

*В.Ю. Чиркова, И.Е. Стась***Оценка изменений физико-химических свойств деионизованной воды в результате электромагнитного воздействия и различных способов дегазации***V.Yu. Chirkova, I.E. Stas***Diagnosis of Changes in Physico-Chemical Characteristics of Deionized Water Due to Electromagnetic Field effect and Various Methods of Degasation**

Проведена оценка изменения свойств деионизованной воды (электропроводности, pH и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП)) в результате различных способов дегазации и облучения электромагнитным полем частотой 170 МГц. Исследования показали одностороннюю направленность изменения свойств воды при различных способах ее дегазации и облучении электромагнитным полем. Установлено, что при любом способе воздействия на деионизованную воду происходит увеличение электропроводности и pH, а также снижение ОВП. Дегазация путем вакуумирования и продувания инертным газом приводит практически к одинаковому результату. В наибольшей степени изменение свойств воды выражено в результате воздействия высокочастотного электромагнитного поля. С помощью вспомогательного уравнения, выведенного в работе, рассматривается изменение концентрации кислорода в воде при различных способах воздействия на нее. Показано снижение концентрации растворенного в воде кислорода в результате вакуумирования, барботажа азотом и воздействия электромагнитного поля. Получены кинетические кривые изменения электропроводности, pH и ОВП, свидетельствующие о том, что степень изменения свойств зависит от способа и продолжительности воздействия.

Ключевые слова: дегазация, облучение, электропроводность, высокочастотное электромагнитное поле, pH.

DOI 10.14258/izvasu(2014)3.1-44

В настоящее время опубликовано большое число работ, посвященных изучению различных воздействий на воду и водно-солевые системы. К такому роду воздействий можно отнести кипячение и замораживание воды [1, с. 153], воздействие ультрафиолета и ультразвука [2, с. 171], а также магнитного и электромагнитного полей [3, с. 118; 4, с. 2345–2349]. Отмечается изменение таких свойств воды, как электропроводность, pH, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), плотность, вязкость, показате-

Diagnosis of changes of deionized water characteristics (conductivity, pH and redox potential) due to different ways of degasation and 170 MHz frequency electromagnetic field irradiation has been carried out. Studies have shown one-sided changes in the properties of water at various ways of its degasation and high-frequency electromagnetic field irradiation. Increase of conductivity and pH and decrease of redox potential has been found to take place regardless of the impact on deionized water. Degasation by evacuation and purging with an inert gas leads practically to the same result. The change of water characteristics is to the maximum extent the result of high-frequency electromagnetic field impact. The change of oxygen concentration in water under different ways of exposure is considered with the help of auxiliary equation derived in the course of work. The decrease in the concentration of oxygen dissolved in water is shown to be the result of evacuation, bubbling with nitrogen and high-frequency electromagnetic field irradiation. Kinetic curves of the change of electroconductivity, Ph and redox potential change have been obtained. They indicate that the degree of properties change depends on the method and duration of the exposure.

Key words: degasation, irradiation, electroconductivity, high-frequency electromagnetic field, pH.

ль преломления, диэлектрическая проницаемость и т.д. Приводятся данные об изменении спектральных характеристик воды. Объяснение наблюдаемых явлений трактуется главным образом с точки зрения либо структурной реорганизации воды [5, с. 1143–1145], либо ее дегазации [6, с. 116–121].

Согласно гипотезе В.И. Классена [7, с. 128] влияние переменного поля на структуру воды или водного раствора основано на явлении резонанса. Если структура жидкости представляет собой набор дискретных

образований, то для нее характерны и собственные колебательные процессы, которые при определенных условиях могут совпадать с вынужденными, что и приводит к явлениям резонанса. При непосредственном воздействии переменного поля они изменяют структуру систем в соответствии с их состоянием, природой и близостью частот внешних полей частотным параметрам системы. Механизм воздействия частотным полем, по мнению многих авторов, обусловлен процессом синхронизации собственных колебаний системы с внешним полем в полосе «захвата» [8, с. 118]. Если система состоит из множества иерархических структур ассоциативно-диссоциативного типа, то они будут иметь различные собственные частоты колебаний.

