

УДК 544.032

НЕОБЫЧНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ БЕСКОНТАКТНО АКТИВИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

Некрасова Л.П.

ФГБУ «НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина» Министерства здравоохранения Российской Федерации, Москва, e-mail: laranekrasova@gmail.com

Исследованы водные растворы неорганических соединений бесконтактно активированные в бездиафрагменном электролизере. Активация в большинстве случаев сопровождается уменьшением окислительно-восстановительного потенциала растворов. Показано, что релаксация бесконтактно активированных растворов начинается спустя 30–40 минут по завершении активации и протекает в колебательном режиме. Растворы бихромата калия при активации приобретают отрицательный окислительно-восстановительный потенциал, спектр поглощения растворов при этом не изменяется. Для растворов перманганата калия наблюдается противоположный эффект. Изменения окислительно-восстановительного потенциала невелики, однако изменение спектра поглощения раствора свидетельствует об образовании продукта, не имеющем аналогов при химическом восстановлении KMnO_4 .

Ключевые слова: бесконтактная электрохимическая активация, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), антиоксидантная активность

UNUSUAL PROPERTIES OF SOME-CONTACT ACTIVATED SOLUTIONS

Nekrasova L.P.

Federal State Organisation «A.N. Sysin Scientific Research Institute of Human Ecology and Environmental Healths», Ministry of Health of the Russian Federation, Moscow, e-mail: laranekrasova@gmail.com

Non-contact activated water solutions of inorganic connections have been investigated. Activating is in most cases accompanied by the reduction of the oxidation–reduction potential of the solutions. It is noted that the relaxation of the non-contact activated solutions begins after 30–40 minutes upon completion of activating and flows in the swaying mode. Solutions of potassium dichromate acquire a negative oxidation–reduction potential during activating, the absorption spectra of the solutions do not change here. For solutions of permanganate of potassium there is an opposite effect. The changes of the oxidation–reduction potential are small, however the change of the absorption spectra of the solution testifies to the formation of a product that has no analogues within the chemical renewal of KMnO_4 .

Keywords: non-contact electrochemical activation, oxidation–reduction potential, relaxation in activated solutions, absorption spectra

Возможность бесконтактной активации жидкостей была предсказана И.Л. Герловиным, на основе теории фундаментального поля [2]. Анализируя механизм контактной электрохимической активации, он пришел к выводу, что существует возможность бесконтактной активации, когда электроды изолированы от активируемой жидкости слоем диэлектрика. Первые экспериментальные исследования по бесконтактной активации растворов в мембранном электролизере были выполнены В.М. Бахиром [1, 6] и В.Г. Широносковым [7] в электролизере без диафрагмы. Феномен бесконтактной электрохимической активации В.Г. Широносков объясняет возникновением вблизи анода и катода устойчивых высокоэнергетических резонансных систем из осциллирующих диполей [7].

Число публикаций по бесконтактной активации невелико. Одной из причин этого является, вероятно, малое время жизни бесконтактно активированных жидкостей. Если для электрохимически активированных растворов это время составляет от 1 су-

ток до нескольких дней или даже месяцев, в зависимости от химического состава, то для бесконтактно активированных жидкостей спустя 2 часа наблюдается четкая тенденция к релаксации [6].

Целью работы было изучение свойств бесконтактно активированной воды и разбавленных водных растворов неорганических соединений.

Материалы и методы исследования

В качестве бездиафрагменного электролизера был использован активатор электрический модель «Здрава – 3.3» (изготовитель ОАО «Дальприбор», разработчик ЗАО НИЦ «Икар», Ижевск). Активатор представляет собой емкость в виде полого цилиндра вместимостью 3000 мл. Катодом служит внутренняя поверхность корпуса активатора, анод выполнен в виде стержня и расположен вертикально в центре емкости для активации. Бесконтактную активацию проводили в пищевых одноразовых стаканах из полипропилена, вместимостью 100 мл с толщиной стенки не более 0,3 мм. стакан помещали в специальный держатель (входит в комплект активатора). Держатель вместе со стаканом погружали в водопроводную воду, очищенную бытовым фильтром «Гейзер». Объем воды в активаторе составлял 3000 мл, объем акти-

вируемого раствора в стакане – 50 мл. Бесконтактной электрохимической активации были подвергнуты дистиллированная вода, вода из природных источников, водопроводная вода, очищенная бытовым фильтром «Гейзер», а также растворы сильных окислителей – перманганата калия и бихромата калия, раствор серной кислоты, восстановителя сульфита натрия и растворы, содержащие смесь ионов железа разной степени окисления – раствор железозамещенных квасцов и соли Мора, и раствор ферри- и ферроцианида калия.

