

УДК 544.6.018, 535.341
PACS number(s): 82.47.Wx, 77.22.Gm

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМІНИ СПЕКТРІВ ПРОПУСКАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНО АКТИВОВАНОЇ ВОДИ У ПРОЦЕСІ РЕЛАКСАЦІЇ

І. Бордун, В. Пташник, Н. Черновол

*Національний університет “Львівська політехніка”
бул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: i_bordun@rambler.ru, ptashnykproject@rambler.ru*

Досліджено релаксаційні процеси в електрохімічно активованих водних розчинах. Показано, що на релаксацію мають вплив як хімічні перетворення, так і релаксаційна та орієнтаційна поляризація кластерних структур води. Пояснено механізми зміни оптичних властивостей активованої води в процесі її активації та релаксації. Оцінено розміри сформованих водних кластерів. З'ясовано, що збільшення вмісту розчинених у воді іонів перешкоджає формуванню великих водних кластерів і призводить до зменшення впорядкованості активованого розчину.

Ключові слова: електрохімічна активація, релаксаційні процеси, спектрофотометрія, спектри пропускання.

Технологія електрохімічної активації є одним із найдоступніших методів переведення води у метастабільний стан за допомогою уніполярного електрохімічного впливу. Далі активовану воду можна широко використовувати у різних галузях народного господарства – від застосування в якості очищеної питної води до приготування технологічних розчинів різного призначення [1]. Поряд із цим спостерігається збільшення біологічної активності такої води [2]. Однак, у процесі зберігання властивості активованої води змінюються – відбувається процес релаксації параметрів. Тому перед використанням доцільно аналізувати її стан. Більшість вже наявних методик ґрунтуються на хіміко-аналітичному контролі складу води. У статті [3] показано можливість використати для цього оптичні методи, але дослідження стосувалися лише аналізу метастабільного стану води, отриманого у прианодній області активатора – аноліту. Метою нашої статті було показати зміни оптичного поглинання з часом як в аноліті, так і у воді, отриманій біля катода – католіті.

Електрохімічний вплив на воду відбувався у діафрагмовому електрохімічному реакторі непротічного типу, виготовленому у вигляді прямокутної кювети з органічного скла марки ТОСП та розділеного на дві однакові частини вертикальною мембраною з нетканого поліпропілену марки FS 2203-10. Як анод використовували графітовий електрод, а катод – електрод з титану. Напругу на реактор подавали зі стабілізованого джерела живлення ПСИП-500. Електроліз проводили за постійної напруги 30 В протягом 10 хв. З метою дослідження використовували воду водопровідну (ГОСТ Р

51232-98) та 1 М, 0,1 М та 0,01 М розчини КСІ (марки о. с. ч.) у дистильованій воді. Показник рН та окисно-відновний потенціал (ОВП) вимірювали за допомогою рН-метра рН-301 з комбінованим скляним електродом ЭСК-10601/7. Спектри пропускання отримували за допомогою спектрофотометра СФ-46, у кварцових кюветах з оптичним ходом 10 мм. Спектрофотометричні дослідження проводили в області 200–360 нм, оскільки у ній виявляються особливості спектрів активованого розчину, зумовлені як власним, так і домішковим поглинанням води [3–5]. Всі оптичні спектри нормувалися за спектром неактивованої дистильованої води.

Зміну властивостей активованої води, зазвичай, оцінюють за трьома параметрами: рН, ОВП та електропровідністю. Показник рН пов'язаний з іонним добутком K_w води співвідношенням [6]:

$$pH = -\frac{1}{2} \lg K_w. \quad (1)$$

Для використовуваної водопровідної води при 20°C іонний добуток становив $K_w=10^{-13,6}$. Під час активації він змінюється на порядки – для аноліту $K_w=10^{-6,8}$, а для католіту – $K_w=10^{-19,6}$. Така зміна іонного складу води суттєво впливає на її властивості.

