

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА**

**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ имени Д.В. СКОБЕЛЬЦЫНА**

Н.А.Аристова, И.П.Иванова, С.В.Трофимова, И.М.Пискарев, О.Е.Бурхина,
О.О.Сошникова

**МЕХАНИЗМЫ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В
РЕАКЦИИ ФЕНТОНА**

Препринт НИИЯФ МГУ №2011-12/876

Москва, 2011 г.

**Н.А.Аристова, И.П.Иванова, С.В.Трофимова, И.М.Пискарев,
О.Е.Бурхина, О.О.Сошникова**

e-mail: i.m.piskarev@gmail.com

МЕХАНИЗМЫ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В РЕАКЦИИ ФЕНТОНА

Препринт НИИЯФ МГУ 2011 – 12/876

Аннотация.

Предложена схема процессов, происходящих в растворе Фентона с различными веществами, и проанализированы каналы образования излучения, регистрируемого люминометром. В рамках предложенной схемы обсуждаются возможности изучения свойств антиоксидантов и прооксидантов. В качестве примера взято окисление аланина, альбумина и оксалата натрия. Анализируются свойства аскорбиновой кислоты, механизм проявления у неё оксидантных и прооксидантных свойств. Рассмотрены методические вопросы исследования хемилюминесценции в растворе Фентона: выбор концентрации реагентов, подготовка воды и влияние радиационного фона.

**N.A.Aristova, I.P.Ivanova, S.V.Trofimova, I.M.Piskarev, O.E.Burhina,
O.O.Soshnikova**

MECHANISMS OF CHEMILUMINESCENCE IN FENTON REACTION

Preprint SINP MSU 2011 – 12/876

Abstract

A scheme of the processes in Fenton solution with various substances is offered, and the channels of light formation registered by the luminometer are analyzed. Under the proposed scheme we discuss the possibilities of studying the properties of antioxidants and prooxidants. Oxidation of alanine, albumin and sodium oxalate has been taken as an example. The properties of ascorbic acid and the mechanism of display of its oxidant and prooxidant properties are analyzed herewith. Methodical questions of research chemiluminescence in Fenton solution such as the selection of reagents concentration, water preparation and the effect of background radiation have been considered in this study as well.

Введение

Реакция Фентона широко используется в практике научных исследований как источник гидроксильных радикалов. Сама реакция Фентона приводит к появлению излучения, регистрируемого современными люминометрами. Вторичные реакции, инициируемые реактивом Фентона, также часто являются источником фотонов. Регистрируя эти фотоны, можно получить информацию об исследуемых биофизических процессах. Билюминесценции и хемилюминесценции посвящено много работ [1 - 3]. Люминесценция усиливается при введении люминола, поэтому механизм свечения люминола исследован детально [4]. При введении реактива Фентона наблюдается вспышка свечения, продолжительность которой может составлять от нескольких секунд до десятков минут, хотя реакция Фентона для концентраций Fe^{2+} и H_2O_2 , которые обычно используются, может продолжаться от часов до многих суток [5]. При повторном введении в раствор свежего реактива Фентона наблюдаются новые вспышки излучения. Механизм формирования коротких вспышек ранее нигде не рассматривался.

Реакцию Фентона используют для определения антиоксидантной способности веществ. Один из вариантов метода описан в работе [6]. Измеряют светосумму хемилюминесценции реакции Фентона при отсутствии испытуемого вещества S_0 и светосумму в присутствии испытуемого вещества S . Если $S_0 = S$, то говорят, что антиоксидантных свойств нет. Если $S < S_0$, то антиоксидантные свойства есть. Здесь под антиоксидантными свойствами имеется в виду способность испытуемого вещества окисляться гидроксильными радикалами, поглощать их на себя и тем самым уменьшать скорость реакций гидроксильных радикалов с другими веществами. Возможен случай, когда $S > S_0$. Тогда можно сказать, что данное вещество – прооксидант, усиливает радикальные реакции.

Представляет интерес исследовать общие характеристики реакций, инициированных реактивом Фентона, и ведущих к образованию излучения с целью использовать эту реакцию для изучения окислительной способности различных веществ, в том числе, и медицинских препаратов. Процессы, происходящие в жидкости, описываются большим числом реакций между активными частицами и веществами, вводимыми в раствор. Аналитическое решение уравнений химической кинетики в этом случае возможно только при некоторых сильно упрощающих предположениях с сильно ограниченным набором реакций. Решение находят методом стационарных концентраций. При этом получается результат, относящийся к ограниченному диапазону условий и не всегда имеющий общее значение. Поэтому нами использованы численные методы решения. Составлена схема реакций, включающая образование излучения с чистым реактивом Фентона, а также при добавлении люминола, неорганических соединений и органических веществ, одним из каналов окисления которых являются цепные реакции.

Методика эксперимента.

Регистрация излучения.

Световое излучение регистрировалось люминометром БХЛ-06 (Н.Новгород, Россия). Спектральный диапазон чувствительности ФЭУ 300 – 700 нм. Калибровку прибора осуществляли по эталонному источнику света известной интенсивности.

При регистрации излучения от образца определение шума регистрирующего прибора, который вычитался автоматически, проводили непосредственно перед и сразу после каждого измерения. Нижний предел обнаружимости излучения определяется флуктуациями шума. Измерения показали, что среднеквадратичные флуктуации шума составляют от 200 до 500 импульсов в секунду в зависимости от состояния прибора, поэтому минимально обнаружимый эффект составляет около 200 фотонов в секунду. Объём пробы составлял 1.0 мл. В состав пробы входили: 0.4 мл раствора FeSO_4 , 0.4 мл исследуемого вещества, 0.2 мл перекиси водорода. Концентрации реагентов в пробе составляли: $[\text{FeSO}_4] = 10^{-3}$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-4}$ моль/л. Кювета с пробой располагалась почти вплотную к фотокатоду ФЭУ, что обеспечивало высокую эффективность регистрации (телесный угол $\Omega = \pi$). В кювету сначала вводили раствор двухвалентного железа, исследуемое вещество, и в последнюю очередь – перекись. Раствор перекиси водорода для реактива Фентона требуемой концентрации готовился предварительно, раствор FeSO_4 – непосредственно перед началом эксперимента. Регистрация излучения начиналась через 0.5 - 1 секунды после смешивания исследуемого раствора, содержащего FeSO_4 , с перекисью. Это время необходимо для того, чтобы добавить перекись и перевести прибор в режим измерения интенсивности хемилюминесценции. Использовались реактивы ЧДА, дважды дистиллированная и просто дистиллированная вода (рН = 6).

Подготовка воды.

Приготовление воды для данных экспериментов имеет большое значение. В первую очередь играет роль одинаковость состава воды. Даже вода Milli-Q, Milli-pore, постояв на воздухе, поглощает углекислый газ. Её свойства будут зависеть от того, сколько времени с момента приготовления вода контактировала с воздухом. Накапливающиеся в воде при поглощении углекислого газа гидрокарбонаты взаимодействуют с гидроксильными радикалами, генерируемыми в реакции Фентона, и тем самым уменьшают их концентрацию. Расчёт в рамках модели, используемой в данной работе, показывает, что концентрация $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-7}$ моль/л практически не влияет на расходование радикалов OH^\bullet . Однако при $[\text{HCO}_3^-] \geq 10^{-6}$ моль/л гидрокарбонаты поглощают заметное количество гидроксильных радикалов, что влияет на результаты эксперимента. Результаты расчёта подтверждаются экспериментом. Поэтому использовалась только свежеприготовленная дистиллированная вода. Для контроля стабильности состава воды измерялся выход хемилюминесценции раствора Фентона, приготовленного на этой воде.

