

Б.А. Баран, О.Я. Березюк, В.М. Голоджка

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОАКТИВОВАНОЇ ВОДИ

Наведено результати експериментальних досліджень електроактивованої води (ЕАВ) — аноліту і католіту. Показано, що фізико-хімічні властивості ЕАВ суттєво відрізняються від аналогічних властивостей звичайної води. Зменшується рН аноліту та підвищується його значення для католіту, змінюються потенціали окисно-відновних систем. У середовищі ЕАВ зростає швидкість хімічних реакцій. Проведено дослідження ЕАВ методом інфрачервоної спектроскопії.

Серед багатьох способів модифікації фізико-хімічних властивостей води (обробка магнітним полем, ультразвуком) особливе місце займає дія постійного електричного струму. При наявності діафрагми в електролізері одержують католіт з лужними властивостями і аноліт — з кислотними. Від режиму і тривалості електролізу залежить рН одержаної води та її окисно-відновний потенціал. Електроактивована вода (ЕАВ) знаходить дедалі ширше практичне застосування. З тих пір, коли були виявлені унікальні властивості електроактивованої води, проводяться дослідження можливого її застосування. На даний час її використовують в агропромисловому комплексі, комунальному господарстві, в медицині — для лікування різних захворювань та дезінфекції і стерилізації медичних інструментів, текстильній промисловості тощо [1, 2]. Постійно зростаючі екологічні вимоги до функціонування опоряджувальних виробництв обмежують застосування допоміжних речовин і неводних розчинів. Застосування ЕАВ не тільки інтенсифікує сорбційно-дифузійні процеси опорядження текстильних матеріалів, але і надає можливість досягти стабільних результатів при нижчих концентраціях реагентів [1].

У харчовій промисловості використання ЕАВ дозволило переглянути концепцію забезпечення екологічної безпеки технологічних процесів [2]. Дослідження дії нових електроактивованих розчинів на різні види харчової сировини дозволили сформулювати уявлення про участь цих реагентів в окремих хімічних, біохімічних та мікробіологічних процесах, які проходять в харчовій сировині рослинного і тваринного походження, що послужило передумовою створення низки прогресивних харчових технологій. Однак фізико-хімічні властивості електроактивованої води вивчені недостатньо, особливо це стосується кінетики хімічних та біохімічних реакцій, які проходять в її середовищі, що і зумовило дане дослідження.

В наших дослідках електроактивовану воду одержували наступним чином. Для одержання ано-

літу в прианодну частину електролізера наливали дистильовану воду, а в прикатодну — розчин сульфату калію з концентрацією ~ 0.003 н. (для збільшення електропровідності). При одержанні католіту розчин сульфату калію знаходився в прианодній області. рН одержаної води становив 2.3 для аноліту і 12.7 — для католіту.

Нами були досліджені зміни потенціалів деяких окисно-відновних систем у середовищі одержаного аноліту з рН 2.3 порівняно з потенціалами в середовищі дистильованої води і аналогічним значенням рН. Вимірювання проводилися за допомогою потенціометра Р37-1. Стандартним електродом порівняння слугував хлорсрібний електрод, індикаторним — платиновий. Точність вимірювання — $1 \cdot 10^{-5}$ В. Концентрації відповідних солей в розчинах становили 0.05 н. Одержані результати наведені в таблиці.

Зміна окисно-відновних потенціалів повинна позначитися на перебігу окисно-відновних реакцій. Для перевірки цього нами було досліджено кінетику реакції окиснення етанолу перманганатом калію. Ця реакція проходить у кислому середовищі із знебарвленням перманганату, що дозволяє слідкувати за перебігом реакції фотометричним методом (фотоелектроколориметр КФК-2).

В мірну колбу на 5 мл поміщували 2 мл етанолу, 1 мл 10 М розчину H_2SO_4 , доводили до міт-

Зміна значень потенціалів деяких окисно-відновних систем в аноліті

Окисно-відновна система	$E_{\text{аноліт}}$	$E_{\text{контроль}}$	ΔE , мВ
	В		
ClO_3^-/Cl^-	0.555	0.445	+110
I_3^-/I^-	0.405	0.395	+10
H^+	0.370	0.379	-9
$C_6H_4O_2/C_6H_4(OH)_2$	1.015	1.165	-150
MnO_4^-/MnO_2			

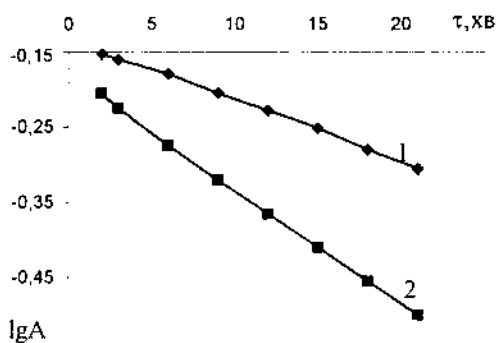


Рис. 1. Залежність логарифму оптичної щільності розчину при окисненні етанолу перманганатом калію від часу. Тут і на рис. 3, 4: 1 — контрольний розчин; 2 — аноліт.

