



## Определение состояния электрохимически активированной воды пьезорезонансным датчиком

О.С. Плакатина, В.Ф. Борбат, В.А. Мухин

(Омский государственный университет)

*Показана возможность использования пьезорезонансного датчика для определения состояния воды в разное время после её электрохимической активации при различных условиях. При сравнительной характеристике ряда методов определения состояния электрохимически активированной воды установлены преимущества данного метода*

Развитие пьезоэлектроники создало условия для появления перспективных направлений в технике измерений. В конце 40-х годов прошлого столетия появились датчики на основе массчувствительных пьезорезонаторов, использующих зависимость параметров резонатора от массы вещества, присоединенного поверхностью пьезоэлемента [1]. Это в последующем привело к созданию нового измерительного метода – пьезокварцевого микровзвешивания. Из многих достоинств метода кварцевого микровзвешивания следует назвать низкий предел обнаружения (до 2,5 МГц/мг) и универсальность [2], очень малые объемы анализируемой пробы [3] и экспрессность определения [4]. Авторы работ [3, 4] показали, например, возможность применения кварцевых пьезорезонаторов для определения легколетучих компонентов строительных материалов (формальдегида, фенола, аммиака, ацетона) и алкилацетатов C<sub>2</sub> – C<sub>5</sub> в воздухе. В работе [5] отмечены широкие перспективы использования кварцевых пьезорезонансных датчиков в области аналитической химии и биомедицинских исследований.

Изучение возможностей пьезорезонансных датчиков показало, что колебания кварцевого резонатора могут быть поддержаны не только в газовой фазе, но и в жидкости. В результате чего кварцевые пьезорезонансные датчики нашли применение в жидкостной хроматографии, электрохимии [1]. Изменение частоты колебаний пьезорезонатора в жидкости связано с ее плотностью  $\rho_l$  и вязкостью  $\eta_l$  соотношением [1]:

$$\Delta f = - \frac{\sqrt{f_0^3 \rho_l \eta_l}}{\sqrt{\pi \rho_k \mu_k}},$$

где  $f_0$  – собственная частота колебаний кварцевого пьезорезонатора;

$\rho_k$  и  $\mu_k$  – плотность и модуль сдвига упругости кварцевой пластины;

$\rho_l$  и  $\eta_l$  – плотность и вязкость жидкости.

Зависимость частоты колебаний кварцевого пьезорезонатора от структурно-чувствительных свойств жидкости - плотности и вязкости (уравнение), его низкий предел обнаружения определили новое направление исследования возможностей кварцевого пьезорезонатора. Целью исследования являлось изучение возможности определения состояния электрохимически активированной воды и времени ее релаксации к исходному состоянию с помощью плоского кварцевого пьезорезонатора АТ-среза.

Электрохимическую активацию растворов и воды применяют для интенсификации технологических, биологических процессов, повышения их эффективности. В связи с этим при решении данной проблемы большое внимание уделяется вопросам определения состояния активированных растворов. Электрохимическая активация – сложный физико-химический процесс, в результате которого активируемая система изменяет многие свойства (рН, редокспотенциал и т.д.), воднозольного состава. Некоторые авторы указывают на изменение при этом структуры растворителя [6].

В большинстве методов, с помощью которых проводилась индикация состояния активированных систем, полученную информацию можно рассматривать как косвенную. Например, наблюдался разный характер изменения рН неактивированной и активированной дистиллированной воды при постепенном добавлении малых порций (не более 0,5 мл) раствора электролита кон-

центрацией  $10^{-4}$  М [7]. При таком способе определения состояния электрохимически активированного растворителя следовало решить такие вопросы, как выбор электролита и концентрации его в растворе, так как в результате взаимодействия ионов электролита с молекулами воды могло быть нивелировано активированное состояние растворителя. Следовало найти метод, лишенный данных недостатков и позволяющий непосредственно оценивать состояние электрохимически активированной воды.

Электрохимическая обработка дистиллированной воды ( $25 \cdot 10^{-5}$  См/м) проводилась при плотности тока от 0,02 до 0,08 мА/см<sup>2</sup> в непроточном диафрагменном электролизере с электродами из титанового сплава марки ВТ-1. Каждая камера электролитической ячейки имела объем 1 литр. Время обработки составляло от 5 минут до 2 часов. Условия электрохимической активации дистиллированной воды выбирались таким образом, чтобы исключить электрохимические процессы. Показателем отсутствия электрохимических реакций в процессе обработки растворителя являлось статистически недостоверное отличие его рН, измеряемое сразу после активации, от рН неактивированной воды.

Состояние фракций электрохимически активированной воды в разное время после обработки по сравнению с исходным состоянием растворителя оценивалось с помощью пьезорезонансного датчика, пьезоэлементом которого служила кварцевая пластина АТ-среза с резонансной частотой 6 МГц. Серебряные электроды пластины имели диаметр 5 мм. Показателем состояния воды служило изменение собственной частоты колебаний  $\Delta f$  кварцевой пластины при нанесении на ее поверхность с помощью микрошприца 1 мкл исследуемого образца относительно резонансной частоты пластины без нагрузки. Частота кварцевого пьезорезонатора измерялась электронно-счетным частотомером марки ЧЗ-34 через 1 секунду после нанесения на поверхность кварцевого резонатора пробы. Продолжительность получения выборки, состоящей из 30 вариантов, не превышала 20 минут, что указывало на высокую экспрессность данного метода определения.