Хемилюминесценцию растворов регистрировали в течении 30 секунд. Каждая точка обсчитывалась в 10 – 12 повторностях. Чистота растворов, состав

продуктов реакции на разных стадиях контролировался путём наблюдения УФ-спектров с помощью прибора Флюорат-02 Панорама.

Спектральные характеристики излучения образца качественно оценивались с помощью светофильтров из синих и красных пластиковых плёнок толщиной 0.5 мм. Спектр пропускания плёнок измерялся прибором Флюорат-02 Панорама. Полоса пропускания синего фильтра на уровне не менее 10% от максимума лежит в диапазоне от 410 до 590 нм, красного - от 590 до 750 нм. Отбирались плёнки, не дающие вторичного излучения в видимой области спектра.

Результаты и обсуждение

Кинетическая модель процесса. Модель процесса включала реакцию Фентона, взаимодействие радикалов, продуктов этой реакции, образование и высвечивание синглетного кислорода. Схема реакций представлена в таблице 1. Константы скорости реакций приведены из работы [7]. Концентрации ионов OH^- и H^+ (рН раствора) задавались в виде коэффициентов. Модель включает взаимодействие двухвалентного железа с перекисью водорода и последующее образование радикалов OH^\bullet , HO_2^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$ и синглетного кислорода, диссоциацию перекиси водорода $\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}^+$, $pK_a = 11.5$ (реакции 12, 13) и равновесие $\text{HO}_2^\bullet \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^{\bullet-}$, $pK_a = 4.8$ (реакции 7, 8). Предполагалось, что в нейтральной и щелочной среде двухвалентное и трёхвалентное железо выпадает в осадок (реакции 15,16, табл. 1. Поскольку в воздухе всегда есть углекислый газ, который поглощается водой, то учитывалось наличие гидрокарбонатов (реакции 18 – 20). Под действием внешнего ионизирующего излучения происходит радиолиз воды. Состав продуктов радиолиза и их реакции известны [8]. Эти реакции входят в схему расчёта (табл. 1). Решение системы уравнений химической кинетики осуществлялось с помощью пакета MathCad 14. Задача численного моделирования заключалась в том, чтобы оценить вклад конкретных механизмов и проанализировать концентрации активных частиц (радикалов и молекулярных продуктов). Эти данные необходимы для количественного анализа свободно радикальных продуктов, образующихся в биологических системах при развитии патологических процессов и после воздействия физико-химических факторов.

Константа скорости каждой реакции известна с какой-либо ошибкой. Разные литературные источники приводят разные значения. При большом числе реакций, которые одновременно протекают в системе, изменение констант скорости в довольно широких пределах не приводит к заметным изменениям результата. Это связано с тем, что в цепочке последовательных и параллельных превращений при изменении константы скорости изменяется концентрация промежуточных продуктов. Если скорость расходования промежуточного продукта уменьшится, то его концентрация увеличится. В результате скорость образования конечного продукта может вообще не измениться.

Таблица 1

Константы скорости реакций в растворе Фентона

№№	Реакция	k, л/(моль·с), [7]
1.	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$	$k_1 = 56$
2.	$\text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$k_2 = 3 \times 10^7$
3.	$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$	$k_3 = 8.3 \times 10^5$
4.	$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$k_4 = 3 \times 10^8$
5.	$\text{OH}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}(\text{O}_2 + \text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g))$	$k_5 = 5.5 \times 10^9$
6.	$\text{OH}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$	$k_6 = 7.1 \times 10^9$
7.	$\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^{\bullet-}$	$k_7 = 7.5 \times 10^6$ pK _a = 4.8
8.	$\text{H}^+ + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	$k_8 = 5.1 \times 10^{10}$
9.	$\text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{O}_2$	$k_9 = 9.7 \times 10^7$
10.	$\text{HO}_2^\bullet + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$	$k_{10} = 10^{10}$
11.	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	$k_{11} = 1.9 \times 10^9$
12.	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}^+$	$k_{12} = 2 \times 10^{-2}$
13.	$\text{HO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k_{13} = 10^{10}$ pK _a = 11.5
14.	$\text{OH}^\bullet + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{OH}^-$	$k_{14} = 7.5 \times 10^9$
15.	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$	$k_{15} = 10^6$, pH = 12
16.	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$	$k_{16} = 10^6$, pH = 12
17.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet + \text{O}_2$	$k_{17} = 16$
18.	$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{CO}_3^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$	$k_{18} = 4 \times 10^7$
19.	$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO}_2^-$	$k_{19} = 3 \times 10^9$
20.	$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HO}_2^\bullet$	$k_{20} = 8 \times 10^5$

Механизм свечения раствора Фентона

При протекании в воде реакций с участием активных форм кислорода, инициированных реактивом Фентона, наблюдается свечение, регистрируемое прибором БХЛ-06. С помощью красного и синего светофильтров оценивался

спектральный состав излучения. Установлено, что синий светофильтр ослабляет свечение более, чем в 10 раз, а с красным фильтром интенсивность свечения не меняется. Претендентом на свечение в этой спектральной области может быть димер синглетного кислорода. Схема образования и распада синглетного кислорода приведена в таблице 2.

Таблица 2

Образование и распад синглетного кислорода

	Реакция	k , (mol. s) ⁻¹ [9]
21.	$O_2^{\bullet-} + OH^{\bullet} + H^+ \rightarrow H_2O + O_2(a^1\Delta_g)$	$k_{21} = 10^{10}$
22.	$O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow \frac{1}{2} H_2O_2 + \frac{1}{2} O_2(a^1\Delta_g)$	$k_{22} = 10^{10}$
23.	Распад $O_2(a^1\Delta_g)$	$\tau_{1/2} = 2.9 \times 10^{-4}$ с
24.	$O_2(a^1\Delta_g) + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow 2O_2 + \gamma$	$k_{24} = 0.1$
25.	$O_2(a^1\Delta_g) + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow$ продукты	$k_{25} = 10^{11}$

Люминесценция регистрируется, если в пробе присутствуют продукты реакций в возбуждённом состоянии. Почти все продукты реакций, приведённые в таблицах 1 и 2, могут образовывать возбуждённые состояния, высвечивающие в УФ-области спектра (длина волны меньше 400 нм). В красной области может высвечиваться только димер синглетного кислорода ($\lambda = 480, 535$ и 580 нм) [1 – 3].

Проанализируем механизмы образования синглетного кислорода. Правила отбора по спину разрешают образование синглетного кислорода вместе с триплетным в реакциях (3, 5, 6. табл. 1). Соотношение вероятностей заселения синглетного и триплетного состояний определяется правилами квантовой механики и равно 1:3. Только синглетный кислород может образовываться в реакциях (21, 22, табл. 2). Расчёт показал, что выход $O_2(a^1\Delta_g)$ в реакциях (3, 5, 6) мал, так как мала концентрация радикалов HO_2^{\bullet} и OH^{\bullet} . Поэтому основным механизмом образования синглетного кислорода являются реакции с радикалом $O_2^{\bullet-}$ (21, 22). Источником $O_2^{\bullet-}$ являются радикалы HO_2^{\bullet} (реакции 7 и 10).

Конечным светящимся продуктом является синглетный кислород (точнее, димер синглетного кислорода). Распадается димер практически мгновенно, поэтому интенсивность свечения определяется скоростью его образования. Это не есть скорость одной какой-либо реакции, это суммарная (результатирующая) скорость всей последовательности (цепочки) реакций, которая заканчивается образованием димера синглетного кислорода.