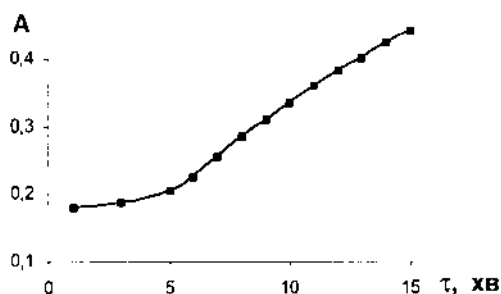


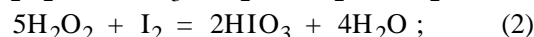
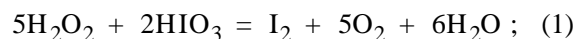
Рис. 2. Залежність оптичної щільності розчину при окисненні калій йодиду в аноліті від часу.

ки анолітною або підкисленою (до рН 2.3) дистильованою водою і після інтенсивного перемішування фотометрували. Похибка досліду $\pm 7\%$ [3]. З рис. 1 видно, що в цьому разі у середовищі анолітної води окисно-відновна реакція проходить з більшою швидкістю, ніж у звичайній воді. Співвідношення ефективних констант швидкостей реакцій становить 1.7, у випадку католіту — 3.2.

При анодній електрохімічній обробці води, окрім зміни рН, зростає її окисно-відновний потенціал за рахунок утворення стійких та нестабільних кислот — сірчаної, надсірчаної, пероксосульфатів, а також пероксиду водню. Присутність в аноліті пероксидних сполук ми перевіряли за допомогою наступної методики. В мірну колбу на 50 мл поміщували 2 мл 0.1 н. розчину KI, 1 мл $1 \cdot 10^{-3}$ н. розчину, що містив йони Fe^{+3} (каталізатор), 0.1 мл 9.5 М розчину сірчаної кислоти, три краплі крох-

малю як індикатора доводили до мітки анолітною водою і після інтенсивного перемішування фотометрували. Виявилось, що в такому розчині відбувається окиснення йонів I^- з виділенням молекулярного йоду без додавання окисника (рис. 2). Аналогічні реакції проводили в дистильованій воді з додаванням пероксиду водню H_2O_2 . Концентрація пероксиду водню, якій відповідає ефективна константа швидкості окиснення KI в аноліті, становила $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ н.

Нами також досліджувався перебіг коливних хімічних реакцій у середовищі ЕАВ (аноліту). Концентрації компонентів досліджуваної системи наступні: KIO_3 — 0.033 М, H_2O_2 — 0.6 М, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ — 0.025 М, MnSO_4 — 0.0033 М, H_2SO_4 — 0.025 М. Механізм протікання такого процесу досить складний і не до кінця в'яснений, зокрема, він містить такі ланки:



З рис. 3 видно, що в середовищі аноліту, як і в омагніченому розчині [4], також спостерігаються істотні відхилення в кінетиці коливної системи — зміни амплітуди, періоду коливаний, тривалості індукційного періоду.

Автокаталітичні реакції, або — в загальному випадку — реакції з нелінійними стадіями, намагаються дестабілізувати систему. Зрозуміло, що одна окрема реакція не може породити нестійкості, оскільки в ній завжди встановлюється рівновага. Однак такі процеси можуть входити в сукупність реакцій, які проходять у системі. В електроактивній воді змінюються значення окисно-відновних потенціалів окремих йонів — потенціали одних окисно-відновних систем зростають, інших — зменшуються, порівняно з їх потенціалами в звичайних розчинах. Це збільшує кількість точок

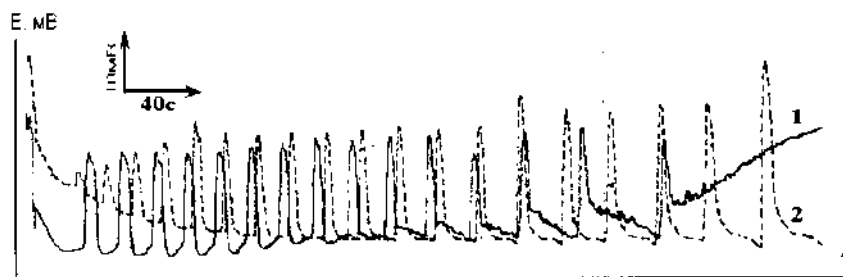


Рис. 3. Залежність потенціалу точкового платинового електроду відносно хлорсрібного електроду від часу при окисненні малонової кислоти броматом калію та пероксидом водню при 298.3 К в аноліті.

