"МИС-РТ"-2020 Сборник №72-5 http://ikar.udm.ru/mis-rt.htm

Министерство образования Российской Федерации
Удмуртский государственный университет
Физический факультет

Учебно-научный центр “Резонансные Технологии”

Дипломная работа

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Бердова Елена Сергеевна

Научный руководитель:
к.ф.-м.н.
Широносов В.Г.
Консультант:
м.н.с.
Курганович В.С.

Ижевск
2004

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ..... 3

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Неравновесные конденсированные среды..... 4

1.2. Электрохимическая активация жидкостей..... 5

1.3. Физические методы исследования жидкостей..... 12

1.4. Биологические методы исследования жидкостей..... 22

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Перманганат калия..... 24

2.2. Абсорбционная спектрометрия..... 25

2.3. Спектрофотометр СФ-2000..... 30

2.4. Спектрофотометр СФ-26..... 31

2.5. СВЧ – спектрометрия..... 32

ГЛАВА 3. ПРОВЕДЕНИЕ, РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ ОПЫТОВ

3.1. Регистрация спектров жидкостей в оптическом диапазоне..... 35

3.2. Регистрация спектров жидкостей в СВЧ диапазоне..... 40

ВЫВОДЫ..... 42

ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... 43

ЛИТЕРАТУРА..... 44

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
Бездиафрагменный электролизер

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
Технические характеристики спектрофотометров

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа относится к широко распространенным в биофизике исследованиям, в которых изучается влияние различных физических факторов на жидкости. В частности, физическими методами исследуется обнаруженный феномен бесконтактной активации жидкостей (БАЖ) в бездиафрагменном электролизере и влияние БАЖ на биологические системы [1].

Известно, что ряд физико-химических воздействий оказывает существенное влияние на структурно-динамические свойства жидкостей, проявляющих резонансный характер взаимодействия с внешними электромагнитными полями, в частности, лазерное, ультразвуковое воздействие, суточные, сезонные колебания солнечной активности [2, 3].

В настоящее время существуют разнообразные методы исследования жидкостей: спектральные, биофизические, биохимические. Предположительно регистрация изменений в жидкостях методами абсорбционной спектроскопии позволит выявить особенности микрокластерной структуры и объяснить причину необычного поведения неравновесных сред. Методом СВЧ-спектрометрии измеряются коэффициенты ослабления (S) при прохождении электромагнитных волн СВЧ-диапазона в исследуемом материале. Эти измерения являются косвенным методом определения диэлектрической проницаемости.

Целью данной работы является исследование методами абсорбционной спектрометрии бесконтактно активированных жидкостей в оптическом и СВЧ диапазонах электромагнитных волн.

ГЛАВА 1. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ СРЕД

1.1. Неравновесные конденсированные среды

К неравновесным конденсированным средам следует отнести системы, подвергнутые физическим воздействиям и переходящие в неравновесное термодинамическое состояние без изменения своего химического состава. По прошествии определенного времени (времени релаксации) данные среды возвращаются в исходное состояние. К подобным объектам можно отнести вещества в состоянии резонанса (магнитного – ЭПР, ЯМР, ФМР; электрического – эффект Штарка) и электрохимически активированные жидкости (ЭХА). При этом возникает необходимость исследования данных явлений физическими методами, среди которых наиболее чувствительными и неразрушающими являются методы спектрального анализа.

В ряде работ [4, 5, 7] показано, что вода, обладает внутренней микрокластерной структурой. Автор [4,5] объясняет данную структуру существованием в воде синхронно осциллирующих диполей (СОД) – устойчивых резонансных систем из осциллирующих «диполей» воды (ионов OH^-, молекул). Причём максимум спектральных составляющих, скорее всего, приходится на диапазон СВЧ, т. к. для OH^- характерные частоты вращательных переходов $\nu_0 \sim 2$ ГГц. Теоретические предпосылки о возможности существования подобных структур в жидкости были изложены в работах [1, 4 – 6].

1.2. Электрохимическая активация жидкостей

Самым распространенным способом активации водных сред на сегодняшний день является электрохимическая активация, которая осуществляется в диафрагменных, либо бездиафрагменных электролизерах. При этом жидкости переходят в особое метастабильное состояние, о котором возможно судить по изменению окислительно-восстановительного потенциала (ОВП), являющегося одним из наиболее значимых факторов регулирования параметров окислительно-восстановительных реакций. ОВП соответствует работе по переносу электронов от окисляемого элемента или соединения к восстанавливаемому, или от восстановителя к окислителю. Так этот параметр внутренней среды живого организма, в частности, человека в норме всегда меньше нуля, т.е. имеет отрицательные значения. Окислительно-восстановительный потенциал питьевой воды в большинстве случаев больше нуля и находится в пределах от +100 до +400 мВ. Это справедливо практически для всех типов питьевой воды, которые получаются после очистки в разнообразных водоочистительных системах [8].