В растворе в случае реактива Фентона образующееся трёхвалентное железо взаимодействует с $O_2^{\bullet-}$ (реакция 11, табл. 1), значительно уменьшая концентрацию этих частиц. С уменьшением концентрации $O_2^{\bullet-}$ уменьшается и выход синглетного кислорода, поэтому в растворе Фентона всегда наблюдается короткая вспышка излучения сразу после смешивания реагентов, длительность

которой существенно меньше полного времени реакции при данных концентрациях реагентов [5]. Когда в растворе трёхвалентного железа нет, ион-радикалы $O_2^{\bullet-}$ накапливаются, и количество образующихся молекул синглетного кислорода растёт. Время жизни синглетного кислорода в воде с низкой концентрацией примесей составляет около 40 минут. Вероятность образования димера примерно на 3 порядка больше, чем самопроизвольный распад [9]. Расчёт показал, что тушение синглетного кислорода на стенках сосуда и в реакциях с другими частицами незначительно. С повышением концентрации $O_2(a^1\Delta_g)$ определяющую роль в их гибели играет реакция 25 (табл. 2), продукты которой не дают излучения в видимой области спектра. Кинетика изменения концентрации радикалов при введении реактива Фентона приводится в работе [5].

Подведём итог. Сразу после смешивания компонентов реактива Фентона трёхвалентного железа ещё нет, все образующиеся радикалы $O_2^{\bullet-}$ расходуются на выработку синглетного кислорода. Поэтому сразу после смешивания наблюдается вспышка свечения. Нарбатывающееся трёхвалентное железо начинает расходовать радикалы $O_2^{\bullet-}$, свечение при этом уменьшается, и при большой концентрации Fe^{3+} прекращается совсем, так как Fe^{3+} перехватывает все радикалы $O_2^{\bullet-}$. Таким образом, длительность вспышки определяется не расходом реактивов в реакции Фентона, а временем, за которое будет наработано достаточно большое количество ионов Fe^{3+} . Высвечивание в этом случае происходит в красной области спектра.

Выбор концентрации перекиси.

Особенность работы прибора БХЛ-06 заключается в том, что оптимальное время регистрации вспышки с точки зрения обеспечения высокой стабильности составляет 30 секунд. Разумно выбирать концентрацию реагентов таким образом, чтобы время реакции Фентона было того же порядка. Согласно данным работы [5], при $[Fe^{2+}] = 10^{-3}$ моль/л и $[H_2O_2] = 10^{-4}$ моль/л время уменьшения скорости реакции в 100 раз составляет 60 секунд. На практике обычно используются концентрации $[Fe^{2+}] = 10^{-3}$ Моль/л и $[H_2O_2] = 10^{-1}$ Моль/л [10]. Сравним эти два варианта концентраций. В первую очередь концентрация перекиси водорода при прочих равных условиях влияет на длительность и амплитуду переднего фронта световой вспышки. Расчётные значения зависимости светосуммы S от времени в диапазоне от 0.01 до 30 секунд для концентраций $[H_2O_2] = 10^{-1}$ и 10^{-4} моль/л приведены на рисунке 1. Шаг по оси времени 0.01 секунды. Видно, что при $[H_2O_2] = 10^{-1}$ Моль/л в начале реакции происходит короткая вспышка длительностью менее 0.1 секунды с большой амплитудой, высвечиваются почти все фотоны. За время от 0.1 до 30 секунд возрастание светосуммы происходит медленно. Потеря фотонов, испущенных за время до 0.5 секунды уменьшает зарегистрированную светосумму на 2 – 3 порядка. При $[H_2O_2] = 10^{-4}$ моль/л нарастание светосуммы происходит медленно, потеря излучения при $t < 0.5$ секунды мало влияет на результат. Поскольку невозможно начать регистрацию излучения раньше, чем через 0.5

секунды после введения последнего реактива, то при $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-1}$ моль/л большая и неконтролируемая часть излучения остаётся незарегистрированной. Ситуация усугубляется тем, что время перемешивания раствора при введении на заключительном этапе перекиси не равно нулю. Сама вводимая перекись имеет концентрацию в 6 раз большую, чем после усреднения по объёму, а реакция начинается сразу после её соприкосновения с исследуемым раствором. При этом фронт вспышки будет ещё более коротким. Важное значение будет иметь однородность исследуемого раствора.

При концентрации $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-4}$ моль/л фронт вспышки существенно более длинный. Поэтому задержка начала регистрации, качество перемешивания исследуемого раствора и время диффузии перекиси из введённой капли во весь объём влияют на результат существенно меньше. Неконтролируемая систематическая ошибка измерений будет существенно меньше, чем в предыдущем случае.

Использование концентраций компонентов реактива Фентона $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3}$ моль/л и $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-4}$ моль/л даёт более надёжные результаты, чем с высокой концентрацией перекиси, поэтому нами выбраны эти концентрации.

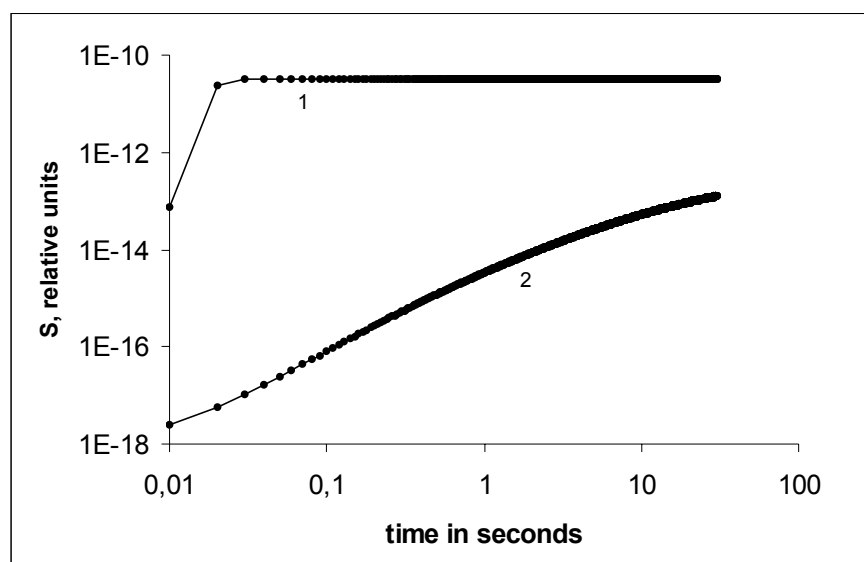


Рисунок 1. Зависимость суммарного числа испущенных фотонов, светосуммы S (моль/л) от времени t (с) с момента смешивания реактивов для концентрации $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3}$ моль/л и $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-1}$ моль/л (1) и 10^{-4} моль/л (2).

Выход продуктов радиолита воды, создаваемых радиационным фоном.

Известно, что мощность дозы, создаваемой радиационным фоном, который определялся космическим излучением и другими факторами, составляет от 0.05 до 0.3 мкЗв/ч, средняя величина 0.12 мкЗв/ч. В воде излучение создаёт продукты радиолита. Выходы первичных продуктов радиолита при $\text{pH} = 7$ приведены в таблице 3.

Таблица 3

Выход первичных продуктов радиолиза при pH = 7 [8].

Продукт	e_{aq}^-	H^\bullet	OH^\bullet	H_2O_2	H_2
Выход на 100 эВ	2.8	0.5	2.8	0.7	0.45
Преобразуются в радикалы	$O_2^{\bullet-}$	HO_2^\bullet	-	-	-
Выход моль/(кг сек)	$9.5 \cdot 10^{-18}$	$1.7 \cdot 10^{-18}$	$9.5 \cdot 10^{-18}$	$2.4 \cdot 10^{-18}$	$1.53 \cdot 10^{-18}$

Значения выходов радикалов рассчитаны для среднего радиационного фона 0.12 мкЗв/ч. Это соответствует энергии, выделяемой в 1 литре воды, 2.06×10^8 эВ/с. Образующиеся при радиолизе частицы, обладающие восстановительными свойствами (гидратированный электрон и атомарный водород), взаимодействуют с кислородом, растворённым в воде, образуя радикалы $O_2^{\bullet-}$ и HO_2^\bullet [8].

