

Исследование инфракрасных спектров размороженной воды при комнатной температуре

А. В. Хахалин^a, В. Т. Шалабаева^b, Я. Н. Ширшов

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра молекулярной физики. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

E-mail: ^aavkhakhalin@mail.ru, ^bshvictoria@mail.ru

Статья поступила 24.10.2011, подписана в печать 10.01.2012

Экспериментально показано, что ИК-спектры размороженной дистиллированной воды отличаются по интенсивности от ИК-спектров дистиллированной воды, не подвергавшейся заморозке, в области частот 1640 и 2130 см^{-1} . Этот факт объясняется длительной релаксацией наборов образуемых молекулами воды структур в размороженной воде к равновесному состоянию. Сделано предположение о том, что в области полосы 2130 см^{-1} наблюдается большее влияние релаксации растворенных газов в воде на значение интенсивности пропускания ИК-излучения, чем в области полосы 1640 см^{-1} .

Ключевые слова: размороженная вода, ИК-спектроскопия, дистиллированная вода.

УДК: 535.337. PACS: 33.20.Ea, 78.30.C-.

Введение

Ухудшающаяся экологическая обстановка на нашей планете приводит к возрастающему с каждым годом загрязнению природных источников воды. В связи с этим возникла острая необходимость в изучении новых способов получения чистой питьевой воды. В последнее время ведется активное обсуждение феномена размороженной воды. Вода, полученная сразу после таяния льда, всегда рекомендовалась к употреблению. Применение размороженной воды оказывает более благоприятное влияние по сравнению с обычной водой на рост растений, здоровье и плодовитость животных и т. д. [1–3]. Тем не менее остается невыясненным, как данный эффект может проявляться на молекулярном уровне, если неравновесным структурам в воде свойственно распадаться за пикосекундное время [4].

Сравнение концентрации органических, неорганических примесей и частиц дисперсной фазы, тяжелых изотопов, перекиси водорода, растворенных газов в размороженной и обычной воде выявило различие, имеющее постоянный и временной характер [5].

Целью настоящей работы было выявление изменения оптических свойств размороженной воды относительно воды, не подвергавшейся заморозке. Для решения поставленной задачи был проведен прямой эксперимент — сравнение ИК-спектров размороженной воды с полученными при комнатной температуре эталонными спектрами. Метод ИК-спектроскопии дает возможность получить сведения об относительных положениях молекул в течение очень коротких промежутков времени, а также оценить характер связи между ними, что является принципиально важным при исследовании водных систем.

Молекулы воды могут совершать колебания в широком диапазоне частот, однако они имеют несколько основных колебательных мод [6], лежащих в ИК-области. Нас будет интересовать изменение интенсивности линий на частотах $1640 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ (деформационные

колебания воды) и $2130 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ (комбинация деформационных и либрационных колебаний) [7].

1. Экспериментальная часть

Схема экспериментальной установки для получения размороженной воды представлена на рис. 1.

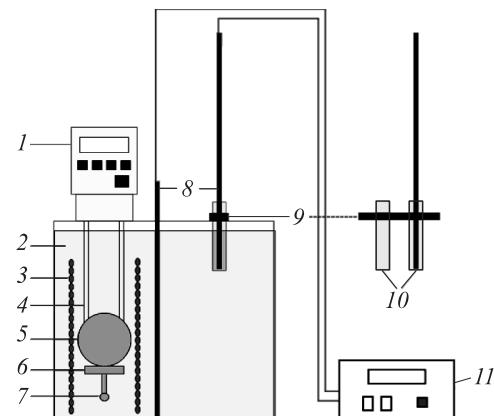


Рис. 1. Схема термостата: 1 — модуль управления термостатом; 2 — теплоноситель; 3 — теплообменник; 4 — датчик температуры; 5 — нагреватель; 6 — циркуляционный насос; 7 — размешивающая крыльчатка; 8 — термометры сопротивления платиновые вибропрочечные эталонные «ПТСВ-5-3 Элемер» (диапазон применения $50 \div 250^\circ\text{C}$, доверительная погрешность не более 0.03°C при диапазоне температур $-50 \div 0$ и 0.02°C при диапазоне температур $0 \div 30^\circ\text{C}$); 9 — крышка с отверстиями для размещения кювет; 10 — кюветы; 11 — многоканальный прецизионный измеритель/регулятор температуры «МИТ 8.03» фирмы «ИзТех»