Поэтому возникает вопрос о возможности получения жидкостей с заданным значением ОВП, оптимальным для биологической структуры организма. В свое время А. Л. Чижевский предположил, что соответствующим физическим воздействием можно изменить структуру воды без изменения ее химического состава и без изменения обычных физических условий ее существования. Изменение свойств воды, не влекущее за собой ни изменения обычных условий ее существования (температура, давление и т. д.), ни малейшего изменения ее химического состава, называется активированием.

Получение жидкостей с заданным значением окислительно-восстановительного потенциала впервые осуществили в середине 70-х годов прошлого столетия группа ташкентских ученых при изучении явления электрохимической активации водных растворов. Метастабильное состояние жидкостей, вызванное электрохимическим катодным или анодным

(униполярным) воздействием, приводит к изменению параметров ОВП и pH. В настоящее время электрохимическая активация водных растворов – это технологии получения воды и водных сред с заранее заданными окислительно-восстановительными свойствами. ЭХА жидкости нашли широкое применение в медицине, биологии, сельском хозяйстве, как растворы с высокой степенью биологической активности [8 - 10]. Так же их успешно используют при очистке питьевой воды, отмечая при этом высокую природосберегающую степень технологий ЭХА.

Сложность обоснования процессов, протекающих в процессе ЭХА, привело к появлению различных теорий: теория фундаментального поля [11], синхронно осциллирующих диполей, резонансной раскачки молекул в жидкостях [4 – 6]. Известно, что обычная вода, подвергнутая внешним воздействиям (акустическим колебаниям, электромагнитным полям [12, 13]), приобретает новые качества, влияющие на кинетику происходящих в ней химических реакций. При выше перечисленных воздействиях изменения свойств воды проявляют одинаковую, качественную направленность. Это дало повод именовать такую воду активированной [8, 10].

Сущность явления электрохимической активации состоит в том, что разбавленные растворы минеральных солей в результате анодной или катодной (униполярной) обработки как в диафрагменных, так и бездиафрагменных электрохимических реакторах переходят в метастабильное состояние. Последнее характеризуется аномальной физико-химической активностью, которая постепенно убывает со временем (релаксирует) [8, 9].

Исследование процессов активации жидкофазных систем, в результате которых изменяются физико-химические свойства сред, имеет актуальное значение для разработки механизмов управления процессами активации.

Известные способы получения электрохимически активированных растворов можно условно разделить на две группы - контактные и бесконтактные.

Наиболее распространенным способом активации водных растворов является контактный, который осуществляется как в диафрагменных, так и бездиафрагменных электролизерах [8, 14, 15].

Вода, обработанная только в анодной или только в катодной камере диафрагменного электрохимического реактора, называется соответственно анолитом и католитом. Жидкость после обработки переходит в метастабильное состояние с повышенной реакционной способностью. Такое состояние обусловлено не только наличием высокоактивных соединений, но также длительно существующими структурно-энергетическими возбуждениями [8]. В отличие от традиционных дезинфицирующих и стерилизующих растворов таких, как формальдегид, хлорамин, гипохлорит натрия, соединения тяжелых металлов и других синтетических биоцидных веществ, действующие компоненты анолита не являются веществами ксенобиотиками и не оказывают вредного воздействия на организм человека и животных. Эти вещества представляют собой неорганические короткоживущие пероксидные соединения, которые обычно синтезируются в живых организмах специализированными электрохимически активными ферментами клеток и участвуют в процессах нейтрализации вредных и чужеродных веществ в организме [9].

После использования по назначению католит и анолит теряют свою активность и приближаются по свойствам к исходной воде. От нее растворы отличает только наличие небольшого количества гидроксидов в католите, сохраняющих его слабощелочную реакцию, и кислот в анолите, обусловливающих его слабую кислотную реакцию.