С другой стороны, существует гипотеза, согласно которой непосредственным результатом воздействия поля на воду может быть ее дегазация [9, с. 327–331]. Считается, что электромагнитное поле приводит к синфазной электрической поляризации газовых пузырьков, концентрация которых, по литературным данным, составляет порядка 10^{15} в 1 м^3 , в результате чего возникают дальнodelствующие диполь-дипольные силы между пузырьками и притяжение пузырьков к границе жидкости, где нормальная составляющая поля меняется скачком. Вода, обладающая большей диэлектрической проницаемостью, втягивается в область поля, а пузырьки выталкиваются. Колебания заряженных пузырьков в переменном поле могут служить причиной резонансных эффектов. В результате пузырьки сближаются, сливаются и укрупняются до стабильных макроскопических размеров, после чего они всплывают и освобождают заключенный в них газ [6, с. 116–121].

Цель данной работы — оценить кинетику и степень изменения физико-химических свойств воды, подвергшейся дегазации и электромагнитному воздействию.

Воду очищали с помощью мембранного дистиллятора ДМЭ-1/Б, предназначенного для производства деионизованной воды для электронной промышленности по ОСТ 11 029.003. Деионизованную воду дегазировали кипячением, вакуумированием и барботированием азота.

Измерение электропроводности проводили на кондуктометре ОК-102/1 с платиновыми электродами площадью 1 см^2 . ОВП и pH определяли на иономере ЭВ-74 с использованием в первом случае платинового электрода ЭВП-1, а во втором — стеклянного электрода ЭСЛ-63-07. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод. Измеряли перечисленные параметры при температуре $t = 20\text{--}22^\circ\text{C}$. Облучение воды проводили в ячейке емкостного типа с помощью генератора ВЧ сигналов ГЗ-19А при частоте 170 МГц .

Воду с начальными значениями электропроводности $1/R = 2,3 \text{ мкСм}$, pH = 6,20 и ОВП = 230 мВ на-

гревали в стеклянном стаканчике до $90\text{--}95^\circ\text{C}$, затем быстро охлаждали и измеряли величину электропроводности. После проведения измерений воду снова нагревали, охлаждали и измеряли $1/R$. Процедура повторялась 12 раз (12 циклов дегазации). pH и ОВП измеряли в отдельных экспериментах.

Исследования показали значительное увеличение электропроводности воды, возраставшее от цикла к циклу. В то же время pH и ОВП изменялись сложным образом: в первых 2–3 циклах наблюдалось увеличение pH на 0,20–0,30 единицы, затем водородный показатель постепенно снижался и после 6–7-го циклов мало отличался от исходного значения ($\Delta\text{pH} = 0,05\text{--}0,10$); ОВП снижался на 20 мВ после первых двух циклов, затем возрастал до 240–245 мВ, конечное его значение отличалось от исходного на 5–10 мВ.

Недостатком данного способа дегазации является то, что, наряду с удалением растворенных газов, происходит разрушение структуры воды вследствие усиления теплового движения молекул — уменьшается доля воды, связанной в кластеры. Поэтому наблюдаемое на опыте увеличение электропроводности может быть следствием нескольких эффектов. Кроме того, причиной значительного увеличения электропроводности может служить десорбция примесей со стенок посуды и постепенное увеличение их концентрации вследствие частичного испарения воды.