Дистиллированная вода для каждого эксперимента получалась с помощью дистиллятора «ДЭ-4». Она разливалась в три кюветы (№ 1, 2 и 3) по 20 мл. В качестве кювет использовались преформы для изготовления пластиковых бутылок. Каждая из них имела свой

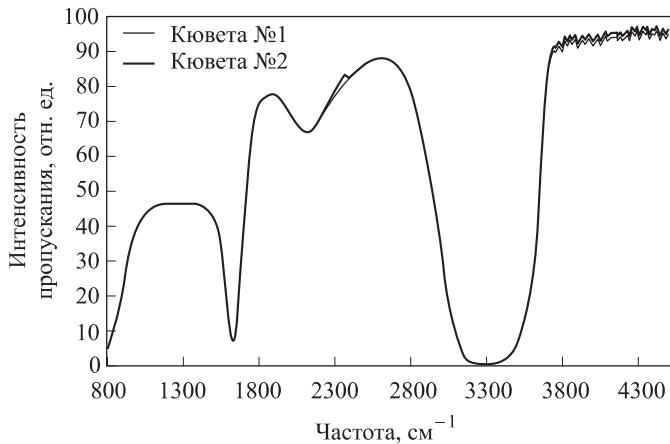


Рис. 2. ИК-спектры дистиллированной воды, хранящейся в разных кюветах

уникальный номер, что позволяло различать кюветы друг от друга, проводя в них однотипные эксперименты. По данным калибровочных экспериментов, химический состав материала каждой кюветы (полиэтилентерафталат) не влиял на ИК-спектры хранящейся в них дистиллированной воды (рис. 2).

В кювете № 1 вода хранилась в ходе эксперимента при комнатной температуре (среднее значение комнатной температуры $27.8 \pm 2.3^\circ\text{C}$).

Кювета № 2 с дистиллированной водой помещалась в термостат жидкостный низкотемпературный «KRYO-VT-01» (термостат). В термостате кювета охлаждалась до температуры -20°C за 2.5 ч. Температура в термостате контролировалась платиновым вибропрочным эталонным термометром сопротивления «ПТСВ-5-3 Элемер» (платиновый термометр). По полученным данным можно судить, что температура теплоносителя термостата не опускалась ниже $-19.78 \pm 0.03^\circ\text{C}$. В качестве теплоносителя использовалась смесь дистиллированной воды и глицерина в объемном соотношении 1:1. Такое соотношение составляющих раствора позволило обеспечить достаточно малую вязкость теплоносителя при низких температурах (-25°C) и обеспечить перемешивание жидкости в объеме термостатируемой ванны. Объем ванной составлял 16 л, при этом часть теплоносителя находилась в контуре термостатирования внешнего объекта.

Для контроля температуры в кювете № 2 использовалась кювета № 3 с дистиллированной водой и помещенным в нее еще одним платиновым термометром. Кюветы № 2 и 3 располагались на одном расстоянии от размешивающей крыльчатки термостата, что обеспечивало одинаковые условия их термостатирования. После полного превращения воды в кюветах № 2 и 3 в лед термостат устанавливался на нагрев до текущего значения комнатной температуры (время нагревания термостата до заданного значения составляло 1.5 ч).

Критериями полного замерзания образцов дистиллированной воды являлись следующие визуально регистрируемые признаки: 1) изменение оптической проницаемости образца; 2) отсутствие изменения угла между поверхностью жидкости и вертикальной осью кюветы при ее повороте относительно горизонтальной оси на произвольный угол.