В анолите, также как и в католите, нарушена система водородных связей. Молекулы воды в объеме и в окружении сильно заряженных оксидантных ионов имеют высокую подвижность. Это придает анолиту биологически активные свойства: он имеет повышенную проникающую способность через биологические мембраны, оказывает ингибирующее влияние на ферментные

системы, обладает выраженным электроноакцепторными свойствами, является катализатором - переносчиком кислорода. Причиной ингибирующего действия анолита являются сильные окислители, в том числе гипохлориты. Отрицательное значение ОВП католита свидетельствует о его восстановительной электронодонорной активности, о структурных преобразованиях воды в окружении ионов и в свободном объеме. Он усиливает действие поверхностно-активных веществ во много раз. Католит является биологически активной средой, легко проникает через биологические мембраны, стимулирует ферментные системы. Обладая высокой антиоксидантной активностью, католит предотвращает перекисное окисление липидов клеточных мембран, не оказывая вредного влияния на организм в отличие от традиционных химических антиоксидантов [8].

Менее распространенным является способ бесконтактной активации жидких сред (БАЖ), под которым подразумевается изменение структуры и окислительно-восстановительного потенциала жидкости без контакта с поверхностями электродов.

Получение структурированной воды с отрицательным значением окислительно-восстановительного потенциала без изменения ее химического состава (феномен бесконтактной активации жидкостей) при электролизе с диафрагмой было предсказано теоретически И.Л. Герловиным в 1982 г. на основе разработанной им физической теории фундаментального поля [11].

Экспериментальные данные по бесконтактной активации жидкости (БАЖ) для диафрагменных электролизеров впервые опубликованы В.М. Бахиром в 1992 г. [8]. Эффект бесконтактной активации жидкостей при электролизе без диафрагмы был обнаружен экспериментально (1999) Широносовым В.Г. и Широносовым Е.В. [7]. Согласно теории, предложенной Широносовым В.Г., при электролизе, под влиянием излучения от контактно активированной жидкости, бесконтактно активируемая жидкость, как и при других способах бесконтактной активации (магнитной, ультразвуковой, лазерной…), переходит

в термодинамически неравновесное состояние с резонансной микрокластерной структурой. За счет резонансного накопления энергии происходит сдвиг окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) водного раствора в область отрицательных значений внутри герметичной емкости из диэлектрических материалов (пластик, полиэтилен и др.).

Суть гипотезы заключается в следующем: хорошо известен факт высокой добротности камертона ~ 10^4. За счет колебаний его лепестков в противофазе (рис. 1 а), камертон является источником быстро убывающего с расстоянием излучения.

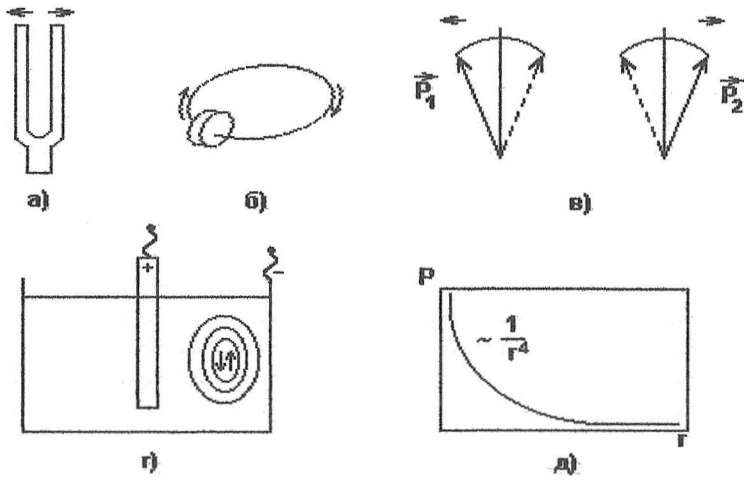

Рис. 1. Устойчивые резонансные системы, где а – камертон, б – замкнутый LC-контур, в – синхронно - осциллирующие в противофазе диполи (СОД) со слабым излучением, г – СОД образующиеся около анода и катода при активации, д – зависимость переменного электромагнитного поля двух СОД от расстояния между БА жидкостью и ЭХА жидкостью.

Аналогичный эффект можно наблюдать для замкнутого LC-контура (рис. 1 б). Колебания электрической и магнитной составляющей э.м.п. происходят в противофазе. Эффект возникновения более сложных, устойчивых резонансных систем из Синхронно-Осциллирующих в противофазе Диполей (СОД) со слабым излучением (рис. 1 в) теоретически был рассмотрен в работе [16]. В статике системы из диполей неустойчивы (эффект коллапса), но в динамике при резонансе, проявляется эффект динамической стабилизации неустойчивых состояний [5, 7, 17].