Стационарные концентрации продуктов радиолиза.

При постоянном действии радиационного фона продукты радиолиза накапливаются, и устанавливается их стационарная концентрация. Стационарная концентрация зависит от уровня радиационного фона. В таблице 4 приведены рассчитанные значения стационарной концентрации короткоживущих продуктов и время установления стационарной концентрации. Время установления стационарной концентрации зависит от уровня радиационного фона. Там же приведены расчётные значения выхода фотонов за 30 секунд.

Таблица 4

Стационарные концентрации активных частиц, образующихся в воде под действием радиационного фона (расчёт).

Продукт радиолиза	Концентрация, моль/л при разном уровне радиационного фона			Время установления стационарной концентрации, сек
	0.012 мкЗв/ч	0.12 мкЗв/ч	1.2 мкЗв/ч	
$O_2^{\bullet-}$	$1 \cdot 10^{-16}$	$1.4 \cdot 10^{-15}$	$1.9 \cdot 10^{-14}$	100 – 200
$O_2(a^1\Delta_g)$	$7 \cdot 10^{-16}$	$2.4 \cdot 10^{-15}$	$8 \cdot 10^{-15}$	1000 – 1500
OH^{\bullet}	10^{-24}	10^{-23}	10^{-22}	1
HO_2^{\bullet}	$2 \cdot 10^{-26}$	$3 \cdot 10^{-25}$	$3 \cdot 10^{-24}$	1
Свечение за 30 сек	$2 \cdot 10^{-16}$ Моль/л	$4.7 \cdot 10^{-16}$	$2.1 \cdot 10^{-15}$	Не менее 20 минут

Перекись водорода накапливается как за счёт прямого образования под действием радиации (табл. 3), так и в реакциях с радикалами (реакции 3 и 19). В реакции бикарбонатов с гидроксильными радикалами первоначально образуются ион-радикалы $CO_3^{\bullet-}$. Затем они снова взаимодействуют с гидроксильными радикалами, образуя продукт диссоциации перекиси водорода HO_2^{\bullet} и углекислый газ. Таким образом, бикарбонаты влияют на концентрацию перекиси водорода. Стационарные концентрации перекиси при разных уровнях радиационного фона и разных концентрациях бикарбонатов приведены в таблице 5. Наличие в растворе двухвалентного железа не влияет на стационарную концентрацию перекиси до $[Fe^{2+}] = 10^{-8}$ моль/л. При больших концентрациях железа концентрация перекиси уменьшается.

Таблица 5

Стационарная концентрация перекиси водорода, образующейся в воде под действием радиационного фона (расчёт). Расчётное время установления стационарной концентрации 10^7 секунд.

$[HCO_3^-]$ (моль/л)	$[H_2O_2]$ (моль/л) при разном уровне радиационного фона:		
	0.012 мкЗв/ч	0.12 мкЗв/ч	1.2 мкЗв/ч
10^{-2}	$2.5 \cdot 10^{-11}$	$2.3 \cdot 10^{-10}$	$2.5 \cdot 10^{-9}$
10^{-3}	$2.5 \cdot 10^{-11}$	$2.3 \cdot 10^{-10}$	$2.3 \cdot 10^{-9}$
0	$1.1 \cdot 10^{-11}$	$8 \cdot 10^{-11}$	$6.2 \cdot 10^{-10}$

Схема процесса окисления радикалами, генерируемыми в реакции Фентона, с образованием светящихся продуктов.

Проанализируем механизмы свечения раствора Фентона в нейтральной среде для случаев:

- 1) раствор Фентона (никаких других реагентов не вводится);
- 2) добавляется люминол;
- 3) идеальный антиоксидант М (вещество, способное к окислению);
- 4) добавляется органическое вещество RH, в котором может развиваться цепная реакция окисления:

а) вещество, способное образовывать радикалы RO_2^\bullet (при наличии кислорода);

б) вещество, в котором образуются только радикалы R^\bullet (при недостатке кислорода).

Каналы реакций условно изображены на схеме 1 и обозначены цифрами.

Случай 1. Чистый раствор Фентона. Схема 1, канал 1. Продуктами реакции являются ионы трёхвалентного железа и гидроксильные радикалы OH^\bullet . Механизм свечения рассматривался ранее (см. таблицы 1 и 2). Последовательность превращений радикалов можно представить следующим образом: $OH^\bullet \rightarrow NO_2^\bullet \rightarrow O_2^{\bullet-} \rightarrow O_2(a^1\Delta_g)$. Высвечивание димера синглетного кислорода происходит в красной области спектра ($\lambda = 480, 535$ и 580 нм). Длительность вспышки определяется не расходом реактивов в реакции Фентона, а временем, за которое будет наработано достаточно большое количество ионов Fe^{3+} , которые расходуют радикалы $O_2^{\bullet-}$ и, тем самым, прекращают свечение.

Случай 2. Свечение с люминолом в нейтральной среде. Схема 1, канал 2. Люминол Lum взаимодействует с гидроксильным радикалом, образуя радикал L^\bullet . Этот радикал взаимодействует с супероксидным радикалом $O_2^{\bullet-}$, и после цепочки превращений, условно обозначенных на схеме двумя крестиками, высвечивает квант в синей области спектра [3, 4]. Так происходит, пока трёхвалентного железа нет. Но когда оно появляется, радикал $O_2^{\bullet-}$ расходуется в реакции с Fe^{3+} . При этом синее свечение ослабевает, и при большой концентрации Fe^{3+} совсем прекращается. Но пока трёхвалентного железа мало, свечение происходит как в синей области спектра (люминол), так и в красной (димер синглетного кислорода), так как люминол перехватывает не все образующиеся гидроксильные радикалы. Детально люминол-зависимое свечение раствора Фентона в нейтральной среде рассмотрено в работе [5].