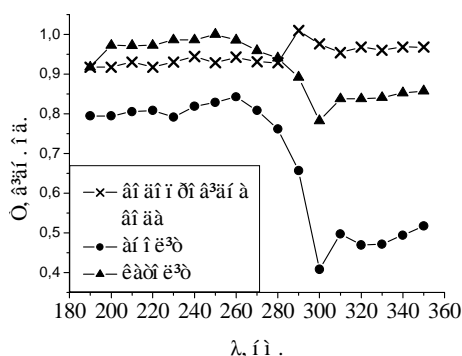


Рис. 1. Спектральна залежність коефіцієнта пропускання води перед та після електрохімічної обробки

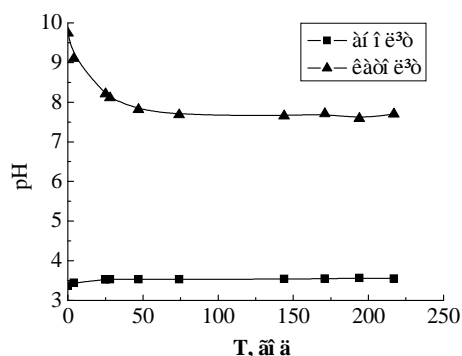


Рис. 2. Релаксація рівня рН-активованих водних розчинів (0,01М розчин КСІ)

Паралельно досліджували зміни спектрів пропускання. Як бачимо з рис. 1, і спектри католіту, і спектри аноліту мають значне поглинання з максимумом 300 нм – для аноліту коефіцієнт пропускання становить 0,4, а для католіту – 0,8 порівняно з неактивованою водою.

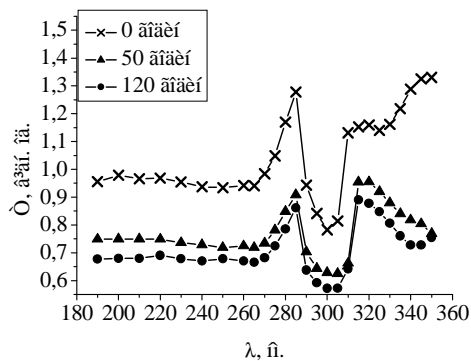
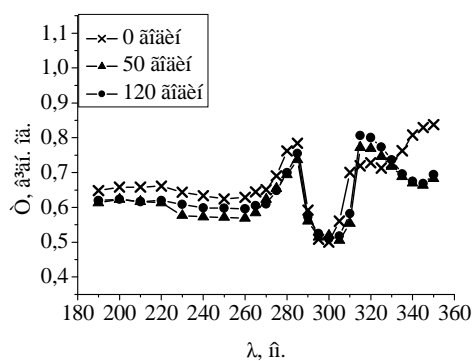
Ціла низка унікальних властивостей води (немонотонні залежності багатьох властивостей від температури та тиску передусім) найчастіше пояснюється наявністю в ній водневих зв'язків, які поєднують між собою молекули як у рідкому, так і твердому станах [7]. Розчинність багатьох сполук у воді залежить від здатності утворювати такі зв'язки з молекулами води, тобто від диполь-дипольних взаємодій між атомами гідрогену і електронегативними атомами молекул розчиненої речовини. Молекула води володіє досить великим дипольним моментом – 1,84 Дебай ($6,14 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) [8]. При електрохімічній обробці води відбувається електроліз розчинених та дисоційованих молекул, а також можливі процеси упорядкування структури води завдяки орієнтації дипольних молекул у зовнішньому електричному полі [9, 10].

Оскільки під час проведення експериментів вміст сторонніх домішок у водопровідній воді не контролювали, зміна оптичних властивостей може бути пояснена як хімічними, так і структурними змінами. Однак подібність спектрів пропускання, зокрема, наявність мінімуму пропускання при 300 нм для аноліту та католіту, свідчить про спільну причину їх появи. Якщо врахувати той факт, що в прианодній та прикатодній камерах електролізера відбуваються різні хімічні реакції, то можна припустити, що головну роль у зміні оптичних властивостей відіграють структурні перетворення.

Для перевірки цього було проведено електрохімічну активацію 1 М, 0,1 М та 0,01 М розчинів КСІ у дистильованій воді. Враховуючи те, що поляризований стан речовини зазнає релаксації під впливом теплових коливань, то такий процес мав би відобразитися на зміні параметрів електроактивованої води. Ми проаналізували зміну рН та ОВП у часі при зберіганні зразків у скляній посудині з безперешкодним доступом повітря. Вимірювання проводили протягом 10 діб. Для всіх трьох концентрацій КСІ було одержано ідентичні часові залежності, які відрізнялися за абсолютним значенням рН. Визначено (рис. 2), що аноліт майже не релаксує – його рН змінився на 3%. У католіті, одержаному з 0,01М розчину КСІ, при вихідному значенні рН=9,8 цей показник зменшився за дві доби до значення рН=7,5 і далі практично не змінювався. Це становить близько 23% від початкового значення. Для концентрації 0,1 М та 1 М рН у католіті теж релаксував за дві доби. Аналогічно змінювалася залежність ОВП від часу.