Для получения удовлетворительной воспроизводимости результатов была подобрана следующая схема эксперимента. Объем воды, используемый в качестве среды для бесконтактной активации предварительно контактно активировали не менее 6 часов. Использование одной и той же воды в течение нескольких дней позволяло получать относительно стабильные результаты.

pH и ОВП измеряли с помощью pH-метров иономеров «Экотест-2000» и «Экотест-120» (НПП «Эконикс», Москва). Для измерения pH использовали ионселективный стеклянный электрод с твердым контактом «ЭКОМ-pH» (НПП «Эконикс», Москва).

Окислительно-восстановительный потенциал измеряли при помощи высокотемпературных электродов платиновый электрод ЭПВ-1ср., (РУП «Гомельский завод измерительных приборов», Беларусь). В качестве электрода сравнения использовали хлор-серебряный электрод ЭВЛ-1М3.1 (РУП «Гомельский завод измерительных приборов», Беларусь).

Для калибровки приборов использовали стандартные буферные растворы фирмы HANNA со стандартными значениями pH 4,01; 7,01; 10,01 и стандартные растворы для окредметрии со значением ОВП 240 и 480 мВ. Воспроизводимость значений ОВП была не хуже ± 15 мВ, pH – $\pm 0,02$ ед.

Спектры поглощения растворов измеряли на спектрофлуориметре SM 2203 (ЗАО «Солар», Беларусь).

Реактивы бихромат калия (х.ч.), железозамещенные квасцы (ч.д.а.), соль Мора (ч.д.а.), желтая кровяная соль (х.ч.), красная кровяная соль (х.ч.), хлорид калия (х.ч.) использовали без предварительной очистки. Растворы готовили на дистиллированной воде.

Результаты исследования и их обсуждение

Исследования электрохимически активированных растворов выявило, что окислительно-восстановительный потенциал испытывает в результате активации значительные изменения [1, 6, 7]. Вода из катодного пространства (катодит) имеет отрицательные значения окислительно-восстановительного потенциала. Именно этот показатель был подвергнут В.М. Бахиrom с соавторами тщательному анализу. Был сделан вывод, что отрицательный ОВП активированных жидкостей свидетельствует об антиоксидантной активности этих растворов и способствует защите организма от неблагоприятных факторов окружающей среды [6, 8]. Между низкими значениями окислительно-восстановительного потенциала и электронодонорными свойствами

растворов был поставлен знак равенства. В дальнейшем представления об электронодонорных свойствах катодита стали общепризнанными. Гипотеза о том, что низкие значения ОВП электрохимически активированной воды определяют ее высокую антиоксидантную активность стимулирует создание растворов с отрицательными ОВП в качестве антиоксидантов.

В таблице представлены результаты измерений, отражающие особенности бесконтактной электрохимической активации изученных соединений. Предельные значения ОВП дистиллированной, бутилированной и природной воды при активации составляло примерно $-200... -230$ мВ и не зависело от общей минерализации воды. Релаксация воды протекала в колебательном режиме. Характер колебаний подобен наблюдаемому для контактно активированных в бездиафрагменном электролизере различных типов вод [3]. Удивительным оказалось то, что активированный раствор сильного окислителя бихромата калия приобретает отрицательное значение окислительно-восстановительного потенциала, т.е., следуя логике авторов, связывающих отрицательный окислительно-восстановительный потенциал электрохимически активированного раствора с его антиоксидантными свойствами, формально такой раствор должен быть сильным восстановителем. Для разрешения парадокса отрицательного ОВП окислителя была проведена реакция между активированным бихроматом калия и сульфитом натрия в сернокислой среде. В качестве контроля была использована реакция исходного бихромата калия с тем же сульфитом натрия. Оказалось, что взаимодействие активированного раствора бихромата калия с сульфитом натрия протекает так же, как и в случае использования необработанного раствора. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что резкое уменьшение окислительно-восстановительного потенциала активированных растворов отражает не изменение их окислительно-восстановительных свойств, а является следствием изменения кинетики электродных процессов [9].