В связи с выше сказанным, предполагается, что феномен БАЖ при электролизе – это экспериментальное подтверждение возникновения СОД [16]. СОД при электролизе – это устойчивые резонансные системы из осциллирующих “диполей” воды (ионов OH^-, молекул). Они образуются около анода и катода при активации (рис. 1 в, г) и соответственно их образование не будет зависеть от присутствия диафрагмы. На основе СОД можно достаточно просто объяснить и остальные особенности активации жидкости при электролизе.

Переменное электромагнитное поле от двух синхронно-осциллирующих диполей имеет резонансный спектр и убывает пропорционально $1/r^4$, где r – расстояние от СОД (рис. 1 в, д). В нашем случае r – расстояние между БАЖ и ЭХА жидкостью, т. е. толщина стенки между ними (рис. 1 г). Из экспериментальных данных по БАЖ можно оценить добротность Q систем из СОД: $Q \sim \tau\nu_0 \sim 10^{13}$ (τ - время релаксации БАЖ). Соответственно становится ясным, что при больших значениях Q, даже при небольшой электрической мощности ЭХА-жидкости эффект БАЖ будет расти с течением времени. Первичные СОД с течением времени приведут к образованию вторичных СОД за пределами межэлектродного пространства.

Причины аномального отклонения физико-химических свойств водных растворов после униполярного электрохимического воздействия от состояния равновесия могут быть следующими:

1. Образование химически неустойчивых соединений в процессе ЭХА;
2. Изменение структурных свойств раствора (чисел гидратации ионов, взаиморасположения ионов и молекул в гидратных структурах, размеров гидратных оболочек, определяющих сферы ближней и дальней гидратации ионов и др.);
3. Аномалии физико-химических свойств раствора, связанные с изменением его газового состава после ЭХА;

4. Тепловые флуктуации, связанные с диссипацией энергии при переходе упомянутых форм химических и физических возбуждений в равновесное состояние [8, с.72].

Для активированной воды, у которой изменилась не химическая природа, а физическое состояние, характерно неравновесное распределение энергии по степеням свободы. При этом молекулы активированных жидкостей обладают повышенной кинетической (поступательной, вращательной, колебательной) или избыточной потенциальной энергией, обусловленной возбужденным состоянием электронов в атомах (ионах) молекул. Иногда активация молекулы сводится к перегруппировке атомов, в результате чего возникает особая модификация нормальной молекулы [8,с.75].

1.3. Физические методы исследования жидкостей

Вода имеет сложную, непрерывно меняющуюся структуру и многие ее особенности до сих пор не объяснены [18]. Первичными структурами могут являться димеры, тримеры, …, олигомеры, из которых в дальнейшем образуются циклические структуры в основном пяти- и шестичленные, которые далее формируют различные пространственные многогранники. Наиболее привлекательными являются многогранники, имеющие ось симметрии пятого порядка (додекаэдр и икосаэдр), так как это объясняет многие свойства воды, например, ее текучесть, способность образовывать газовые гидраты и др. Из этих структурных элементов в дальнейшем могут образовываться длинные цепи и пространственные структуры, заполняющие весь объем. Изучение структуры воды в XX столетии породило множество концепций, большинство которых признают наличие упорядоченных доменов в воде. В ряде работ [4, 16] указывалось на то, что вода, обладает внутренней микрокластерной структурой, обусловленной существованием в ней синхронно осциллирующих диполей (СОД) – устойчивых резонансных систем воды (из ионов, молекул, OH^- и т. п.). Теоретические предпосылки о возможности существования подобных структур в жидкости были изложены в работах [5–7, 11].

Молекула воды проста, но из-за высокого дипольного момента и способности образовывать четыре водородные связи: две в качестве донора, а две – акцептора протона, вода как жидкость уникальна. Неповторимые свойства воды объясняются способностью её молекул за счет водородных связей создавать молекулярные ассоциаты, которые могут иметь различную структуру и устойчивость. Одновременно между ассоциатами и внутри них имеются полости, где блуждают отдельные молекулы воды. Эти молекулы постоянно обмениваются с молекулами, входящими в ассоциаты. Средняя продолжительность жизни молекулы воды в ассоциатах составляет $1 \cdot 10^{-9}$с.