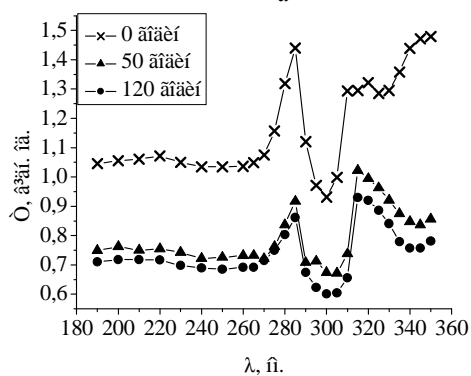
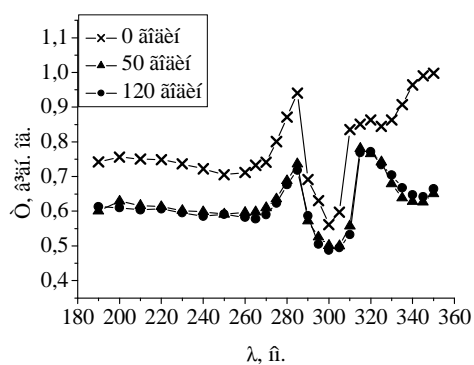
Паралельно з визначенням рН та ОВП вимірювали спектри оптичного пропускання, які наведено на рис. 3, 4. Бачимо, що і для католіту і для аноліту графіки є подібними. В процесі релаксації змінюється величина пропускання та форма спектра в області 330–350 нм. Основні зміни відбуваються в перші 50 годин після активації, що узгоджується з результатами вимірювання релаксації рН для католіту (рис. 2). Надалі оптичні спектри практично не змінюються. Слід відзначити, що коефіцієнт пропускання як аноліту, так і католіту, вимірюваний одразу після одержання, залежить від концентрації розчину. Причому, при збереженні загальної форми кривих в області 190-330 нм, з ростом концентрації число значення коефіцієнта пропускання наближаються до його значень для речовини у релаксованому стані. Для цього стану криві пропускання майже не залежать від концентрації розчиненої солі як для католіту, так і для аноліту.

Іони, розчинені у воді, мають певну координацію, тобто характеризуються певним упорядкуванням розміщення молекул води, які їх оточують. Наприклад, зміну об'єму розчину при розчиненні у воді різних сполук пояснюють за допомогою моделі, згідно з якою розчинені іони займають певні місця у структурних утвореннях води [11]. Позитивно та негативно заряджені іони зазнають кулонівської взаємодії між собою. У значно розчинених розчинах вплив поля окремого іона поширюється на декілька шарів молекул води, але в більш концентрованих розчинах іонів настільки багато, що вони впливають лише на молекули найближчого шару гідратної оболонки, а наступні шари зазнають впливу сусідніх розчинених іонів. Оцінка середніх відстаней між іонами у досліджуваних розчинах КСІ згідно з моделлю, описаною в [12], дає наступні результати.



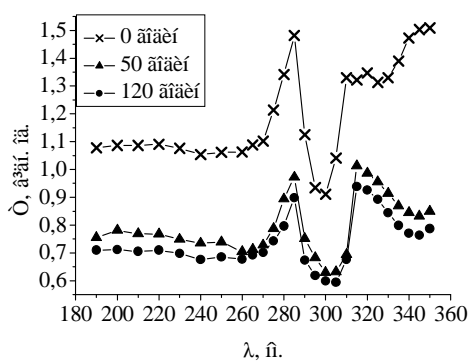
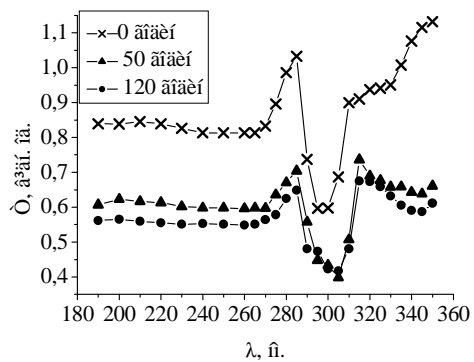
a

a



b

b



v

v

Рис. 3. Зміна коефіцієнта оптичного пропускання аноліту в часі для: *a* – 1М розчину KCl, *б* – 0,1М розчину KCl, *в* – 0,01М розчину KCl

