение

В мире, с одной стороны, интенсивно используются электронные пучки в различных технологических производствах: при синтезе бисфенол-А-поликарбоната для производства органических электронных устройств, для фотопроводимости при электронной бомбардировке, при изготовлении чувствительных и недорогих емкостных датчиков, в микронанофлюидике и др. При этом механизм действия электронного пучка различной интенсивности на растворенные органические соединения до сих пор остается до конца не раскрытым. С другой стороны, в природные воды попадают отходы, которые обычно содержат замещенные фенолы, различные органические соединения, наносящие вред жизни биологическим организмам [1–4]. Загрязнение воды токсичными устойчивыми соединениями химических предприятий вызывает серьезную озабоченность во всем мире [1]. Традиционные технологии предобработки сточных вод, такие как адсорбция, коагуляция, биохимическое, электрохимическое и ферментативное окисление зачастую либо являются малоэффективными, либо включают частичную деградацию растворенных токсичных соединений с образованием вторичных загрязнителей. Как правило, схемы, основанные на широко распространенной биodeградации, не обеспечивают степень удаления всех видов загрязняющих соединений, необходимую для организации повторного использования сточных вод. В мировом сообществе стоит серьезный вопрос о разработке эффективных и быстрых технологий для уст-

рения токсичных органических соединений из окружающей среды. Считается, что справиться с данными проблемами окажется возможным только в результате широкомасштабного применения новых перспективных современных технологий очистки [5].

Анализ экспериментальных работ, посвященных разложению примесей различных простых соединений (NO, NO₂, CO и др.) в воздухе под действием импульсного электронного пучка, показал, что энергозатраты на разложение этих молекул одни из самых низких (20–30 eV на разрыв одной связи молекулы). Это обусловлено тем, что при воздействии пучка возникают активные центры — свободные радикалы, ионы или возбужденные молекулы и формируются условия, благоприятные для протекания цепных процессов [6–9] в воздухе.

Общий физический принцип трансформации органических молекул в воде под действием УФ излучения заключается в том, что после поглощения кванта света молекула переходит в возбужденное состояние. Такой процесс занимает длительное время и достаточно энергозатратен. Импульсные электронные пучки по сравнению с УФ излучением способны проникать в более глубокие слои. Глубина проникновения электронного пучка зависит от энергии пучка и природы облучаемого материала. Изучение люминесценции растворов органических соединений при действии электронного пучка способствует решению проблемы диагностики и утилизации растворенных органических соединений,

снижая нагрузку на окружающую среду и содержание продуктов трансформации. Основной целью нашего исследования является изучение разложения бисфенола А во время и после воздействия импульсного электронного пучка методами спектроскопии оптического поглощения и люминесценции. Полученные результаты соответствуют мировому уровню исследований в области инновационных технологических схем для очистки воды, что соответствует современным вызовам и обеспечивает актуальность выбранной темы. Насколько нам известно, о работах по диагностике разложения растворенного бисфенола А электронным пучком люминесцентными методами не сообщалось.

Методика и методы

Объектами исследования являлись дистиллированная вода и раствор в ней 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана (ВРА), который синтезирован коммерческой фирмой Sigma-Aldrich (артикул Si-AIS8751-25G). Указанное соединение мало растворимо в воде, поэтому для его полного растворения до концентрации 1 мМ сухую навеску ВРА помещали в дистиллированную воду (рН 5.6), ставили в ультразвуковую мешалку при температуре 40°C на 2 ч. Спектры поглощения исследуемых растворов регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1700 (Япония) при комнатной температуре в области 200–1100 нм.

Спектральные характеристики люминесценции в области от 200 до 800 нм воздушной плазмы над поверхностью жидкости и самой жидкости изучались на установке типа КЛАВИ [10]. Жидкость облучалась импульсным электронным пучком длительностью 2 нс со средней энергией электронов 170 кэВ и электронном токе 130 А. Число импульсов облучения, следующих с частотой следования 1 Нз, варьировалось от 1 до 3200. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