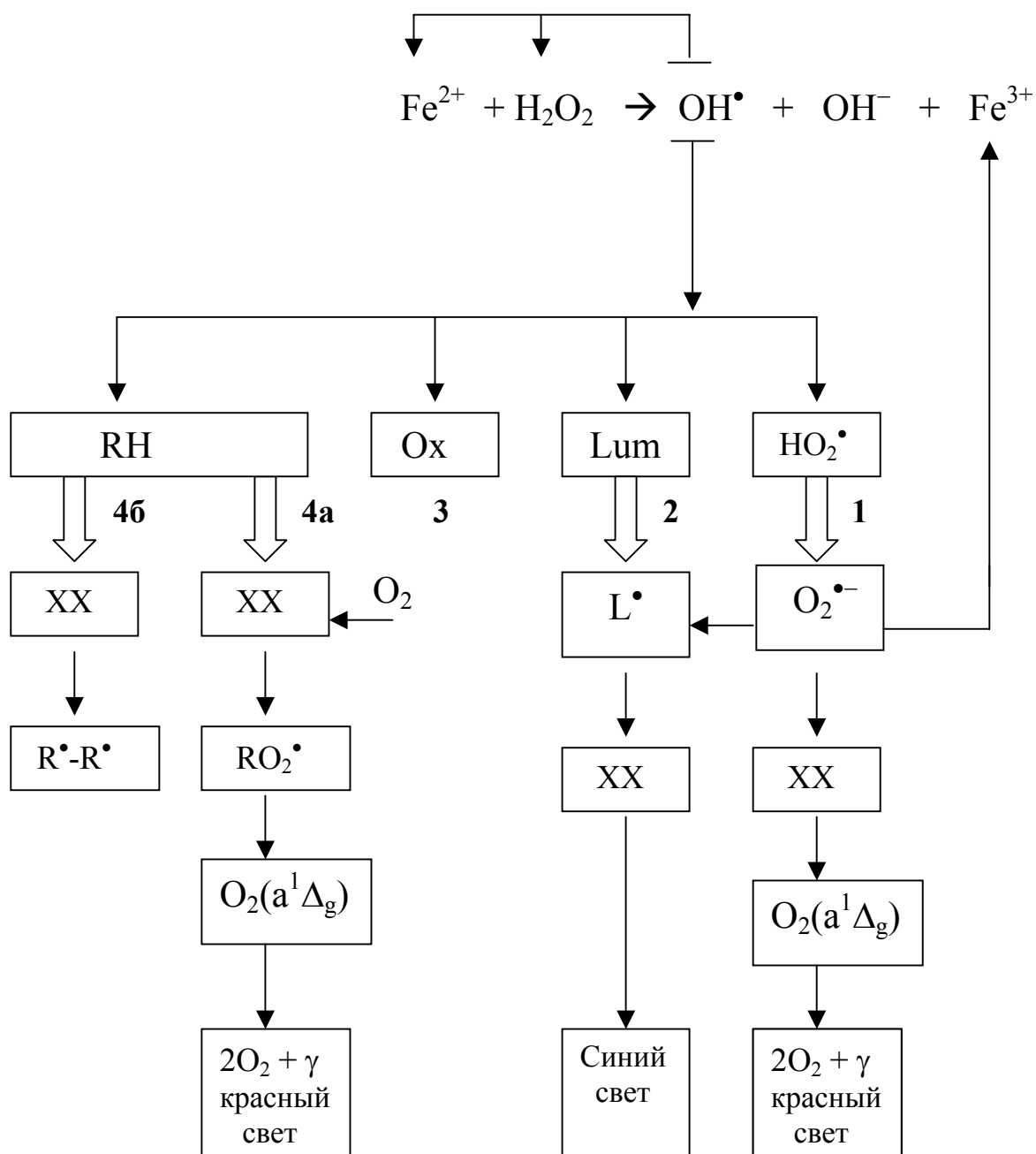


Схема 1. Реакции в растворе Фентона, приводящие к свечению. Цифрами обозначены случаи:

1. Только раствор Фентона.
2. В раствор Фентона добавляется люминол.
3. Раствор Фентона с идеальным антиоксидантом М.
4. Окисление органического вещества RH в растворе Фентона: а) при наличии растворённого кислорода; б) при недостатке или полном отсутствии кислорода.

Случай 3. Идеальный антиоксидант М. Это вещество, окисляющееся радикалами. Продукты реакции – малоактивные радикалы, не способные с заметной скоростью участвовать в дальнейших превращениях. В этом случае гидроксильные радикалы расходуются на его окисление. Если скорость реакции $M + OH^\bullet$ много больше скорости реакций в канале 1, то никакого свечения не возникнет. Когда скорости расходования радикалов OH^\bullet в процессах 1 и 3 соизмеримы, то свечение в красной области спектра будет наблюдаться. С увеличением концентрации вещества М свечение будет уменьшаться, пока не пропадёт совсем. Зависимость светосуммы за 30 секунд от концентрации вводимого вещества М представлена на рис. 2. На рисунке 2а – результаты расчёта, на рис. 2б – экспериментальные данные для аланина, который представляется идеальным антиоксидантом. Константа скорости реакции $M + OH^\bullet$ принята равной 10^8 (моль с)⁻¹.

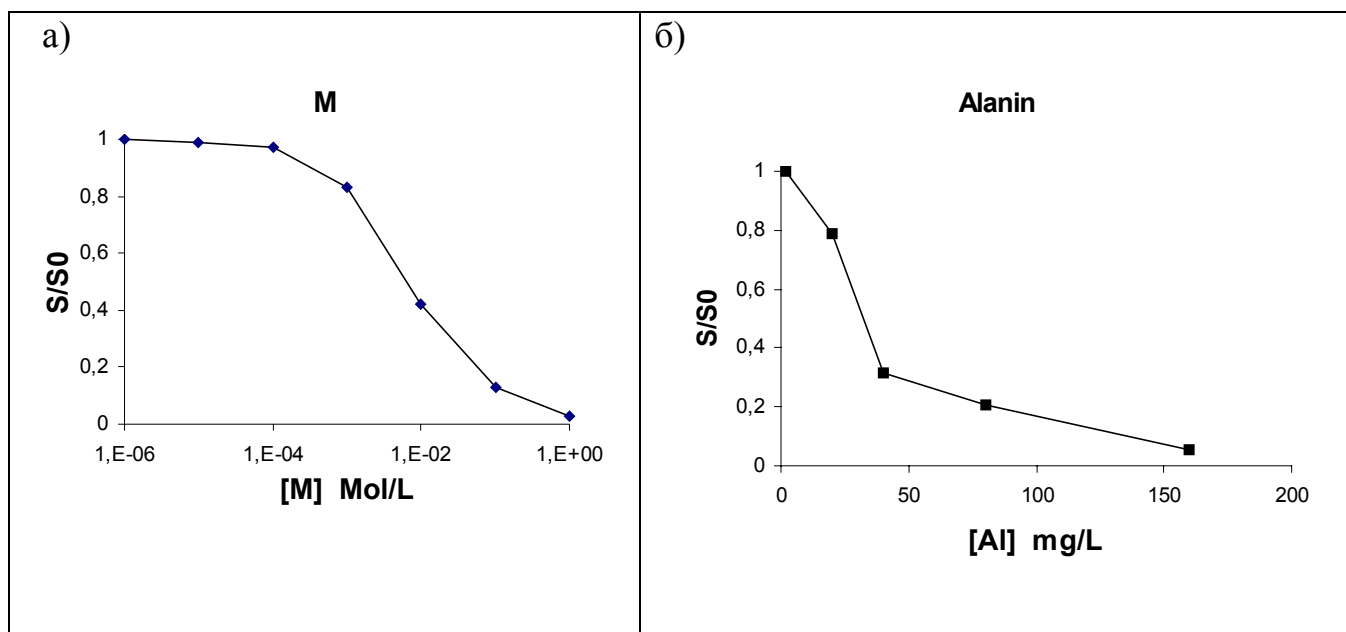


Рисунок 2. Хемилюминесценция идеального антиоксиданта М при окислении реактивом Фентона, $[Fe^{2+}] = 10^{-3}$ моль/л, $[H_2O_2] = 10^{-4}$ Моль/л. По оси ординат: отношение светосуммы за 30 секунд при данной концентрации испытываемого вещества S к светосумме за 30 секунд чистого раствора Фентона S_0 , S/S_0 .

а) Расчёт для условного вещества М. [M] – концентрация вещества, моль/л.

б) Экспериментальные данные по хемилюминесценции аланина в растворе Фентона. [Al] – концентрация аланина, мг/л.

Случай 4. Окисление органических веществ.

Отличительной особенностью органических веществ является то, что с ними возможны цепные реакции. Типичная схема окисления органического вещества RH в водном растворе представлена в таблице 6.

Таблица 6

Реакции органического вещества RH в водном растворе, инициированные гидроксильными радикалами.

