

Л. П. Ерёмин, Н. Л. Ерёмкина

АКТИНОМЕТРИЯ НЕФИЛЬТРОВАННОГО УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ

Томский государственный педагогический университет

Способы актинометрии УФ-излучения основаны на знании квантовых выходов фотохимических реакций в актинометрических системах. Поскольку квантовые выходы реакции зависят от длины волны падающего светового излучения, то способы актинометрии строго применимы лишь к монохроматическому свету. Однако известные в литературе данные о распределении энергии в спектрах излучения ртутно-кварцевых ламп и данные значений квантовых выходов актинометрических растворов при различных длинах волн позволяют довольно корректно и с высокой степенью точности выполнить определение интенсивности и квантового потока нефильтрованного УФ-излучения.

Методика определения названных параметров разработана нами при актинометрии УФ-излучения ртутно-кварцевой лампы высокого давления типа ПРК. Лампа имеет линейчатый спектр. Распределение энергии излучения по спектру приведено в [1].

В качестве приемника излучения использовали ферриоксалатный актинометр: 0,006 М раствор ферриоксалата калия $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ в 0,1 н. серной кислоте. Актинометрический раствор вливали в чашку Петри слоем толщиной 1,5 см, устанавливали под лампой на место, используемое для облучения исследуемых образцов, и экспонировали полным спектром лампы в течение 30 мин. Дальнейшие операции актинометрии выполняли по известной методике [2]. Поглощение облученного актинометрического раствора определяли на спектрофотометре СФ-26 при 405 нм в кювете с толщиной слоя 1 см. Рассчитывали среднюю скорость образования ионов двухвалентного железа $n_{Fe^{2+}}$ в полной толщине актинометрического раствора с площадью облучения 1 см². Скорость выражали в единицах, имеющих размерность см²с⁻¹.

По результатам актинометрии определяли интенсивность и квантовый поток полного спектра и активной части излучения лампы ПРК. Для этого использовали формулы, вывод которых приведен ниже.

Если на единицу облучаемой поверхности падает световой пучок с интегральной интенсивностью I (Вт/см²), то интенсивность любого монохроматического потока, входящего в интегральный поток, равна

$$I_i = \alpha_i I, \quad (1)$$

где α - относительная доля энергии монохроматического потока в интегральном потоке.

Поскольку энергия одного кванта E_i с длиной волны λ_i определяется уравнением

$$E_i = hc / \lambda_i, \quad (2)$$

где h - постоянная Планка, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ ДжЧс; c - скорость света в вакууме, $c = 3 \cdot 10^8$ м/с, то монохроматический квантовый поток N_i составляет

$$N_i = I_i / E_i = \alpha_i \lambda_i I / (hc), \quad (3)$$

Интегральный квантовый поток нефильтрованного УФ-излучения N равен сумме

$$N = \frac{I}{hc} \sum_{i=1}^n \alpha_i \lambda_i, \quad (4)$$

где n - число линий спектра в актинометрируемом излучении.

Монохроматический квантовый поток N_i создает за 1 с в полной толщине слоя актинометрического раствора с поверхностью 1 см² n_i ионов Fe^{2+} , количество которых определяется формулой

$$n_i = N_i k_i \varphi_i, \quad (5)$$

где k_i - доля монохроматического света, поглощаемого полной толщиной слоя актинометра; φ_i - квантовый выход для фиксированной длины волны света.

Подставив уравнение (3) в уравнение (5), получаем

$$n_i = \alpha_i \lambda_i k_i \varphi_i I / (hc). \quad (6)$$

Найденное при облучении актинометрического раствора количество ионов двухвалентного железа $n_{Fe^{2+}}$ равно

$$n_{Fe^{2+}} = \frac{I}{hc} \sum_{i=1}^n \alpha_i \lambda_i k_i \varphi_i. \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует формула для определения нефильтрованного УФ-излучения:

$$I = n_{Fe^{2+}} hc / \sum_{i=1}^n \alpha_i \lambda_i k_i \varphi_i. \quad (8)$$

Воспользовавшись уравнениями (4) и (8), получаем выражение для вычисления квантового потока полного спектра УФ-излучения

$$N = n_{Fe^{2+}} \sum_{i=1}^n \alpha_i \lambda_i / \sum_{i=1}^n \alpha_i \lambda_i k_i \varphi_i. \quad (9)$$

Поскольку обычно облучаемые объекты поглощают лишь часть спектра УФ-излучения ртутно-кварцевой лампы, интегральную интенсивность активной части светового излучения $I_{акт}$ вычисляем по формуле

$$I_{акт} = I \sum_{i=1}^m \alpha_i / \sum_{i=1}^n \alpha_i \quad (10)$$

где m – число линий активной части спектра.