Электронный пучок из вакуумного диода наносекундного ускорителя типа РАДАН-303 выводится в воздушную среду металлической камеры (объемом 1100 см³) перпендикулярно поверхности жидкого раствора. Жидкий образец (дистиллированная вода или водный раствор ВРА при концентрации 1 мМ объемом 1 мл) в кювете из алюминиевой фольги помещается на аппаратный столик на расстоянии 12 мм от выходного окна вакуумного диода. Толщина слоя жидкости составляла 2 мм. Диаметр электронного пучка на поверхности раствора составлял 12 мм, глубина проникновения электронов в раствор — 100–150 мкм. Для регистрации спектра импульсной катодолюминесценции (ИКЛ), возбуждаемой в облучаемых зонах раствора и воздушной среды электронами пучка, световой поток передавался на спектральный прибор многожильным кварцевым световодом с диаметром жгута 1 мм. Световод направлялся на центр аппаратного столика. Он вводился в металлическую камеру под углом 45° к направлению

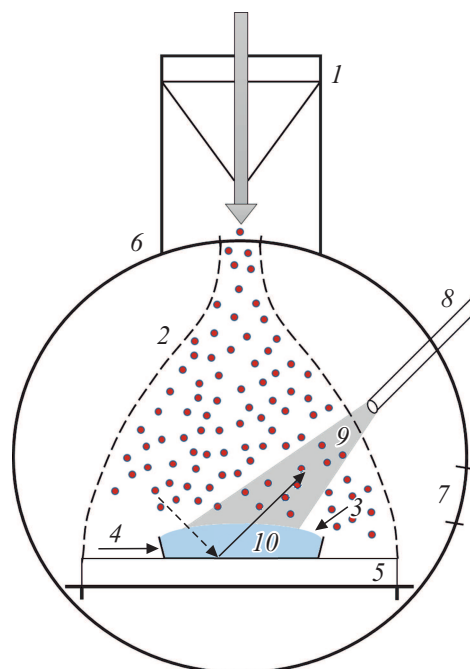


Рис. 1. Схема установки: 1 — вакуумный диод, 2 — электронный пучок, 3 — образец, 4 — кювета из алюминиевой фольги, 5 — держатель, 6 — экранированная камера, 7 — дверца, 8 — световод, 9 — область детектирования люминесценции, 10 — направление отраженных от дна кюветы лучей, попадающих в световод.

электронного пучка на расстоянии 5 мм от центра поверхности жидкости, охватывая на поверхности раствора эллипс размером 5 × 6 мм. Интегральный по времени спектр свечения в диапазоне 200–850 нм регистрировался двумя многоканальными фотоприемниками с диапазонами чувствительности 200–400 нм и 400–850 нм. Усреднение спектра производилось по 20 импульсам. При этом нестабильность амплитудных параметров регистрируемого усредненного спектра не превышала 10%. Экспериментальные исследования были произведены в воздухе при комнатной температуре.

После облучения заданным количеством импульсов электронов облученный раствор разбавляли 1:10 дистиллированной водой для регистрации спектра поглощения.

Для диагностики распада ВРА в растворе регистрировалось изменение спектра и интенсивности объемного излучения жидкости и воздуха, локализованных возле поверхности раствора и одновременно возбуждаемых облучающим электронным пучком.

Результаты и обсуждение

Электроны пучка расходуют свою энергию на возбуждение, диссоциацию и ионизацию частиц, присутствующих в воздухе и жидкости. Активные частицы, поступающие из раствора в результате реакций транс-