Рис. 4. Зміна коефіцієнта оптичного пропускання католіту в часі для: *a* – 1М розчину KCl, *б* – 0,1М розчину KCl, *в* – 0,01М розчину KCl

Для концентрації 0,01М ця відстань становить 4,4 нм, для концентрації 0,1 М–2 нм, а для концентрації 1 М–0,94 нм. Очевидно, взаємний вплив зарядів іонів спричиняє збільшення неупорядкованості у структурі води. Цей ефект виявляється, не зважаючи на те, що у безпосередній близькості до іона повинен бути шар досить жорстко орієнтованих молекул води [12]. Під впливом електричного поля відбувається впорядкування структури через орієнтацію водних та водно-сольових кластерів. Енергія поля при електрохімічній обробці води у використовуваному реакторі з напруженістю $E \approx 15$ В/см на декілька порядків нижча за теплову енергію kT . Отже, молекулярна впорядкованість може здійснюватися переважно за допомогою механізму релаксаційної поляризації. У разі тривалої дії електричного поля у структурі води утворюються великі кластери за рахунок переважної орієнтації водневих зв'язків вздовж ліній поля. Впорядкованість системи зростає з часом через міграційну поляризацію великих кластерів, оскільки зі збільшенням розмірів їхній дипольний момент та поляризованість зростають [9]. Великі кластери менш чутливі до теплового розупорядкування та можуть бути орієнтовані невеликими електричними полями як і колоїдних частинок [13].

Після припинення дії поля відбувається релаксація поляризованого стану. Час релаксації залежить від температури і може бути обчислений за формулою Дебая:

$$\tau = \frac{4\pi\eta r^3}{kT}, \quad (2)$$

де r – радіус орієнтованих частинок, η – в'язкість.

Для окремих молекул води при 20 °С τ становить $9,5 \cdot 10^{-12}$ с [12]. Для молекул води, об'єднаних у водно-сольові кластери, час релаксації стає значно більшим. Згідно з графіком релаксації рН та змін спектрів пропускання досліджуваних аноліту та католіту він становить близько 50 год. Розрахунки, проведені за формулою (2), дають розмір водно-сольових кластерів $r \approx 3,87 \cdot 10^{-5}$ м. Отримана величина r збігається зі значеннями, одержаними у [9].

З вищезазначеного можна зробити такі пояснення зміни коефіцієнтів пропускання вихідного католіту та аноліту від концентрації КСІ у розчині одразу після активації. Розчинені іони впливають на впорядкованість води так, що чим більша концентрація розчину, тим більша неупорядкованість. Це дає меншу різницю між коефіцієнтами пропускання у релаксованому та нерелаксованому станах (рис. 3, 4). Після релаксації криві практично повторюються незалежно від концентрації. Це означає, що кластерна структура, сформована активацією, порушується тепловим впливом за однаковий проміжок часу. Малі кластери води (наприклад, воднево-сольові тетраедри) при спектروفотометричних вимірюваннях за рахунок швидкої релаксації поляризованого стану не проявляються на спектрах пропускання.

Отже, визначено, що після електрохімічної активації у діафрагмовому електрохімічному реакторі отримана метастабільна вода зазнає релаксаційних змін. Причому і для аноліта, і для католіта процес основних змін відбувається, згідно з оптичними дослідженнями та вимірюваннями рН, протягом двох діб після активації. Показано, що на релаксацію впливають як хімічні перетворення, так і релаксаційна та орієнтаційна поляризація кластерних структур води. Розрахунки, проведені за формулою Дебая, дають змогу оцінити радіус сформованих водно-сольових кластерів $r \approx 3,87 \cdot 10^{-5}$ м. Збільшення вмісту розчинених у воді іонів перешкоджає формуванню великих водних кластерів і призводить до зменшення впорядкованості активованого розчину. Отже, встановлені залежності дають змогу використовувати оптичні методи для вивчення

структурних перебудов у водному середовищі в процесі електрохімічної активації, а також для оцінки активованого стану розчину для різних прикладних задач.