Растворимость газов в жидкости зависит от давления (закон Генри). Уменьшение давления газа приводит к снижению его концентрации в жидкости. В случае вакуумирования изменение свойств воды должно происходить только в результате удаления растворенных газов. В данной работе для понижения давления воздуха над водой использовали насос Камовского (остаточное давление 0,05 атм) и водоструйный насос. В обоих случаях наблюдалось примерно одинаковое изменение свойств воды: электропроводность постепенно возрастала в течение 5 часов до $6 \pm 2 \text{ [мкСм]}$, pH возрастал на $0,22 \pm 0,12$ единицы, ОВП в течение первого часа возрастал с 230 до 270–275 мВ, затем снижался на 7–14 мВ, что можно объяснить различной скоростью диффузии газов, растворенных в воде, формирующих окислительно-восстановительный потенциал платинового электрода.

В вольтамперометрии для удаления растворенного кислорода широко используется барботаж инертного газа, в частности азота. Растворимость кислорода, определяющая ОВП воды, значительно снижается вследствие уменьшения его парциального давления над жидкостью. Поэтому данный способ в определенном смысле можно рассматривать как способ дегазации воды. В нашем эксперименте азот, пройдя систему очистки от механических примесей и остаточного кислорода, поступал в ячейку, заполненную исследуемой водой, для определения электропроводности либо pH и ОВП. Наблюдалась удовлетворительная воспро-

изводимость результатов, конечные значения электропроводности составляли $6,5 \pm 0,5$ [мкСм], pH возрастал до установления стационарного значения, равного $7,0 \pm 0,1$. Зависимость ОВП от времени барботажа азота проходила через максимум (ОВП возрастал на 30–40 мВ в течение 1 часа). Конечные значения ОВП составляли 200–210 мВ.

Облучение воды электромагнитным полем проводили с помощью генератора ГЗ-19А в ячейке емкостного типа с аксиально расположенными ВЧ-электродами. Для облучения выбрана частота 170 МГц, соответствующая максимальному изменению свойств воды [4, с. 2345–2349]. Наблюдали постепенное увеличение электропроводности в 10–12 раз, pH возрастал на 0,9–1,2 единицы, а ОВП снижался на 70–75 мВ. Через 3–4 часа электромагнитного воздействия устанавливались стационарные значения измеряемых величин.

Обсуждение результатов. Проведенные исследования показали однонаправленность изменения свойств воды при различных способах ее дегазации и облучении электромагнитным полем, а именно увеличение электропроводности и pH, а также снижение ОВП. Однако при электромагнитном воздействии изменение свойств воды выражено в значительно большей степени (рис. 1–3).

Величина pH воды обусловлена диссоциацией молекул растворенного CO_2 вследствие образования угольной кислоты. ОВП определяется концентрацией ионов гидроксила, протонов и парциальным давлением кислорода. Основная электродная

реакция, формирующая ОВП, может быть представлена в виде:

$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$, т.е. платиновый электрод, помещенный в воду, можно рассматривать как кислородный электрод, потенциал которого рассчитывается по уравнению

$$\varphi_{\text{OH}^-, \text{O}_2} = \varphi_{\text{OH}^-, \text{O}_2}^0 + 0,015 \lg (P_{\text{O}_2} / a_{\text{OH}^-}^4). \quad (1)$$

Стандартный потенциал $\varphi_{\text{OH}^-, \text{O}_2}^0 = 0,401$ В. Таким образом, ОВП ($\varphi_{\text{OH}^-, \text{O}_2}$) возрастал при увеличении давления кислорода и уменьшении pH.

Так как измерения ОВП проводили относительно хлорсеребряного электрода, потенциал которого в насыщенном растворе равен 0,200 В [10, с. 481], то экспериментально найденное значение ОВП в пересчете на водородную шкалу потенциалов составляет 0,430 В, что близко к величине стандартного потенциала окислительно-восстановительной системы. Уравнение (1) можно преобразовать следующим образом:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{OH}^-, \text{O}_2} &= \varphi_{\text{OH}^-, \text{O}_2}^0 + 0,015 \lg P_{\text{O}_2} - \\ &- 0,059 \lg (K_w / a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = \varphi_{\text{OH}^-, \text{O}_2}^0 + 0,084 + \\ &+ 0,015 \lg P_{\text{O}_2} - 0,059 \text{pH} = 1,24 + 0,015 \lg (k \cdot C_{\text{O}_2}) - \\ &- 0,059 \text{pH} = \text{const} + 0,015 \lg C_{\text{O}_2} - 0,059 \text{pH}, \end{aligned}$$