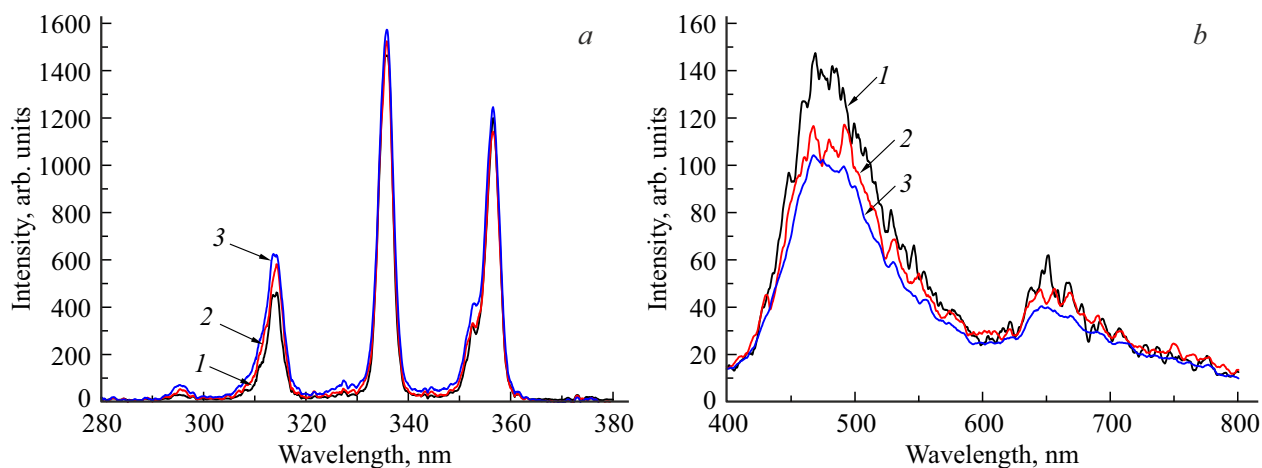


Рис. 2. Спектр фонового излучения воздуха при пустой кювете (1) и при заполненной дистиллированной водой кювете после предварительного облучения 50 (2) и 1600 (3) импульсами электронов: *a* — фотоприемник УФ диапазона, *b* — фотоприемник видимого диапазона.

Кинетические параметры полос люминесценции воздуха

λ , nm	τ_{d1} , ns	τ_{d2} , μ s	τ_a , μ s
315	51.9 ± 11.0	2.41 ± 0.27	169.17 ± 0.63
336	80.7 ± 11.5	2.73 ± 0.12	167.59 ± 0.21
356.8	57.2 ± 12.5	2.40 ± 0.04	168.12 ± 0.21
469	40.5 ± 16.4	2.66 ± 0.36	198.00 ± 2.90

формации ВРА под действием импульсного электронного пучка, могут менять состав воздуха в металлической камере, а также механизм и состав продуктов трансформации ВРА. Кислород, содержащийся в воздухе камеры, способствует образованию реактивных частиц в плазме, образованной электронным пучком, и может связывать углерод до CO_2 и CO . Для иллюстрации на рис. 2 представлены спектры люминесценции в УФ и видимой областях, зафиксированные при разном количестве импульсов облучения электронами дистиллированной воды и фонового спектра люминесценции воздуха, измеренного при пустой кювете в камере. В УФ диапазоне регистрируются три сильные относительно узкие полосы при 313.5, 335.9 и 356.6 nm. В видимом диапазоне наблюдаются две более слабые широкие полосы с максимумами приблизительно при 469 и 649 nm (рис. 2, *b*). Полосы при 313.5 и 356.6 nm излучаются молекулами CO_2 , полоса при 335.9 и широкие полосы при 469 и 649 nm излучаются молекулами CN и CO [11], являющимися компонентами воздушной плазмы, создаваемой электронами пучка.

Кинетика интенсивности всех полос однотипна (рис. 3) и хорошо описывается формулой:

$$I(t) = I_0[\exp(-t/\tau_a) - \exp(-t/\tau_{d1}) - \exp(t/\tau_{d2})], \quad (1)$$

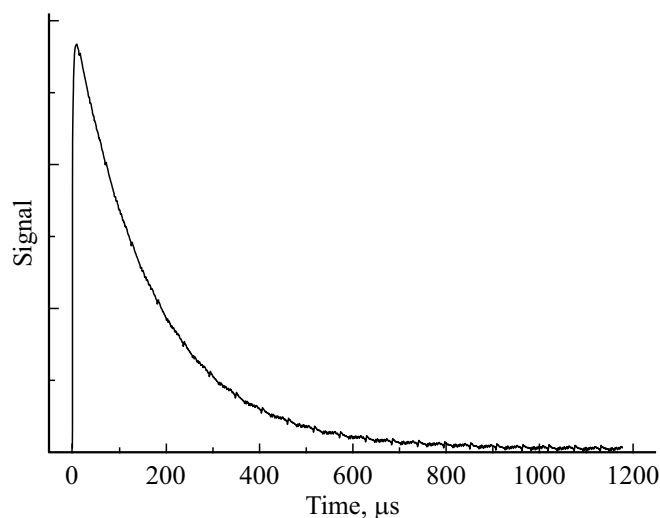


Рис. 3. Кинетика интенсивности полосы излучения воздуха при 356.9 nm.