	Реакция	k, (моль с) ⁻¹ [11]
26.	$RH + OH^\bullet \rightarrow R^\bullet + H_2O$	10^8
27.	$R^\bullet + O_2 \rightarrow RO_2^\bullet$	10^4
28.	$RO_2^\bullet + RH \rightarrow ROOH + R^\bullet$	10^6
29.	$ROOH + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + RO^\bullet$	100
30.	$RO^\bullet + RO^\bullet \rightarrow ROOR$	10^5
31.	$R^\bullet + R^\bullet \rightarrow R-R$	10^6
32.	$RO_2^\bullet + RO_2^\bullet \rightarrow ROOR + O_2 + O_2(a^1\Delta_g)$	10^7

Первым активным продуктом окисления является радикал R[•] (реакция 26). Далее в отсутствие кислорода эти радикалы могут погибнуть во взаимодействиях между собой (реакция 31). Никакого свечения в этом случае не будет, если концентрация введённого вещества велика, и оно перехватывает все гидроксильные радикалы. В промежуточном варианте может реализовываться ситуация, рассмотренная для случая 3, когда вещество RH расходует не все гидроксильные радикалы и свечение в канале 1 остаётся. Этот канал будет реализовываться при недостатке кислорода, если [R[•]] >> [O₂] (канал 4б, схема 1). Если кислорода достаточно, то образуется радикал RO₂[•] (реакция 27), который приводит к появлению синглетного кислорода (реакция 32). Запрета на образование кислорода в определённом спиновом состоянии для реакции 32 нет. Отношение вероятностей заселения триплетного и синглетного состояний определяется правилами квантовой механики и равно 3:1. Димер синглетного кислорода высвечивается в красной области спектра (канал 4а, схема 1). Спектральный состав излучения был проверен с помощью синего и красного светофильтров.

Зависимость свечения от концентрации вводимых веществ в каналах 4а и 4б будет различной.

Случай 4б. Если вещества нет, то свечение раствора будет определяться каналом 1 (чистый раствор Фентона). По мере роста концентрации RH всё большая часть радикалов OH[•] расходуется, свечение ослабевает, пока не пропадёт совсем. Зависимость свечения от концентрации вводимого вещества будет аналогична представленной на рис. 2.

Случай 4а. При малой концентрации RH добавка этого вещества в раствор Фентона никак не влияет на хемилюминесценцию. С увеличением [RH]

начинает давать вклад свечение, обусловленное реакцией радикалов RO_2^\bullet . Суммарное свечение может увеличиться в десятки раз и достичь максимума интенсивности. При дальнейшем росте $[RH]$ начинает играть роль реакция $RO_2^\bullet + RH$ (реакция 28, табл. 6), в которой радикал RO_2^\bullet расходуется, и свечение уменьшается. Когда выполнится соотношение $[RH] \gg [RO_2^\bullet]$, взаимодействие радикалов RO_2^\bullet между собой (реакция 32, табл. 6) становится очень маловероятно, и свечение прекратится.

Результаты расчёта S/S_0 (см. рис. 2) от концентрации RH при разных концентрациях кислорода в растворе представлены на рис. 3а. Видно, что вспышка свечения уменьшается с уменьшением концентрации кислорода, и при полном отсутствии кислорода вещество RH становится практически идеальным антиоксидантом (сравни рис. 2 а). Реальность расчёта подтверждается экспериментальными данными для альбумина (рис. 3б), где свечение при определённой концентрации альбумина достигает максимума, а затем уменьшается.

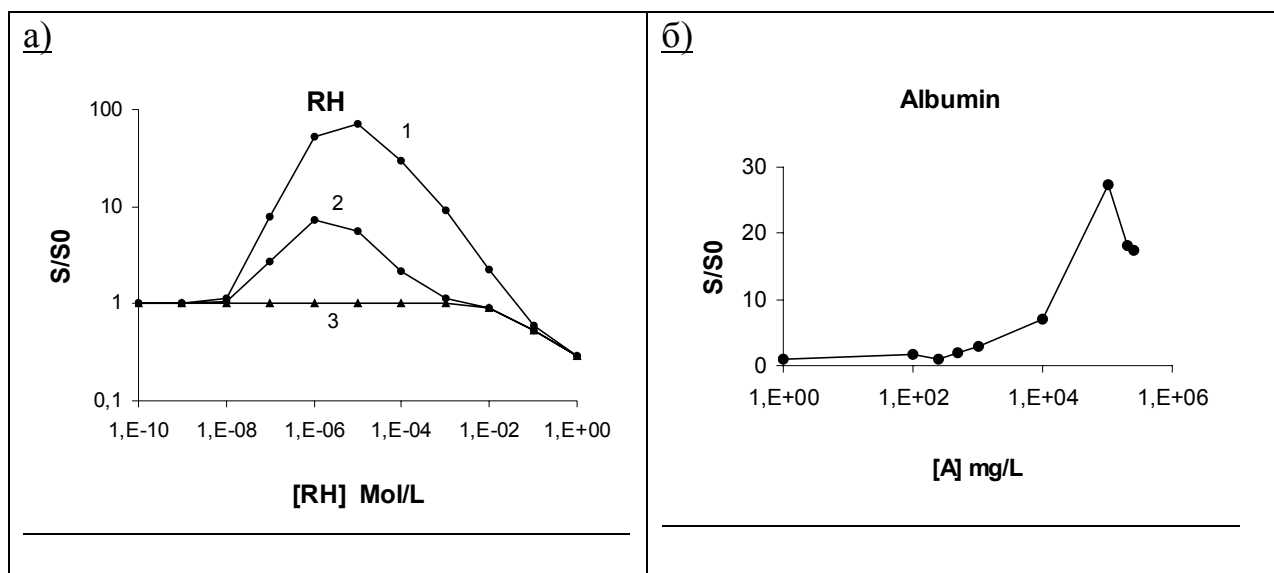


Рисунок 3. Хемилюминесценция органического вещества RH при окислении реактивом Фентона, $[Fe^{2+}] = 10^{-3}$ моль/л, $[H_2O_2] = 10^{-4}$ моль/л. По оси ординат: отношение светосуммы за 30 секунд при данной концентрации испытуемого вещества S к светосумме за 30 секунд чистого раствора Фентона S_0 , S/S_0 .

а) Расчёт для условного вещества RH . $[RH]$ – концентрация вещества, моль/л. Константы скорости реакций приведены в таблице 6. Концентрация растворённого в воде кислорода $[O_2]$: 1 – 10^{-4} моль/л; 2 – 10^{-5} моль/л; 3 – $[O_2] = 0$.

б) Экспериментальные данные по хемилюминесценции альбумина в растворе Фентона. $[A]$ – концентрация альбумина, мг/л. Немонотонность представленной зависимости связана с ошибками эксперимента.

Индивидуальное вещество.

Возможны случаи, особенно для низкомолекулярных органических веществ, когда окисление не описывается схемой, представленной в табл. 6. Тогда нужно учитывать особенности данного вещества. Рассмотрим окисление щавелевой кислоты. Окисление щавелевой кислоты гидроксильными радикалами детально изучалось в работах [12, 13]. Упрощенную схему реакций, которые дают вклад в хемилюминесценцию, можно представить в виде таблицы 7.

Таблица 7

Реакции щавелевой кислоты, влияющие на хемилюминесценцию в растворе Фентона.

	Реакция	k (моль с) ⁻¹ [13]
33.	$(\text{COOH})_2 + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{HOOC-COO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$1.4 \cdot 10^6$
34.	$\text{HOOC-COO}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + 2\text{CO}_2$	$1 \cdot 10^8$
35.	$\text{HOOC-COO}^\bullet + \text{HOOC-COO}^\bullet \rightarrow (\text{COOH})_2 + 2\text{CO}_2$	$7.7 \cdot 10^6$

Особенностью является образование радикала HO_2^\bullet (реакция 34) вместо RO_2^\bullet и регенерация щавелевой кислоты (реакция 35). Радикалы HO_2^\bullet не разлагают щавелевую кислоту с заметной скоростью, поэтому с увеличением концентрации кислоты свечение не уменьшается. Рассчитанная зависимость хемилюминесценции щавелевой кислоты от её концентрации представлена на рисунке 4а. Видно, что с ростом концентрации щавелевой кислоты свечение возрастает. При уменьшении концентрации кислорода интенсивность хемилюминесценции уменьшается, и в отсутствие кислорода щавелевая кислота ведёт себя, как идеальный антиоксидант. При большой концентрации щавелевой кислоты в отсутствие кислорода расходуются не только радикалы OH^\bullet , генерируемые в реакции Фентона, но и образующиеся под действием внешнего радиационного фона. Из рисунка 4а видно, что при концентрации $[\text{Oxalic}] = 10^{-2}$ Моль/л выход хемилюминесценции (кривая 3) становится существенно ниже уровня, обусловленного радиационным фоном (линия 4).