Измерение спектров дистиллированной воды (находящейся в кювете № 1), не подвергавшейся заморозке, и полученной размороженной воды (находящейся в кювете № 2) происходило с помощью ИК-Фурье спектрометра «Midac M4000» (спектрометр) (рис. 3). Для каждого образца воды из кювет № 1 и 2 в рамках одного эксперимента производилось последовательно 10 измерений его ИК-спектра. С момента вскрытия крышки каждой кюветы до завершения последнего измерения проходило 30 мин.

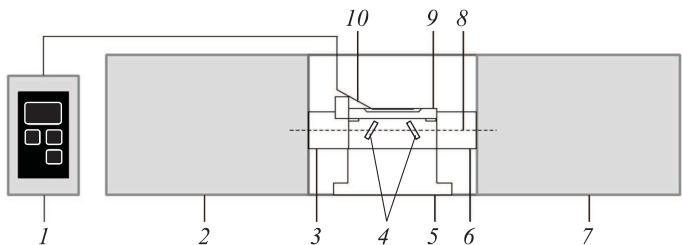


Рис. 3. ИК-Фурье спектрометр «Midac M4000». Условные обозначения: 1 — блок управления температурой нагреваемой ячейки; 2 — система генерирования излучения; 3 — левый защитный кожух; 4 — зеркала; 5 — основание; 6 — правый защитный кожух; 7 — система детектирования сигнала; 8 — оптическая ось прибора; 9 — термостатируемая ячейка; 10 — контактный термометр

Спектр фона снимался в каждом нечетном измерении с периодичностью, не превышающей 7 мин, при следующих параметрах: общее число сканирований в рамках одного измерения (сканов) — 80; спектральный диапазон от 800 до 4500 cm^{-1} . Измерения ИК-спектров образцов проводились при 30 сканах в спектральном диапазоне от 800 до 4500 cm^{-1} . Во всех измерениях разрешение спектрометра было равно 4.

2. Результаты

Результаты эксперимента были получены из пятнадцати серий измерений ИК-спектров размороженной дистиллированной воды и дистиллированной воды, не подвергавшейся заморозке, при комнатной температуре.

Анализ полученных ИК-спектров проводился в области полосы 1640 cm^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям воды, и вблизи полосы 2130 cm^{-1} , соответствующей комбинации деформационных и либрационных колебаний воды. Для определения на каждой полосе частоты с минимальной интенсивностью на спектре пропускания, части кривых в диапазоне частот соответственно от 1573.6 до 1697.0 cm^{-1} и от 1967.0 до 2260.1 cm^{-1} аппроксимировались полиномиальными линиями вида

$$y = a_1x^1 + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4x^4 + a_5x^5 + a_6x^6.$$

Данное уравнение позволяет построить сглаженную кривую и определить соответствующий каждой полосе на спектре пропускания минимум, а также ему соответствующую частоту. Коэффициенты a_n , $n = 1, 2, \dots, 6$, найдены с точностью до десятого знака после запятой с помощью надстройки «Пакет анализа» программы «MS Excel».

Это позволило достичнуть величины достоверности аппроксимации R^2 , близкой к единице (0.998). Величина R^2 рассчитывается по следующей формуле:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - \bar{y}_i)^2}{\sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n}},$$

где y_i — экспериментальное значение интенсивности пропускания спектра дистиллированной воды; \bar{y}_i — ордината точки построенной линии полиномиальной кривой; n — количество точек графика.

3. Обсуждение результатов

На основе полученных спектров дистиллированной воды были рассчитаны значения минимумов интенсивности пропускания ИК-излучения, частоты, соответствующие данным минимумам (средние значения частот по всем измерениям составили 1637.08 ± 0.24 и $2115.24 \pm 1.22 \text{ см}^{-1}$), а также разница между минимумами интенсивностей пропускания воды, не подвергавшейся заморозке, и размороженной воды в области частот 1640 и 2130 см^{-1} для каждого из 10 измерений по всем проведенным экспериментам.