где I_0 — максимальная интенсивность при $t = t_{\max}$, τ_{d1} и τ_{d2} — характерные времена затухания люминесценции, а τ_a — характерное время кинетической аппаратной функции измерительной системы. Эти параметры приведены в таблице. Видно, что излучение на всех этих полосах носит в основном рекомбинационный характер.

Эти же полосы остаются в спектрах люминесценции при вводе под электронный пучок дистиллированной воды и водного раствора ВРА (рис. 4). Новых полос не появляется, т.е. дистиллированная вода и водный раствор ВРА не люминесцируют при облучении электронами, по крайней мере, в диапазоне 200–850 nm. При этом в спектрах люминесценции, зарегистрированных в присутствии воды при облучении от 50 до 1600 импульсами электронов (рис. 2), изменение интенсивностей всех полос относительно фонового свечения

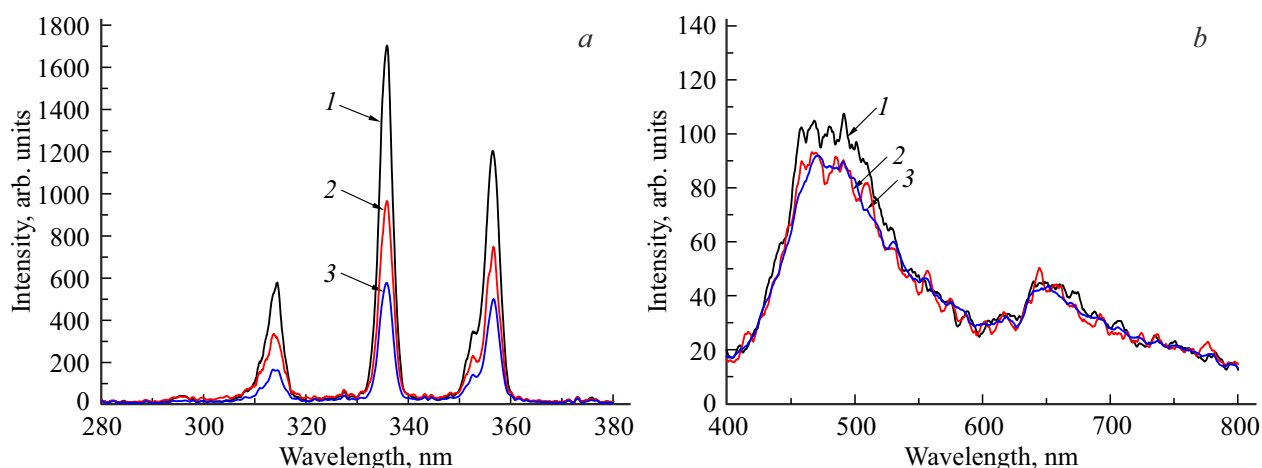


Рис. 4. Спектр фонового излучения воздуха при пустой кювете (1) и при заполненной раствором ВРА кювете после предварительного облучения 50 (2) и 1600 (3) импульсами электронов: *a* — фотоприемник УФ диапазона, *b* — фотоприемник видимого диапазона.

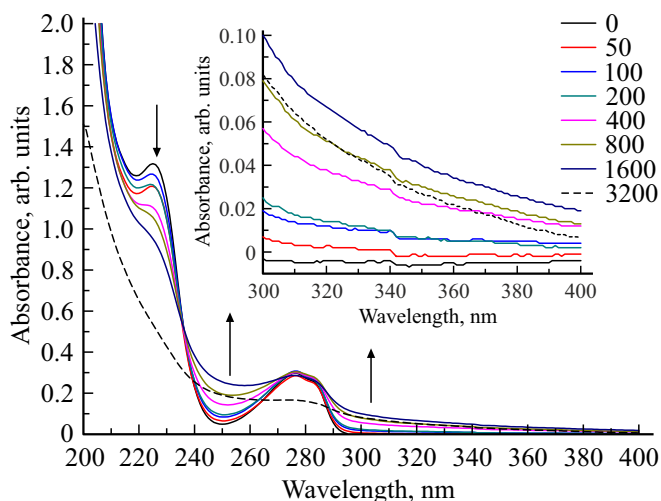


Рис. 5. Спектры поглощения водных растворов ВРА после предварительного облучения 50 и 3200 импульсами электронов. Стрелками указано направление изменения интенсивности полос.