біфуркації і позначається на амплітуді та періоді автоколивної реакції. Особливо це помітно, якщо проводити таку реакцію при слабкому перемішуванні.

Експерименти по дослідженню мутаротації *D*-глюкози з використанням кругового поляриметра СМ-3 (точність 0.02°) показали, що цей процес проходить (в межах похибки досліду) практично з однаковою швидкістю як в аноліті, так і в підкисленій до рН 2.3 дистильованій воді. Так само не виявлено суттєвої різниці в швидкості гідролізу сахарози в середовищі аноліту та в підкисленій до відповідної величини рН дистильованій воді. В цьому полягає відмінність між омагніченою та електроактивованою водою. В омагніченій воді швидкість окисно-відновних реакцій зростає, а швидкість реакцій гідролізу зменшується внаслідок тимчасової стабілізації молекул води під впливом магнітного поля [5].

Як в аноліті, так і в католіті температура кипіння ЕАВ виявилася на 0.4° нижчою, ніж температура кипіння дистильованої води. Це може бути свідченням певних змін в енергії водневих зв'язків між молекулами такої води, порівняно із звичайною водою.

Для дослідження структури води широко застосовують інфрачервону спектроскопію. Однак розмитість коливних смуг рідкої води та сильне поглинання на всій ділянці основних коливань заважає одержанню більшості спектральних характеристик. Тому для послаблення поглинання води на ділянці валентних коливань можна використати розчин води низької концентрації в деякому розчиннику з відносно слабкими водневими зв'язками. При достатньо малих концентраціях води її молекули можуть знаходитися в мономерному стані і бути пов'язані лише з молекулами розчинника. ІЧ-спектри вимірювали на спектрофотометрі ИКС-29 з точністю визначення смуги $\pm 3 \text{ см}^{-1}$. На рис. 4 показаний ІЧ-спектр 0.1 М розчину води в ацетонітрилі, де пунктиром зображені найсуттєвіші зміни в смугах поглинання електроактивованої води (католіту).

Зміни деяких смуг поглинання ЕАВ відносно звичайної води (інтенсивність та зміщення) на цьому спектрі до певної міри нагадують зміни у спектрі поглинання води після магнітної обробки [5]. Смуга поглинання 3540 см^{-1} зумовлена валентними асиметричними коливаннями молекул води, пов'язаними водневими зв'язками. Її зсув ($\sim 25 \text{ см}^{-1}$) в низькочастотну ділянку спектру після дії магнітного поля на воду є прямим свідченням зменшення енергії водневих зв'язків між

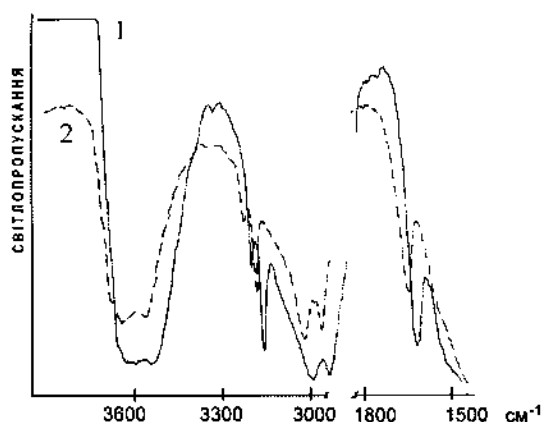


Рис. 4. ІЧ-спектри 0.1 М розчину дистильованої води в ацетонітрилі.

молекулами води. Ще більший зсув у низькочастотну ділянку спектру — на 55 см^{-1} — спостерігається для смуги поглинання 3595 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням мономерних молекул води, які пов'язані лише з розчинником.

Значний інтерес представляє смуга деформаційних коливань в інтервалі $1600\text{—}1700 \text{ см}^{-1}$. Ця смуга слабо залежить від різних впливів (температура, присутність розчинених речовин), однак така залежність все-таки існує. Наприклад, при переході від вільної молекули води до льоду частота деформаційних коливань змінюється від 1595 до 1650 см^{-1} ; в розчині, який містить Ve^{2+} , ця частота змінюється на 6, а в розчині з Fe^{3+} — на 7 см^{-1} [6]. У даних умовах чітко спостерігається зміщення смуги деформаційних коливань на 35 см^{-1} в сторону нижчих частот, що також є підтвердженням послаблення енергії водневих зв'язків між молекулами води. Аналогічна картина спостерігається і в спектрі аноліту. Таким чином, електроактивація води приводить до зменшення енергії водневих зв'язків між молекулами води, що істотно впливає на її фізико-хімічні властивості.