где по закону Генри

$$P_{\text{O}_2} = k \cdot a_{\text{O}_2} \approx k \cdot C_{\text{O}_2}, \quad (2)$$

тогда

$$\Delta \varphi = 0,015 \Delta \lg C_{\text{O}_2} - 0,059 \Delta \text{pH} \quad (3)$$

$$\text{или} \quad \lg C_{\text{O}_2 \text{ кон.}} / C_{\text{O}_2 \text{ нач.}} = 17,1 \Delta \varphi - \Delta \text{pH}. \quad (4)$$

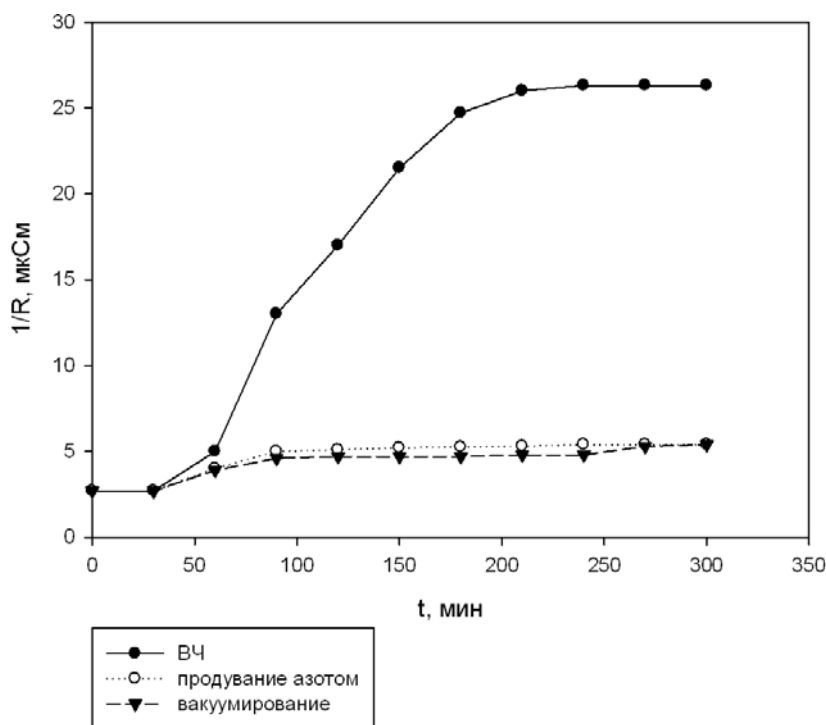


Рис. 1. Зависимость электропроводности деионизованной воды от времени воздействия