Расчётная зависимость качественно подтверждается экспериментом с оксалатом натрия (рис. 4б). Основное отличие от схемы реакций, представленной в таблице 6, заключается в том, что с ростом концентрации щавелевой кислоты свечение только увеличивается, а не проходит через максимум и уменьшается, как на рис. 3. Более высокий выход хемилюминесценции по сравнению с чистым раствором Фентона обусловлен тем, что в растворе Фентона большая часть радикалов OH^\bullet гибнет во взаимодействиях между собой, не успевая превратиться в радикалы HO_2^\bullet . Когда добавляется щавелевая кислота досточно большой концентрации, так что $[\text{Oxalic}] > [\text{OH}^\bullet]$, основная доля радикалов OH^\bullet взаимодействует именно с ней, и радикалы OH^\bullet без потерь превращаются в радикалы HO_2^\bullet . С ростом

концентрации щавелевой кислоты доля радикалов OH^\bullet , превратившихся в HO_2^\bullet , растёт.

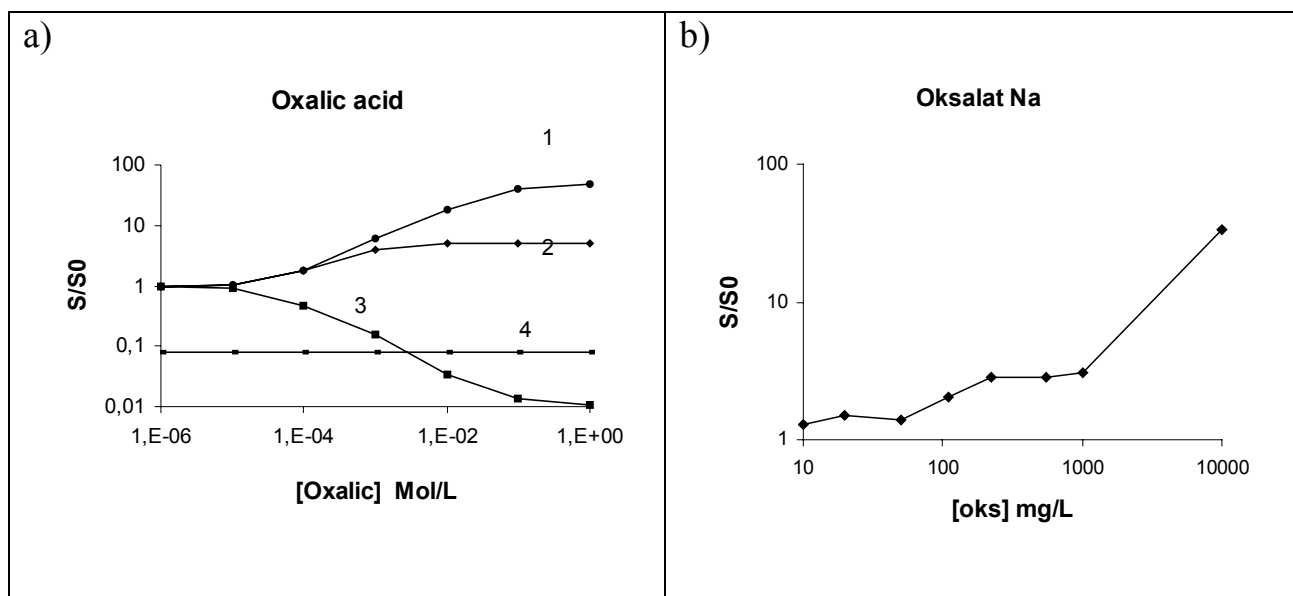


Рисунок 4. Хемилюминесценция щавелевой кислоты при окислении реактивом Фентона, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3}$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-4}$ моль/л. S/S0 – см. рис.2.

а) Расчёт согласно схеме реакций, приведённой в таблице 7. [Oxalic] – концентрация щавелевой кислоты, моль/л.

1. Концентрация растворённого кислорода $[\text{O}_2] = 10^{-4}$ моль/л.

2. $[\text{O}_2] = 10^{-6}$ моль/л.

3. $[\text{O}_2] = 0$ (кислорода нет).

4. Хемилюминесценция раствора Фентона, обусловленная внешним радиационным фоном.

б) Экспериментальные данные для оксалата натрия, [oks] – концентрация оксалата натрия, мг/л. Немонотонность представленных данных связана с ошибками эксперимента.

Форма импульса хемилюминесценции. Возможны три случая.

1а. Раствор Фентона. Максимальная интенсивность наблюдается в первый момент, когда скорость реакции максимальна. С учётом задержки в системе регистрации длительность фронта может составить 0.1 – 0.2 секунды. Нарбатывающееся трёхвалентное железо поглощает радикалы $\text{O}_2^{\bullet-}$ и ослабляет свечение. Когда 20 – 30% исходного Fe^{2+} превращается в Fe^{3+} , свечение практически прекращается.

1б. Люминол в нейтральной среде (рН 6 – 7). Ситуация аналогична чистому раствору Фентона. В растворе Фентона с люминолом максимальная интенсивность свечения наблюдается сразу после смешивания реактивов. С увеличением концентрации Fe^{2+} и H_2O_2 скорость реакции увеличивается, и амплитуда вспышки растёт. Характерные для этого случая формы импульса приведены в работе [5].

2. Простое вещество, поглощающее гидроксильные радикалы (идеальный антиоксидант). В первый момент может поглощать практически все гидроксильные радикалы, поэтому вспышки излучения не будет. Заметное свечение появится, когда часть вещества окислится радикалами. Передний фронт импульса излучения будет более длинный и может составить 1 – 2 секунды.

3. Органическое вещество RH. Если оно поглощает не все гидроксильные радикалы, то будет наблюдаться свечение самого раствора Фентона. По мере того, как развивается цепная реакция, нарабатываются продукты окисления (радикалы RO_2^{\bullet}), взаимодействие которых приводит к появлению дополнительного синглетного кислорода. Это даёт новую вспышку излучения, которая накладывается на свечение раствора Фентона. Задержка появления нового импульса излучения определяется скоростями реакций 26 – 32 (таблица 6) и может составлять 10 – 30 секунд, длительность вспышки – минуты. Амплитуда второй вспышки может намного превышать свечение раствора Фентона. Рассчитанная в рамках изложенной выше модели светимость смеси раствора Фентона с веществом RH представлена на рисунке 5. Из рисунка видно свечение чистого раствора Фентона (1), и свечение, образующееся в реакциях 26 – 32 (табл. 6).