В таблице приведены средние значения разницы между минимумами интенсивности (Δ) и ее ошибка с доверительным интервалом 0.95 (δ) [8].

Разница между минимумами интенсивности пропускания ИК-спектров дистиллированной воды, не подвергавшейся заморозке, и размороженной воды

Номер измер.	В обл. линии 1640 см^{-1}		В обл. линии 2130 см^{-1}	
	Δ , отн. ед.	δ , отн. ед.	Δ , отн. ед.	δ , отн. ед.
1	0.33	0.11	0.84	0.43
2	0.38	0.12	2.44	1.25
3	0.30	0.10	0.66	0.28
4	0.28	0.16	1.26	1.13
5	0.19	0.08	0.71	0.51
6	0.52	0.24	0.94	0.60
7	0.31	0.12	0.44	0.20
8	0.37	0.14	1.06	0.67
9	0.38	0.13	0.56	0.33
10	0.26	0.13	1.04	0.80

Так как в процессе измерения спектров дистиллированной воды происходит релаксация растворенных в ней газов до равновесного состояния, средние значения интенсивности пропускания приведены для 10 измерений в отдельности. Релаксация до равновесного состояния происходила за время порядка 30 мин.

Из полученных результатов видно, что интенсивности пропускания размороженной воды и воды, не подвергавшейся заморозке, на частотах 1637.08 ± 0.24 и $2115.24 \pm 1.22 \text{ см}^{-1}$ различаются. Этот эффект можно объяснить длительной релаксацией наборов, образуемых молекулами H_2O структур в размороженной воде, к равновесному состоянию [9]. Кроме того, из приведенных данных видно, что эффект размороженной воды не зависит от номера измерения (времени

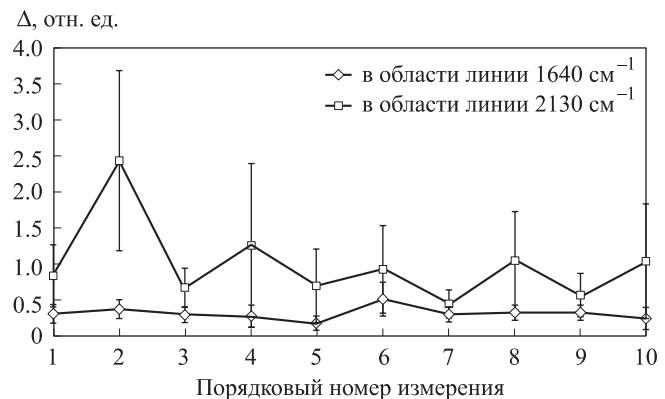


Рис. 4. График зависимости среднего значения разницы Δ между минимумами интенсивности пропускания ИК-спектров дистиллированной воды, не подвергавшейся заморозке, и размороженной воды

релаксации образца до равновесного состояния при текущих внешних условиях) (рис. 4).

Молекулы радикала OH и таких газов, как O_2 , N_2 и H_2 , растворенных в воде, в результате взаимодействия с излучением молекул воды в диапазоне частот от $37\,037$ до 1449 см^{-1} , излучаемом теми же молекулами воды, будут иметь большую вероятность колебательного возбуждения [10]. Линии интересующих нас частот, 1640 и 2130 см^{-1} , лежат в данном диапазоне.

Интенсивность пропускания в области частот 2130 см^{-1} больше интенсивности пропускания в области линии 1640 см^{-1} на $89.04 \pm 0.34\%$. В связи с этим можно предположить, что количество молекул воды, участвующих в деформационных колебаниях в области частоты 1640 см^{-1} , больше по сравнению с количеством молекул воды, совершающих колебания в области частоты 2130 см^{-1} . Поэтому изменение концентрации растворенных газов, таких как O_2 , N_2 и H_2 , приводит к различному изменению областей спектра в областях линий 1640 и 2130 см^{-1} .