Установлено, что под нагрузкой неактивированной дистиллированной воды величина  $\Delta f$  составила  $(0,64 \pm 0,02)$  кГц, а под нагрузкой электрохимически активированной при разных условиях воды –  $(0,55 \pm 0,02)$  кГц. Для всех выбранных условий активации по изменению собственной частоты колебаний кварцевого пьезорезонатора под нагрузкой активированной воды по сравнению с неактивированной определены времена релаксации электрохимически активированного растворителя к исходному состоянию, а также рассчитаны значения энергии активации (таблица 1).

Таблица 1

Время релаксации активированной при разных условиях воды  
Table. Relaxation time of water activated in not the same conditions

Условия обработки		Энергия активации, Дж/моль	Время релаксации, час
время, мин	$i \cdot 10^2$ , мА/см <sup>2</sup>		
5-30	1	1,0-6,5	0
	2	2,0-13	6,0
	4	9,0-55	24
	6	17-11	28
	8	29-18	48
45	2	20	5,0
	4	82	6,0
	6	16	5,0
	8	27	2,0
60	2	27	3,0
	4	11	3,0
	6	22	4,0
	8	36	0

Из таблицы 1 видно, что при активации дистиллированной воды более 30 минут при разных значениях плотности тока и соответствующим им энергиях активации произошло уменьшение времени релаксации и различий между ними. Следовательно, между продолжительностью активации при каждом значении плотности тока из рассмотренного диапазона 0,02-0,08 мА/см<sup>2</sup> и временем нахождения воды в метастабильном состоянии имела место следующая зависимость: продолжительная электрохимическая активация приводила к уменьшению времени релаксации.

Релаксация воды от 6 до 48 часов, электрохимически активированной при плотности тока от 0,02 до 0,08 мА/см<sup>2</sup> в течение 5-30 минут, обусловлена, вероятно, совокупностью водородных связей в чистой воде, как иерархической системе, в которой условно можно выделить три топологически различающиеся структуры [7]. Уменьшение разницы во времени релаксации воды, активированной более 30 минут при плотности тока 0,02-0,08 мА/см<sup>2</sup>, можно рассматривать как показатель нивелирования различий в структурных состояниях активированной воды.

Ранее, кроме потенциометрического метода [8], рассматривалась возможность индикации состояния электрохимически активированной воды кондуктометрическим [8] и диэлькометрическими методами [9]. Сравнение воспроизводимости и точности этих методов и метода, основанного на измерении частоты колебаний кварцевого пьезорезонатора без и под нагрузкой исследуемого образца, показало значительные преимущества последнего (таблица 2).

Таблица 2  
Характеристики некоторых методов определения состояния электрохимически активированной воды

Table. Some methods of electrochemically activated water state determination characteristics

Название способа	Электролит	Концентрация, экв/л	Коэффициент вариации, %	Относительная погрешность, %
Измерение частоты колебаний пьезорезонатора	-	-	1,8	3,0
Кондуктометрическое титрование	KCl HCl AlCl <sub>3</sub>	10 <sup>-4</sup>	9,0	5,0
Потенциометрическое титрование	KCl HCl AlCl <sub>3</sub>	10 <sup>-4</sup>	17	14
Метод диэлектрострикции	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 <sup>-3</sup>	10	9,0

Коэффициент вариации и относительная погрешность этого метода, как следует из таблицы 2, по сравнению с другими методами меньше в 1,5-4 раза и в 5-8 раз соответственно. Кроме того, состояние воды определялось без использования каких-либо растворов электролитов, что позволило исключить их влияние на свойства активированного растворителя.

Таким образом, установлена возможность прямого определения активированного и неактивированного состояний воды по величине изменения собственной частоты колебаний кварцевого пьезорезонансного датчика АТ среза при нанесении на него пробы исследуемой водной системы, что позволило по результатам исследования оформить заявку на изобретение и получить патент [10].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Капозава К. К., Melroy O. R.** IBM J. DEVELOP. VOL. 37 NO. 2 MARCH 1993. P. 157-171.
2. **Малов В.В.** Пьезорезонансные датчики. М.: Энергия. 1978. 272 с.
3. **Кучменко Т.А., Коренман Я.И., Силина Ю.Е.** // В сб. Аналитика России 2004. Всероссийская конференция по аналитической химии. Тезисы докладов. 27.09-1.10. 2004. Москва. С. 101.
4. **Коренман Я.И., Кудинов Д.И., Кучменко Т.А.** // В сб. Аналитика России 2004. Всероссийская конференция по аналитической химии. Тезисы докладов. 27.09-1.10.2004. Москва. С. 102.
5. **Власов Ю.Г.** // В сб. Аналитика России 2004. Всероссийская конференция по аналитической химии. Тезисы докладов. 27.09-1.10.2004. Москва. С. 95.
6. **Кирпичников П.А. и др.** Докл. АН СССР. 1990. № 1. С. 126.
7. **Бушуев Ю.Г.** Известия АН. Серия химическая. 1997. № 5. С. 928-931.
8. **Плакатина О.С., Борбат В.Ф. и др.** Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 1992. Вып. 11-12. С. 142-143.
9. **Плакатина О.С. Борбат В.Ф., Мухин В.А.** Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 1993. Вып. 6. С. 44-47.
10. Пат. RU 2284521 С1. Способ определения состояния воды / О. С. Плакатина, В.Ф. Борбат, В.А. Мухин. № 2005123219/04; заявл. 21.07.2005; опубл. 27.09.2006. Бюл. № 27. 5 С.

Кафедра неорганической химии