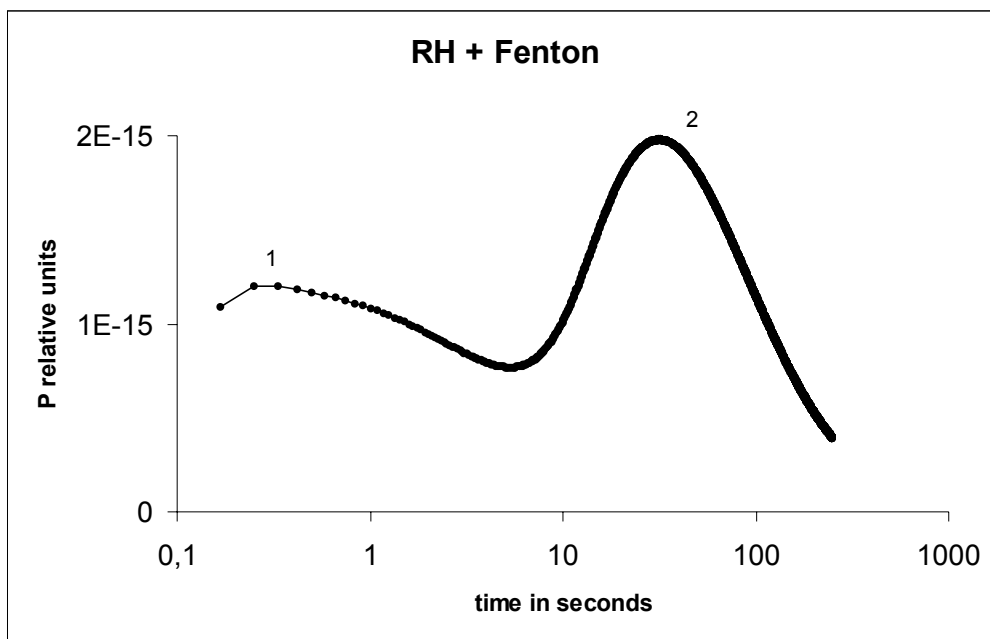


Рисунок 5. Зависимость интенсивности хемилюминесценции Р органического вещества RH в растворе Фентона. $[Fe^{2+}] = 10^{-3}$ моль/л, $[H_2O_2] = 10^{-4}$ моль/л, $[RH] = 10^{-4}$ моль/л. Цифрами обозначены: 1 – вспышка хемилюминесценции, обусловленная реакциями в чистом растворе Фентона активными формами кислорода; 2 – хемилюминесценция синглетного кислорода, образовавшегося в реакции 32 (табл. 6), обусловленная свободными радикалами.

Форма импульса излучения, представленная на рис. 5, реально наблюдалась в работах по хемилюминесценции [2, 3]. Максимумы свечения 1 и 2 можно интерпретировать следующим образом. Максимум 1 – свечение, обусловленное активными формами кислорода, максимум 2 – свечение, обусловленное свободно-радикальными процессами в пробе (образование RO_2^\bullet). Не все органические вещества при окислении проходят через стадию образования соединений типа RO_2^\bullet . В этом случае пик 2 не будет наблюдаться. Например, при окислении щавелевой кислоты вместо RO_2^\bullet образуется радикал HO_2^\bullet (см. таблицу 7). Очень мала роль радикала RO_2^\bullet при окислении аскорбиновой кислоты. Таким образом, сам факт появления или отсутствия пика 2 (рис. 5) позволяет делать выводы о механизме реакции. В общем случае для детального анализа результатов по хемилюминесценции необходимо знать схему окисления испытываемого вещества.

Выводы.

1. Если выбрано время регистрации излучения 30 секунд, то предпочтительной концентрацией реактивов раствора Фентона является $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3}$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-4}$ моль/л.
2. Радиационный фон, создаваемый космическим излучением и прочими источниками, инициирует свечение, которое регистрируется люминометром, и его нужно учитывать.
3. Основным светящимся продуктом в растворе Фентона является димер синглетного кислорода. Свечение раствора прекращается, когда нарабатываемое трёхвалентное железо поглощает практически все радикалы $\text{O}_2^{\bullet-}$. Этот же механизм гашения свечения работает и для люминола в нейтральной среде.
4. Свечение органических веществ RH связано с наработкой радикалов RO_2^{\bullet} . В растворе, не содержащем кислород, свечения нет. При наличии кислорода с ростом концентрации RH начинает преобладать реакция $\text{RH} + \text{RO}_2^{\bullet} \rightarrow \text{R}^{\bullet} + \text{ROOH}$, и свечение прекращается.
5. Хемилюминесценция в зависимости от механизма процесса группируется в разных интервалах времени после введения всех реактивов. В период от 0 до 30 секунд происходит свечение, обусловленное активными формами кислорода. За время от 30 секунд до нескольких минут свечение обусловлено свободно-радикальными реакциями, происходящими в пробе.

Литература.

1. Васильев Р.Ф. //Успехи физических наук. 1966. Т. 89. вып. 3. С. 409.
2. Владимиров Ю.А., Проскурина Е.В. //Успехи биологической химии. 2009. Т. 49. С. 341.
3. Владимиров Ю.А., Потапенко А.Я. Физико-химические основы фотобиологических процессов. 1989. М.: Высшая школа.
4. Рощупкин Д.И., Белакина Н.С., Мурина А.А. Усиленная люминолом хемилюминесценция полиморфноядерных лейкоцитов кролика: природа оксидантов, непосредственно вызывающих окисление лиминола. //Биофизика. 2006. Т. 51. С. 99 - 197.
5. Аристова Н.А., Иванова И.П., Трофимова С.В., Князев Д.И., Пискарев И.М. Люминол-зависимое свечение, сопровождающее реакцию Фентона. // Электронный журнал «Исследовано в России», 008. Стр. 77-86. 2011 г. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2011/008.pdf>
6. Формазюк В.Е., Горшкова Т.Н., Сергиенко В.И. Способ определения антиоксидантной активности веществ. Патент РФ № 2163021. 2001 г.
7. Пикаев А.К., Кабакчи С.А. Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды. Справочник. 1982. М.: Энергоатомиздат. С. 201.
8. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. Химия высоких энергий. М.: Химия. 1988. 368 с.
9. Кулагин Ю.А., Шелепин Л.А., Ярыгина В.Н. Кинетика процессов в газовых средах, содержащих метастабильный кислород//Труды ФИАН им. П.Н.Лебедева. 1994. Т. 218. С. 166 – 227.
10. Иванова И.П., Князев Д.И., Кудрявцева Ю.В., Чупров А.Д., Трофимова С.В. Окисление липидов и белков в хрусталике и плазме крови крыс в процессе старения. // Современные технологии в медицине, 2011 г., № 3, с.16-21
11. Сараева В.В. Окисление органических соединений под действием ионизирующих излучений. 1991. М.: Издательство Московского университета. С. 99.
12. Дже Чул Ким, Донг Хюн Ким, Юри Ким, Макаров И.Е., Пикаев А.К., Пономарев А.В., Иу Тек Сео, Бумсоо Хан. Глубокое разложение муравьиной кислоты в водный растворах при электронно-лучевом воздействии.// ХВЭ. 1999. Т. 33. №6. С. 413 – 417.
13. Аристова Н.А., Мокина Т.С., Пискарев И.М. Окисление муравьиной и щавелевой кислот в безэлектродной электрохимической реакции.//Журнал общей химии. 2003. Т. 73. Вып. 5. С. 756 – 760.

Наталья Алексеевна Аристова ¹⁾
Ирина Павловна Иванова ²⁾
Светлана Владимировна Трофимова ²⁾
Игорь Михайлович Пискарев ³⁾
Ольга Евгеньевна Бурхина ⁴⁾
Оксана Олеговна Сошникова ⁴⁾

¹⁾ Нижнетагильский технологический институт (филиал) УрФУ,

²⁾ Нижегородская государственная медицинская академия федерального агентства по здравоохранению и социальному развитию,

³⁾ Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова,

⁴⁾ Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского

МЕХАНИЗМЫ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В РЕАКЦИИ ФЕНТОНА

Препринт НИИЯФ МГУ №2011 – 12/876

Работа поступила в ОНТИ 16.11.2011