При электрохимической активации наряду с активацией происходят также электрохимические превращения. Среди продуктов электрохимических реакций могут быть восстановители, ответственные за отрицательный ОВП воды. Существует мнение, что причиной отрицательных значений окислительно-восстановительного потенциала катодита является молекулярный водород [4].

Изменение электрохимических параметров растворов при активации

Раствор	С, моль/л	Исходный		Активированный		ΔОВП, мВ
		рН	ОВП, мВ	рН	ОВП, мВ	
Дистиллированная вода	55,56	5,056	386	5,125	-230	616
Бутилированная вода «Vittel»	55,56	7,94	285	7,89	-273	558
Серная кислота	0,1	1,236	558	1,112	87	471
Бихромат калия	$7,4 \cdot 10^{-2}$	4,127	465	4,130	-230	695
Бихромат калия	$7,4 \cdot 10^{-3}$	4,412	441	4,458	-260	701
Бихромат калия	$7,4 \cdot 10^{-4}$	4,978	386	5,012	-300	686
Бихромат калия в 0,001 М HClO ₄	$2,0 \cdot 10^{-4}$	2,510	645	2,517	-257	902
Перманганат калия	$2,0 \cdot 10^{-3}$	5,517	788	5,599	725	63
Перманганат калия	$2,0 \cdot 10^{-4}$	5,421	765	6,306	705	60
Перманганат калия в 0,001 М NaOH	$2,0 \cdot 10^{-4}$	10,822	359	10,460	361	2
Сульфит натрия	0,13	9,885	68	9,164	-701	769
Соль Мора + железоаммачные квасцы в 0,05М H ₂ SO ₄	0,022 0,017	1,482	445	1,476	183	262
K ₄ [Fe(CN) ₆] + K ₃ [Fe(CN) ₆] в фосфатном буфере (рН = 6,86)	0,005 0,005	6,89	245	6,80	250	-5

В условиях бесконтактной активации влияние водорода на потенциал индикаторного электрода можно не учитывать, тем не менее на платиновом электроде устанавливается отрицательный потенциал. Следовательно, кроме газообразного водорода существуют другие причины снижения окислительно-восстановительного потенциала воды.

Из таблицы видно, что активация растворов бихромата калия разной концентрации приводит к примерно одинаковому сдвигу ОВП, равному 685–700 мВ. В течение 30–40 минут активированный раствор бихромата калия сохраняет достигнутое при активации значение ОВП, а затем начинает-

ся процесс релаксации, который протекает в колебательном режиме и характеризуется резкими перепадами значений ОВП (рис. 1).

В отличие от бихромата калия, перманганат калия незначительно изменяет ОВП при активации. Сдвиг ОВП составляет примерно 60 мВ в дистиллированной воде. В 0,001 М растворе гидрата окиси натрия изменения ОВП перманганата калия не происходит. Эти результаты не согласуются с данными работы, в которой приведены значения ОВП для бесконтактно активированного 0,006% KMnO₄ – приблизительно – 600 мВ. Описания схемы активации и рН раствора в работе не приводится.

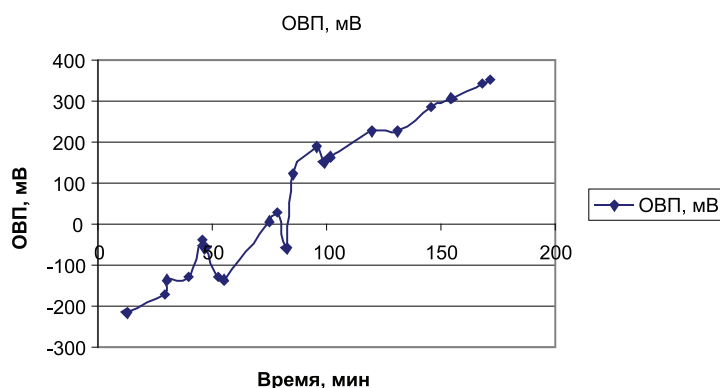


Рис. 1. Изменение окислительно-восстановительного потенциала бесконтактно активированного раствора бихромата калия во времени. Концентрация K₂Cr₂O₇ равна $2,76 \cdot 10^{-4}$ М

Активация растворов, содержащих в равных концентрациях ферро- и феррицианид калия не приводит к изменениям окислительно-восстановительного потенциала растворов, в то время как сер-

ноокислый раствор, содержащий ионы двух- и трехвалентного железа уменьшает потенциал на 260 мВ.