Из полученных нами данных видно, что значения Δ и ее ошибка δ в области линии 2130 см^{-1} превосходят значения Δ и δ для линии 1640 см^{-1} (рис. 4). Этот эффект связан с тем, что в области линии 2130 см^{-1} наблюдается большее влияние релаксации растворенных газов в воде на значение интенсивности пропускания ИК-излучения, чем в области линии 1640 см^{-1} .

Заключение

Было проведено исследование эффекта размороженной воды методом ИК-Фурье спектроскопии путем прямого эксперимента — сравнения спектров размороженной дистиллированной воды и дистиллированной воды, хранящейся при комнатной температуре в ходе всего эксперимента. Показано, что в области линий 1640 и 2130 см^{-1} наблюдается различие в интенсивности между данными спектрами. В области частоты 2130 см^{-1} выявлен больший разброс среднего значения разницы интенсивности спектров пропускания невозмущенной и размороженной дистиллированной воды, чем в области линии 1640 см^{-1} . Высказано предположение, что данное явление возникает вследствие большего

влияния колебаний молекул растворенных газов в воде на колебания молекул H_2O в области 2130 cm^{-1} . Длительный характер эффекта, наблюдаемый через 2 ч после заморозки воды, говорит о длительной релаксации структурных процессов, происходящих в дистиллированной воде.

Список литературы

1. Гуман А.К. // Структура и роль воды в живом организме. Л., 1966.
2. Зелепухин В.Д., Зелепухин И.Д. Ключ к живой воде. Алма-Ата, 1987.
3. Родимов Б.Н. // Сельское хозяйство Сибири. 1961. № 7. С. 66.
4. Ashihara S., Huse N., Elsaesser T. // J. Phys. Chem. A. 2007. № 111. P. 743.
5. Лаврик Н.Л. <http://proto-ltd.ru/sciencepage/activity/osobennosti-fiziko-khimicheskikh-svoistv-taloi-vody>.
6. Юхневич Г.В. // Инфракрасная спектроскопия воды. М., 1973. С. 58–116.
7. Draegert D.A., Stone N.W., Curnutte B., Williams D. // J. Opt. Soc. Amer. 1966. **56**. P. 64.
8. Светозаров В.В. Основы статистической обработки результатов измерений: Уч. пособие. М., 1983.
9. Маленков Г.Г. // Журн. структ. химии. 2006. № 47. С. 5.
10. Рассадкин Ю.П. Вода обыкновенная и необыкновенная. М., 2008.

Investigation of infrared spectra of melt water at room temperature

A. V. Khakhalin^a, V. T. Shalabaeva^b, Y. N. Shirshov

*Department of Molecular Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University,
Moscow 119991, Russia.*

E-mail: ^aavkhakhalin@mail.ru, ^bshvictoria@mail.ru.

It was shown experimentally that the infrared spectra of melt and not frozen distilled water differed at frequencies 1640 and 2130 cm^{-1} . This is explained by a long relaxation of water molecules structures to equilibrium state in melt water. It was suggested that near the frequency 2130 cm^{-1} there was a bigger influence of dissolved gases relaxation on the value of transmitted intensity of infrared radiation than near the line 1640 cm^{-1} .

Key words: melt water, infrared spectroscopy, distilled water.

PACS: 33.20.Ea, 78.30.C–.

Received 24 October 2011.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 2(2012).

Сведения об авторах

1. Хахалин Андрей Владимирович — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-40-34; e-mail: avkhakhalin@mail.ru.
2. Шалабаева Виктория Тимуровна — студентка; тел.: (495) 939-40-34; e-mail: shvictoria@mail.ru.
3. Ширшов Ярослав Николаевич — вед. инженер; тел.: (495) 939-40-34; e-mail: yns@bk.ru.