При подачі напруги електродний блок насичується електронами, які сприяють рекомбінації рівноважних клатратних утворень, і після досягнення потенціалу, достатнього для утворення вільних радикалів, механізм процесу стає ланцюгово-радикальним, а водні системи насичуються йонно-радикальними елементами, наприклад OH^- , H^+ , O^\bullet , OH^\bullet , $\text{H}_2\text{O}^\bullet$, $\text{H}_3\text{O}^\bullet$, H_3O^+ , H_3O^- тощо. На відміну від йонів час існування наведених радикалів дуже мізерний, що не узгоджується з тривалістю релаксації електроактивованого розчину. Пояснити це можна на підставі енергоінформаційних взаємодій. За такою гіпотезою вода

уподібнюється до ієрархічно упорядкованого рідкого кристалу. Зміна положення одного структурного елементу в цьому кристалі під дією будь-якого фактора або зміна орієнтації елементів під впливом розчинених речовин забезпечує високу чутливість інформаційної системи води. Якщо ступінь збурення структурних елементів є недостатнім для перебудови всієї структури води в даному об'ємі, то після припинення збурення система через 30—40 хв повертається у вихідне положення. Якщо ж перекодування, тобто перехід до іншого взаємного розміщення структурних елементів води, виявиться енергетично вигідним, то в такому стані відбивається кодуюча дія речовини, яка викликала цю перебудову. Такою моделлю автор роботи [7] пояснює “пам'ять води” та її інформаційні властивості. При розчиненні речовини у воді відбувається оточення молекули речовини цілком певними гранями структурних елементів води, які, згідно з виявленою властивістю самокодування інформаційної системи води, вибудовують решту структурних елементів води в строго певному порядку, що відбиває властивості розчиненої речовини. Таке потенціювання дозволяє підлаштовувати під збурення нові відповідні структури води і збагачує тим самим потенційований розчин.

З іншого боку, зменшенням енергії водневих зв'язків в ЕАВ можна пояснити ряд ефектів, які спостерігаються в деяких процесах при використанні такої води.

Важливими функціональними властивостями препаратів, що містять білок, є їх водоутримуюча та водопоглинаюча здатність, на яку впливають величина рН системи, вид і склад білку, ступінь нативності, присутність і концентрація солей. Виявилось, що при використанні лужної фракції ЕАВ практично всі функціонально-технологічні характеристики цих препаратів є вищими, ніж при використанні звичайної питної води [8]. Зменшення енергії водневих зв'язків між молекулами води призводить до підвищення енергії гідратації молекул та йонів у розчині. З підвищенням звичайної температури інтегральна теплота розчинення солей у воді в широкій області концентрацій стає екзотермічнішою [9]. Це пояснюється тим, що нагрівання зменшує енергію,

яку треба затратити, щоб витягти молекулу води з її структури і перевести її в координаційну сферу йону.

Це в свою чергу також позначається і на значеннях окисно-відновних потенціалів окремих систем та збільшенні швидкості хімічних реакцій.

РЕЗЮМЕ. Приведены результаты экспериментальных исследований электроактивированной воды (ЭАВ) — анолита и католита. Показано, что физико-химические свойства ЭАВ существенно отличаются от аналогичных свойств обычной воды. Уменьшается рН анолита и увеличивается его значение для католита, изменяются потенциалы окислительно-восстановительных систем. В среде ЭАВ возрастает скорость химических реакций. Проведено исследование ЭАВ методом инфракрасной спектроскопии.

SUMMARY. The article shows the results of experimental investigations of electroactivated water (EAW) — anode solution and catholyte. It was shown that physical and chemical properties of EAW substantially differ from similar ones of conventional water. pH of anode solution decreases and its value for catholyte increases, the potentials of oxidation-reduction systems change. In the medium of EAW the reactions rates accelerate. The EAW study by means of infra-red spectroscopy has been carried out.

1. Романенко Н.Г. Автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.19.03. -Херсон. гос. техн. ун-т, 2002.
2. Богатырев А.Е., Шуиунова Л.И., Цыганов Г.М. Активирование веществ и его технологическое применение. -М.: Электроника, 1984.
3. Яцимирский К.Б. Кинетические методы анализа. -М.: Химия, 1967.
4. Баран Б.А., Березюк О.Я., Хрящевський В.М. // Вісн. Хмельницьк. націон. ун-ту. -20005. -2, ч. 1. -№ 5. -С. 94—97.
5. Баран Б.А. Дис. ... докт. хім. наук: 21.06.01. - Хмельницький, 2006.
6. Зацепина Т.Н. Физические свойства и структура воды. -М.: Изд-во МГУ, 1998.
7. Зенин С.В. // Журн. физ. химии. -1994. -68. -С. 500—503.
8. Борисенко А.А., Шаманаева Е.А., Шапилов А.М., Брацихин А.А. // Сб. науч. тр. Северо-Кавказского гос. техн. ун-та. Сер. Продовольствие. -Ставрополь, 2002.
9. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. -Л.: Химия, 1976. -С. 166—178.