Активный квантовый поток $N_{акт}$ определяем, воспользовавшись формулой (4) и просуммировав монохроматические потоки по числу линий активной части спектра (m):

$$N_{акт} = \frac{I}{hc} \sum_{i=1}^m \alpha_i \lambda_i \quad (11)$$

Используя уравнение (8), приводим выражение (11) к другому, более удобному для расчетов, виду

$$N = n_{Fe^{2+}} \sum_{i=1}^m \alpha_i \lambda_i / \sum_{i=1}^n \alpha_i \lambda_i k_i \varphi_i \quad (12)$$

Расчет коэффициентов, входящих в уравнения (4), (8), (10) и (12), выполняли в виде таблицы. Необходимые для расчетов величины взяты из литературных данных. Зависимость относительных долей энергии монохроматических потоков α_i от длины волны λ_i в спектре излучения ртутно-кварцевой лампы ПРК позаимствована из [1]. Значения долей монохроматического света k_i , поглощаемых полной толщиной слоя актинометра (1,5 см), и квантовых выходов φ_i для соответствующих длин волн λ_i падающего излучения взяты из [2].

Для части длин волн значения k_i и φ_i в [2] представлены по данным актинометра с концентрацией ферриоксалата 0,006 М, для другой части длин волн – по данным актинометра с концентрацией 0,15 М. Поскольку в нашей работе использован 0,006 М раствор ферриоксалата, то значения k_i и φ_i для этого раствора использовали непосредственно. Полагая, что квантовый выход ферриоксалатного актинометра слабо зависит от концентрации раствора, значения φ_i для раствора 0,15 М были использованы без изменений для раствора 0,006 М. Доли k_i для 0,006 М раствора были рассчитаны из значений долей для 0,15 М раствора из соображений, что поглощение света слоем одинаковой толщины прямо пропорционально концентрации актинометрического раствора. Рассчитанные значения k_i в таблице помечены звездочкой. Недостающие значения k_i и φ_i получены интерполяцией и экстраполяцией. Эти данные отме-

Таблица

Расчет коэффициентов, входящих в уравнения (4), (8), (10) и (12)

№ п/п	λ_i , нм	$\alpha_i \cdot 10^2$ [1]	$\alpha \lambda_i$, нм	k_i [2]	φ_i [2]	$\alpha_i \lambda_i k_i \varphi_i$, нм
1	230	0,83	1,909	1,00**	1,25**	2,386
2	232	1,44	3,341	1,00**	1,25**	4,176
3	236	0,66	1,558	1,00**	1,25**	1,948
4	238	0,52	1,238	1,00**	1,25**	1,548
5	240	0,63	1,512	1,00**	1,25**	1,890
6	248	1,42	3,522	1,00**	1,25**	4,403
7	254	5,39	13,691	1,00	1,25	17,114
8	265	4,13	10,945	1,00**	1,24**	13,572
9	270	0,83	2,241	1,00**	1,24**	2,779
10	275	0,57	1,568	1,00**	1,24**	1,944
11	280	1,97	5,516	1,00**	1,24**	6,840
12	289	0,86	2,485	1,00**	1,24**	3,081
13	297	2,52	7,484	1,00	1,24	9,280
14	302	5,39	16,278	1,00	1,24	20,185
15	313	10,78	33,741	1,00	1,24	41,839
16	334	1,42	4,743	1,00	1,23	5,834
	Итого:	39,36	111,772			138,819
17	365	17,97	65,591	1,00	1,21	79,365
18	405	6,28	25,434	0,962	1,14	27,893
19	408	0,95	3,876	0,928**	1,14**	4,100
20	436	11,50	50,140	0,615	1,11	34,228
	480	-	-	0,023*	0,94	-
21	492	0,02	0,098	0,016**	0,91**	0,001
	509	-	-	0,005*	0,86	-
22	546	11,70	63,882	0,002*	0,15	0,019
23	578	12,20	70,516	0,005*	0,013	0,005
	Всего:	99,98	391,309			284,430

чены двумя звездочками. Рассмотренный способ актинометрии нефилтрованного УФ-излучения был применен нами при исследовании фотолитза неорганических тиоцианатов. Граница светочувствительности этих соединений находится примерно в области спектра с длиной волны 350 нм, поэтому последней линией активной части спектра для тиоцианатов является линия с длиной волны 334 нм.

После подстановки значений, рассчитанных с помощью таблицы коэффициентов, в соответствующие уравнения получаем формулы для определения параметров нефилтрованного интегрального излучения лампы ПРК при облучении неорганических тиоцианатов:

$$\begin{aligned} I &= 6,99 \cdot 10^{-10} n_{Fe^{2+}} \text{ (Вт/см}^2\text{)}, \\ I_{акт} &= 2,75 \cdot 10^{-10} n_{Fe^{2+}} \text{ (Вт/см}^2\text{)}, \\ N &= 1,376 n_{Fe^{2+}} \text{ (см}^{-2}\text{C)}, \\ N_{акт} &= 1,393 n_{Fe^{2+}} \text{ (см}^{-2}\text{C)}. \end{aligned} \quad (13)$$

Литература

1. Немодрук А.А., Безрогова Е.В. Фотохимические реакции в аналитической химии. М.: Химия, 1972. С. 143.
2. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968. С. 625–627.