1. *Бахир В. М.* Электрохимическая активация: универсальный инструмент зеленой химии / В.М. Бахир, Ю.Г. Задорожний, Б.И. Леонов и др., под ред. В. М. Бахира. – М. : Маркетинг Саппорт Сервисиз, 2005. – 176 с.
2. *Петрушанко И. Ю.* Неравновесное состояние электрохимически активированной воды и ее биологическая активность / И. Ю. Петрушанко, В. И. Лобышев // Биофизика. – 2001. – Т. 46, № 3. – С. 389–401.
3. *Курганович В.С.* Спектры поглощения неравновесных растворов, полученных при электролизе / В. С. Курганович, В. Г. Широносков // ВНКСФ-12 : науч. конф. тезисы докл. – 2006. – С. 528-529.
4. *Schnitker J.* Electron localization in liquid water: A computer simulation study of microscopic trapping sites / J. Schnitker, P. Rossky, G. Kenney-Wallace // J. Chem. Phys. – 1986. – Vol. 85, N 5. – P. 2986–2998.
5. *Houee-Levin C.* Search for Urbach tails in the optical absorption spectra of solvated electrons in alcohols and water / C. Houee-Levin, C. Tannous, J.P. Jay-Gerin // J. Phys. Chem. – 1989. – Vol. 93, N 20. – P. 7074–7077.
6. *Летников Ф.А.* Активированная вода / Ф.А. Летников, Т.В. Кашеева, А.Ш. Минцис. – Новосибирск : Наука, 1976. – 136 с.
7. *Маленков Г.Г.* Структура и динамика жидкой воды / Г.Г. Маленков // Журнал структурной химии. – 2006. – Т. 47, Приложение. – С. 5–35.
8. *Антонченко В. Я.* Основы физики воды / В.Я. Антонченко, А.С. Давыдов, Ильин В. В. – К. : Наукова думка, 1991. – 672 с.
9. *Гончарук В. В.* Изменение свойств воды под влиянием электрохимической обработки / В.В. Гончарук, В.В. Маляренко // Химия и технология воды. – 2001. – Т. 23, № 4. – С. 345–353.
10. *Кирпичников П. А.* О природе электрохимической активации сред / П.А. Кирпичников, В.М. Бахир, П.У. Гамер // ДАН СССР. – 1986. – Т. 286, № 3. – С. 663–666.
11. *Веденов А.А.* Физика растворов / Веденов А.А. – М. : Наука, 1984. – 112 с.
12. *Робинсон Р.* Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стокс. – М. : Изд-во иностранной литературы, 1963. – 647 с.
13. *Овчаренко Ф. Д.* Исследование электропроводности суспензий и электроориентации коллоидных частиц / Ф.Д. Овчаренко, В.В. Маляренко, В.Н. Шилов // Коллоидный журнал. – 1977. – Т. 39, № 1. – С. 73–79.

**THE INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL ACTIVATED WATER
TRANSMISSION SPECTRA CHANGES IN RELAXATION PROCESS****I. Bordun, V. Ptashnyk, N. Chernovol**

*Lviv Polytechnic National University
Step. Bandera Str., 12, UA-79013 Lviv, Ukraine
e-mail: i_bordun@rambler.ru, ptashnykproject@rambler.ru*

The relaxation processes in water solutions after electrochemical treatment were investigated. The influence of the chemical transformations, relaxational and oriented polarization of the water cluster structures on relaxation it is shown. The mechanisms of activated water optical properties changes were interpreted. It was estimated the water cluster size. Increase of dissolved ions concentration in water is inhibiting the large water clusters and decrease of structural order in activated solutions.

Key words: electrochemical activation, relaxation process, spectrophotometry, transmission spectra.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ СПЕКТРОВ ПРОПУСКАНИЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ ВОДЫ В ПРОЦЕССЕ
РЕЛАКСАЦИИ****И. Бордун, В. Пташник, Н. Черновол**

*Национальный университет "Львовская политехника"
ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина
e-mail: i_bordun@rambler.ru, ptashnykproject@rambler.ru*

Исследовано релаксационные процессы в электрохимически активированных водных растворах. Показано, что на релаксацию влияют как химические преобразования, так и релаксационная и поляризационная поляризация кластерных структур воды. Объяснен механизм изменения оптических свойств активированной воды в процессе её активации и релаксации. Оценены размеры сформированных водных кластеров. Установлено, что увеличение содержания растворенных в воде ионов препятствует формированию больших водных кластеров и приводит к уменьшению упорядоченности активированного водного раствора.

Ключевые слова: электрохимическая активация, релаксационные процессы, спектрофотометрия, спектры пропускания.

Стаття надійшла до редколегії 15.10.2009
Прийнята до друку 07.06.2010