При бесконтактной активации отсутствует физический контакт жидкости с ма-

териалом электродом, поэтому можно было бы предположить, что интенсивность химических превращений в этом случае по сравнению с контактной активацией будет мала. Если допустить, что причиной низкого окислительно-восстановительного потенциала являются восстановительные свойства раствора, обусловленные образованием и стабилизацией гидратированного электрона, то в ходе бесконтактной активации растворов сильных окислителей следует ожидать их восстановления. Известно [5], что такие сильные окислители, как перманганат-, хромат- и бихромат-ионы имеют скорости реакций с гидратированным электроном, превышающие константу скорости диффузии и активно восстанавливаются гидратированным электроном. Из данных, представленных в таблице видно, что в отличие от бихромата калия ОВП, которого претерпевает большой сдвиг, в случае перманганата калия эти изменения в 10 раз меньше, а в случае слабо-щелочного раствора изменений окислительно-восстановительного потенциала не происходит.

С тем, чтобы выявить возможное восстановление раствора KMnO_4 при активации были измерены спектры поглощения растворов до и после активации и исследована реакция восстановления раствора перманганата калия раствором сульфита натрия.

Для проведения бесконтактной электрохимической активации был приготовлен раствор перманганата калия в $0,001 \text{ M NaOH}$ (250 мл) с концентрацией $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Активацию проводили в одноразовых стаканчиках, вместимостью 100 мл, закрытых пищевой фольгой. В каждый стаканчик помещали 50 мл раствора. На рис. 2 представлены спектры поглощения исходного раствора (1) и подвергнутого активации в течение 2,5 часов при включенном активаторе (2). Из рисунка видно отчетливое увеличение оптической плотности в коротковолновой области спектра, и незначительное уменьшение поглощения в полосе перманганат-иона. Следующую порцию раствора перманганата калия поместили в отключенный электрохимический активатор, содержащий активированную воду на 20 часов. Исходный малиновый раствор перманганата калия стал красным.

D, бел

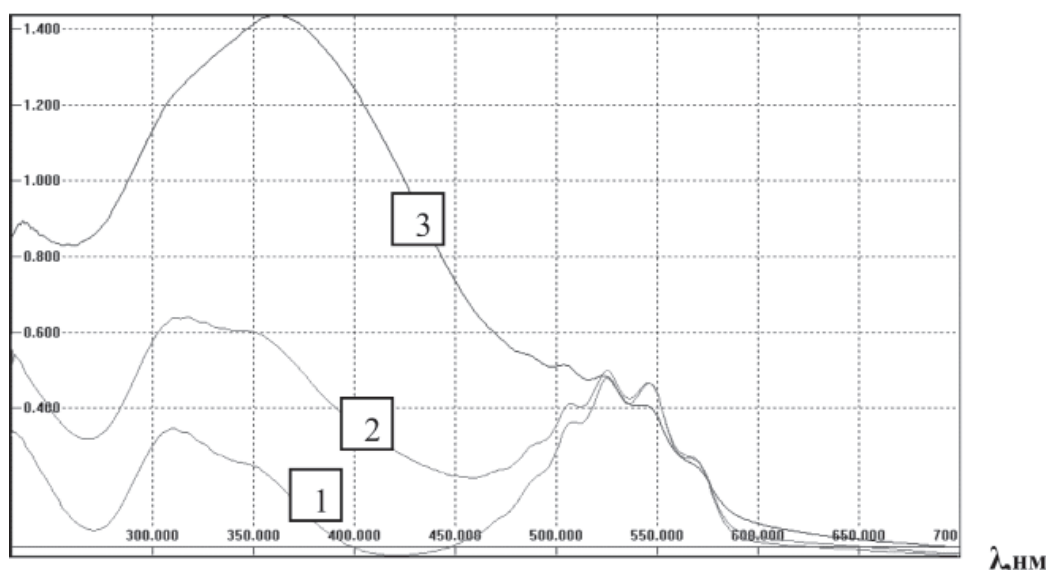


Рис. 2. Изменения спектра поглощения щелочного раствора ($0,001 \text{ M NaOH}$) перманганата калия ($C = 0,0002 \text{ M}$) при бесконтактной электрохимической активации:

1 – исходный раствор; 2 – активированный в течение 2,5 часов при включенном активаторе; 3 – активированный в течение 20 часов при выключенном активаторе

В случае длительной активации в отсутствие тока происходят разительные изменения спектра поглощения раствора перманганата калия. Уменьшение оптической плотности в области полосы поглощения не слишком велики, однако в области

300–400 нм наблюдается рост оптической плотности почти в 3 раза. Наблюдаемые изменения спектров поглощения не имеют аналогов при химическом восстановлении KMnO_4 . При добавлении к раствору перманганата калия таких восстановителей,

как сульфит натрия, щавелевая кислота, перекись водорода происходит его восстановление до двуокиси марганца, раствор окрашивается в бурый цвет. При этом в спектрах поглощения можно наблюдается бесструктурное поглощение с широким максимумом около 300 нм монотонно спадающее в области 350–700 нм. Исследование природы полосы поглощения в бесконтактно активированном растворе перманганата калия требует дополнительных исследований.

Активацию раствора бихромата калия проводили так же, как и перманганата калия. При этом изменений спектра поглощения не наблюдалось.

Закключение

Бесконтактная химическая активация растворов приводит к значительным изменениям их свойств, которые выражаются либо в изменении ОВП растворов, которое носит обратимый характер, либо приводит к необратимым химическим превращениям. В этом случае резких изменений ОВП не происходит.

Активация бихромата калия приводит к резким изменениям ОВП, достигающим 700–900 мВ. Спектр поглощения активированного раствора не отличается от спектра исходного раствора. Релаксация активированного раствора начинается спустя 0,5–1 ч, в течение последующих 2 ч наблюдаются выраженные периодические колебания значений ОВП, в течение суток

раствор релаксирует к значениям ОВП, близким к исходному.

Активация перманганата калия в слабощелочном растворе протекает без изменения ОВП. Спектр поглощения претерпевает резкие изменения и отражает образование неизвестного продукта превращения перманганата калия.

Отрицательные значения ОВП активированных растворов не характеризуют их окислительно-восстановительные свойства.

Список литературы

1. Бахир В.М. Электрохимическая активация // в 2 ч., ч.1. ВНИИИМТ. – М.: Книга, 1992. – 401 с.
2. Герловин И.Л. Основы единой теории всех взаимодействий в веществе. – Л.: Энергоатомиздат, 1990. – 432 с.
3. Некрасова Л.П. Физико-химические свойства воды, активированной в электролизере бездиафрагменного типа // Сознание и физическая реальность. – 2012. – № 8. – С. 7–14.
4. Петрушанко И.Ю., Лобышев В.И. Физико-химические свойства водных растворов, полученных в мембранном электролизере // Биофизика. – 2004. – Т. 49. – Вып. 1. – С. 22–31.
5. Пикаев А.К. Современная радиационная химия // Радиолит газы и жидкостей. – М.: Наука, 1986. – 440 с.
6. Прилуцкий В.И., Бахир В.М. Электрохимически активированная вода: аномальные свойства, механизм биологического действия. – М.: ВНИИИМТ АО НПО «Экран», 1997. – 228 с.
7. Широносков В.Г. Резонанс в физике, химии и биологии. – Ижевск. Издательский дом «Удмуртский университет», 2000/01. – 92 с.
8. Широносков В.Г., Минаков В.В., Широносков О.В. и др. // Экология и промышленность России. – 2008. Март. – С. 4–7.
9. Шульц М.М., Писаревский А.М., Полозова И.П. Окислительный потенциал. Теория и практика. – Л.: Химия, 1984. – 160 с.