воздуха не выходит за пределы аппаратной нестабильности (менее 10%), возникающей из-за нестабильности параметров электронного пучка. В то же время в спектрах люминесценции, зарегистрированных в присутствии раствора ВРА, наблюдается заметное уменьшение интенсивностей всех полос (рис. 4) относительно фонового излучения воздуха. Причем с ростом числа импульсов облучения от 50 до 3200 степень уменьшения возрастает. Этот факт коррелирует с увеличением оптической плотности раствора в спектральной области более 300 нм с ростом числа импульсов облучения от 0 до 3200 (рис. 5, вставка). Действительно, согласно схеме эксперимента (рис. 1) доля отраженного от дна кюветы излучения воздуха, попадающего в конус приема све-

товода, составляет $\delta_r = 1 - I_d/I_m$, где I_d — постоянная для данной геометрии эксперимента величина, равная интенсивности прямого излучения воздуха, попадающего в конус приема световода и не взаимодействующего с раствором, I_m — измеряемая интенсивность. Если показатель поглощения раствора равен $\alpha(\lambda)d$ (d — толщина слоя раствора), то доля отраженного от дна кюветы излучения уменьшается в $\exp[-2\alpha(\lambda)d]$ раз. Таким образом, уменьшение интенсивностей полос излучения воздуха в присутствии водного раствора ВРА связано с поглощением раствором части излучения, попадающего в конус приема световода.

Как видно из схемы эксперимента (рис. 1), в конус детектирования люминесценции попадает прямое излучение воздушной плазмы и излучение, отраженное от дна кюветы и дважды проходящее сквозь раствор. В результате реакций трансформации ВРА под действием электронного пучка меняется состав раствора и его коэффициент поглощения. Этот процесс проявляется в виде уменьшения интенсивности полос люминесценции воздуха относительно фонового значения за счет частичного поглощения раствором ВРА отраженного от дна кюветы излучения воздуха. На основании данных рис. 4 и 5 можно утверждать, что под действием облучения электронным пучком происходит интенсивная трансформация органического соединения ВРА в воде. Уменьшение интенсивности полос (рис. 5) в области 230 нм и рост в области 250 и более 300 нм указывает на активную деградацию ВРА и образование продуктов трансформации под действием электронного пучка. Слабое изменение интенсивности полос в области 270–280 нм говорит о том, что в растворе происходит накопление фенолов [12] различной структуры, которые являются предполагаемыми продуктами распада ВРА. Кривая при 3200 импульсов доказывает полную деградацию исследуемого вещества.

Процессы трансформации ВРА в воде при облучении электронным пучком длительностью 2 ns со средней энергией электронов 170 keV и плотностью тока до 130 A/cm² происходят как за счет электронов, которые проникают в раствор на глубину от 100 до 150 μm, так и за счет генерируемого электронным пучком тормозного рентгеновского излучения, проникающего на глубину более 2.0 mm. Таким образом, воздействие электронного пучка на раствор ВРА носит объемный характер, а трансформация молекул ВРА происходит преимущественно за счет разрыва молекулярных связей быстрыми электронами пучка. Действительно, полное разложение ВРА происходит после облучения $N = 3200$ импульсами электронного пучка. Флюенс каждого импульса составляет $N_e = i_e t_e / e_0 \approx 1.6 \cdot 10^{12}$ электронов с энергией $E_e = 170$ keV, падающих на 1 cm² поверхности раствора. Эти электроны, проникая в раствор, осуществляют $N_m = NN_e E_e / \varepsilon \sim 2.9 \cdot 10^{20}$ разрывов молекулярных связей, число которых приблизительно совпадает с числом молекул ВРА в растворе. Здесь $i_e = 130$ A/cm² — плотность электронного тока, $t_e = 2$ ns — его длительность, e_0 — элементарный заряд, $\varepsilon = 30$ eV — энергия, затраченная быстрыми электронами на разрыв одной связи. Предполагаем, что при таком воздействии ВРА в растворе будет подвергаться трансформации за счет образования сольватированных электронов и реактивных окислителей в растворе. Можно также предположить, что трансформация ВРА может происходить через высоковозбужденные электронные состояния. Однако это предположение не подтверждается экспериментом, так как в спектре люминесценции ВРА даже в области 280–300 nm.