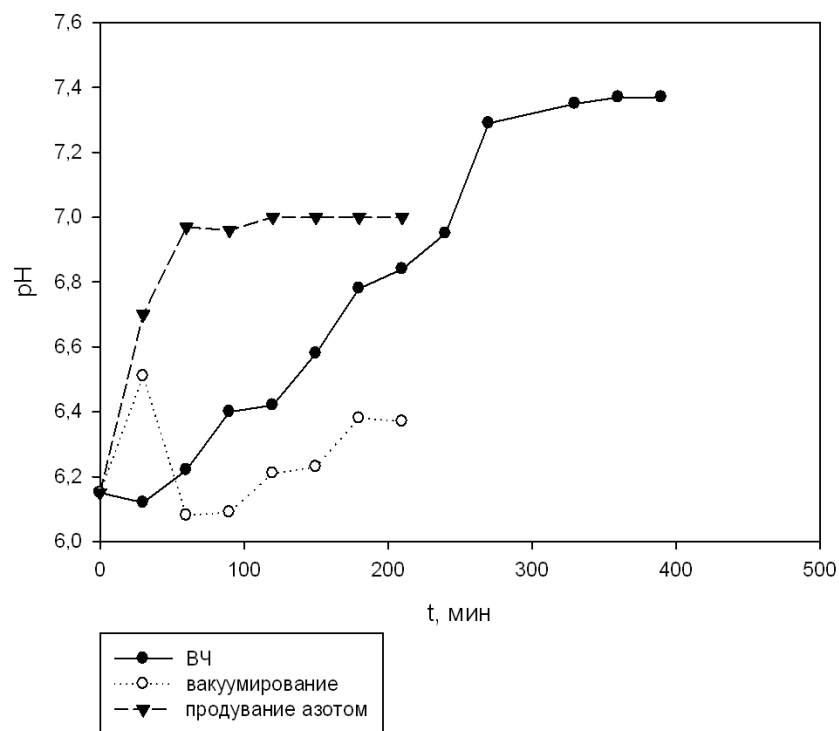


Рис. 2. Зависимость pH воды от времени воздействия

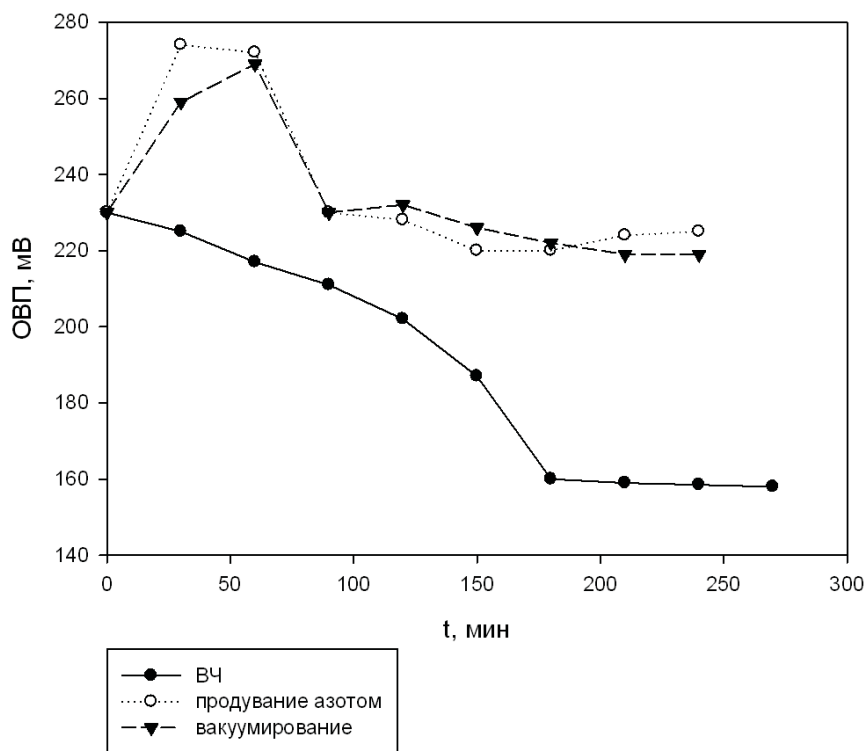


Рис. 3. Зависимость ОВП воды от времени воздействия

С помощью уравнения проведена оценка изменения концентрации кислорода в воде при различных способах воздействия на нее. Данные представле-

ны в таблице. Правильность полученного уравнения проверена на примере определения ОВП и pH воды при насыщении ее газообразным кислородом.