Заключение

Показано, что вода и водный раствор ВРА под действием электронного пучка не люминесцируют.

Установлена деградация ВРА под действием электронного пучка, которая проявляется в изменении оптической плотности раствора в спектрах поглощения ВРА, а также в усилении поглощения спектральных линий воздуха раствором ВРА с увеличением числа импульсов излучения.

Ослабление спектральных линий воздуха при деградации ВРА можно использовать для качественного определения степени деградации растворенного органического вещества в режиме реального времени.

Финансирование работы

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № АААА-А19-119020790031-5.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, финансового или иного.

Список литературы

- [1] T. Manasfi, K. Lebaron, M. Verlande, J. Dron, C. Demelas, L. Vassalo, G. Revenko, E. Quivet, J.-L. Boudenne. *Int. J. Hygiene and Environ. Health*, **222** (1), 1 (2019). DOI: 10.1016/j.ijheh.2018.06.008
- [2] L.-G.C. Villegas, N. Mashhadi, M. Chen, D. Mukherjee, K.E. Taylor, N. Biswas. *Curr. Poll. Rep.*, **2**, 157 (2016). DOI: 10.1007/s40726-016-0035-3
- [3] S. Prabha, A. Gogoi, P. Mazumder, A.L. Ramanathan, M. Kumar. *Appl. Water Sci.*, **7**, 2267 (2017). DOI: 10.1007/s13201-016-0394-3
- [4] Y. Huang, L. Xiao, F. Li, M. Xiao, D. Lin, X. Long, Z. Wu. *Molecules*, **23** (9), 2313 (2018). DOI: 10.3390/molecules23092313
- [5] P. Amouzgar, M. Vakili, E.-S. Chan, B. Salamatinia. *Environ. Engineer. Sci.*, **34** (11), 805 (2017). DOI: 10.1089/ees.2017.0031
- [6] А.И. Пушкарев, Ю.Н. Новоселов, Г.Е. Ремнев. *Ценные процессы в низкотемпературной плазме* (Наука, Новосибирск, 2006). [A.I. Pushkarev, Yu.N. Novoselov, G.E. Remnev. *Chain processes in low-temperature plasma* (Nauka, Novosibirsk, 2006)].
- [7] A.I. Pushkarev, G.E. Remnev. *Pulsed power applications*, **49** (11), 462 (2006).
- [8] А.Н. Драчев, Ю.Н. Новоселов, И.Е. Филатов. *Письма в ЖТФ*, **29** (8), 46 (2003). [A.N. Drachev, Yu.N. Novoselov, I.E. Filatov. *Appl. Phys. Lett.*, **29** (8), 46 (2003)].
- [9] J.R. Fincke, R.P. Anderson, T. Hyde, B.A. Detering, R. Wright, R.L. Bewley, D.C. Haggard, W.D. Swank. *Plasma Chem. Plasma Process.*, **22** (1), 107 (2002). DOI: 10.1023/A:1012944615974
- [10] V.I. Solomonov, S.G. Michailov, A.I. Lipchak, V.V. Osipov, V.G. Shpak, S.A. Shunailov, M.I. Yalandin, M.R. Ulmaskulov. *Laser Physics*, **16** (1), 126 (2006). DOI: 10.1134/S1054660X06010117
- [11] Р. Пирс, А. Гейдон. *Отождествление молекулярных спектров* (Изд-во иностранной литературы, Москва, 1949). [R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon. *The identification of molecular spectra*, 4th (London:Chapman and Hall, New York: Wiley, 1976)].
- [12] Н.Л. Алукер, А.Л. Лаврентьева, Я.М. Суздальцева. *Опт. и спектр.*, **128** (3), 435 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.03.49072.137-19 [N.L. Aluker, A.L. Lavrentieva, Ya.M. Suzdaltseva. *Opt. Spectrosc.*, **128** (3), 422 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20030042].