Изменение свойств деионизованной воды в результате различных способов воздействия

Способ воздействия	$\Delta 1/R$, мксм	ΔpH	$\Delta \varphi$, мВ	$\text{C}_{\text{O}_2 \text{ кон.}} / \text{C}_{\text{O}_2 \text{ нач.}}$
ВЧ поле	$25,0 \pm 3,6$	$0,9 \pm 0,4$	-90 ± 8	0,0080
Кипячение (1 цикл)	$2,3 \pm 1,4$	$0,3 \pm 0,1$	20 ± 7	0,22
Вакуумирование	$4,0 \pm 1,4$	$0,2 \pm 0,1$	-14 ± 7	0,35
Барботаж N_2	$3,9 \pm 1,4$	$0,8 \pm 0,4$	-16 ± 9	0,080
Барботаж O_2	$18,0 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,3$	55 ± 12	4,40

Эксперимент показал увеличение pH до 6,47 и ОВП до 285 мВ. Расчет по уравнению (4) показал возрастание концентрации кислорода в 4,4 раза, что соответствует насыщенному раствору данного газа в воде. Кроме того, эффективность различных способов дегазации воды неодинакова — максимальное снижение концентрации кислорода происходит в результате барботажа инертного газа (азота), растворимость которого в воде невелика (2,4 мл в 100 г воды при $t = 20^\circ \text{C}$) по сравнению с другими газами воздуха. Наибольшее снижение концентрации кислорода в воде, как это следует из представленных данных, наблюдали в результате воздействия электромагнитного поля частотой 170 МГц, что подтверждает гипотезу Шаталова [6, с. 116–121]. В пользу данной гипотезы свидетельствует также факт постепенного изменения свойств воды во времени — процесс дегазации является диффузионно контролируемым, а диффузия газов и растворенных веществ в водных растворах протекает достаточно медленно. Кроме того, данная гипотеза объясняет увеличение pH воды в результате электромагнитного воздействия ($\text{pH} > 7$) и ее электропроводности как следствия десорбции гидроксильных ионов с поверхности газовых пузырьков. Также становится понятным продолжение постепенного нарастания изменения свойств воды после прекращения облучения

на протяжении длительного времени — скорость обратной седиментации газовых пузырьков в воде невелика и может протекать на протяжении нескольких суток. Некоторая невоспроизводимость результатов воздействия на воду также находит свое объяснение: атмосферное давление непостоянно, следовательно, неодинакова и концентрация растворенных газов в воде, зависящая от давления. Поэтому опыты, проведенные в разные дни, могут давать различные результаты, которые, однако, не противоречат гипотезе о реорганизации надмолекулярной структуры воды. Наблюдаемые на опыте изменения электропроводности и pH воды после облучения слишком велики для увеличения концентрации OH^- -ионов, перешедших в водную фазу вследствие десорбции с поверхности газовых пузырьков.

Выводы:

1. Дегазация и электромагнитное ВЧ воздействие увеличивают электропроводность и pH, а окислительно-восстановительный потенциал исследуемой воды — снижают.
2. Время установления стационарных значений контролируемых параметров в случае электромагнитного воздействия определено в 2–3 раза дольше.
3. Изменения физико-химических свойств воды существенно выше в случае полевого воздействия.

Библиографический список

1. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. — М., 1957.
2. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. — М., 1987.
3. Мокроусов Г.М. Физико-химические процессы в магнитном поле. — Томск, 1988.
4. Стась И.Е., Бессонова А.П., Михайлова О.П. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на физико-химические свойства дистиллированной воды // Журнал физической химии. — 2010. — Т. 84, № 12.
5. Емец Б.Г. Замедленная релаксация водных растворов, подвергнутых электромагнитному воздействию // Журнал физической химии. — 1997. — Т. 71, № 6.
6. Шаталов В.М., Нога И.В. Моделирование кинетики инактивации спор *Bacillus subtilis* и *Bacillus stearothermophilus* // Биофизический вестник. — 2007. — Вып. 19 (2).
7. Классен В.И. Омагничивание водных систем. М., 1982.
8. Мокроусов Г.М. Физико-химические процессы в магнитном поле. — Томск, 1988.
9. Яшкичев В.И. К вопросу о влиянии магнитного поля на реакционную способность воды // Журнал неорганической химии. — 1980. — Т. 25, вып. 2.
10. Физическая химия : учебное пособие / под ред. К.С. Краснова. — М., 1982.