В стандартных условиях, согласно статическим расчетам [19] около 30% всех молекул воды находятся в виде отдельных молекул, 40% входят в состав

стабилизированных ассоциатов с определенной структурой, называемых кластерами, а 30% приходятся на случайные ассоциаты не имеющих определенной структуры. Совокупность случайных ассоциатов и отдельных молекул воды, т.е. 60% составляет *деструктурированную* воду, а кластеры, стабилизированные ассоциаты с определенной структурой – *структурированную* воду [20, 21]. В *структурированной* воде время жизни молекул H_2O в кластерах большеτ($>10^{-9}$с), чем средняя продолжительность жизни в её общем объеме. В *деструктурированной* воде этот показатель, наоборот, меньше ($\tau < 10^{-9}$с). Наряду с обменом молекулами воды кластеры и, особенно, ассоциаты могут при тепловом движении распадаться частично или полностью и образовываться вновь, причем скорости этих процессов различны.

В работе [7] были обнаружены ориентированные вдоль нормали к поверхности комплексы упорядоченной воды с размерами от 30 до 100 мкм, чередующиеся с менее упорядоченными участками. Подобные образования получили название супранадмолекулярных (СНМ) комплексов. Было показано, что структуры, образованные упорядоченными гигантскими СНМ комплексами воды выполняют роль направляющих, вдоль которых движутся дисперсные частицы. Для выявления этих структур, которые должны отличаться от «объемной» воды коэффициентом преломления света, авторы применили метод лазерной интерферометрии. Присутствие в воде СНМ комплексов вызывает амплитудно-фазовую модуляцию лазерного излучения. При просмотре на большом увеличении небольшого фрагмента воды с поверхностью 2x2 мм отчетливо видно закономерное чередование светлых и темных участков (рис. 2).

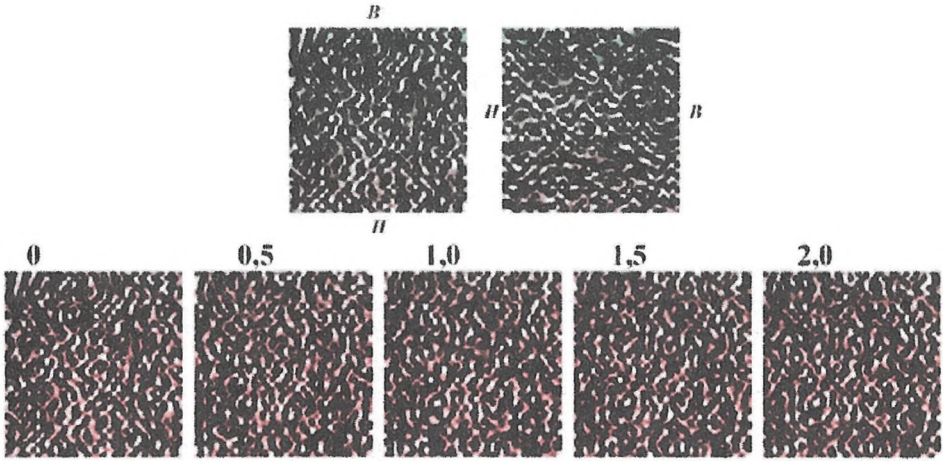

Рис. 2. Пространственная структура и динамика супранадмолекулярных комплексов воды. Представлены визуализации СНМ комплексов в бидистиллированной воде. Каждый отдельный участок соответствует площади сечения воды 2x2 мм. Верхний ряд рисунков: одно и то же изображение при повороте на 90 ^{0}. В и Н обозначают верх и низ кюветы, соответственно. Нижний ряд: изменение расположения СНМ комплексов во времени. Над каждым кадром цифровой видеосъемки указано время в секундах.

Светлые области имеют шарообразную структуру и соединены серыми перетяжками (рис. 2), образуя непрерывную сеть сложноорганизованных фибрилл. Нити из СНМ комплексов во многих положениях соединяются между собой поперечными мостиками, образуя сплошную пространственную сеть. Характерные размеры и времена релаксации молекулярных кластеров и СНМ комплексов представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Название	Размеры, м	Время релаксации, сек
Молекулярные кластеры	$<10^{-9}$	$\sim10^{-10}$
СНМ комплексы воды	10^{-5}-10^{-4}	1

Образующиеся СНМ комплексы, вероятно, имеют дипольный момент подобно микронным частицам водных аэрозолей. Это способствует их ориентации вдоль нормали к поверхности воды и образованию связей между отдельными кластерами. Обнаруженные в работе супранадмолекулярные комплексы вносят существенные коррективы в представления о структуре

воды. Наличие супранадмолекулярных комплексов в воде позволяет объяснить многие экспериментальные факты, которые ранее не имели стройного, логичного обоснования, например: увеличения теплоемкости воды в интервале 10-20 °С в 5-17 раз по сравнению с другими полярными жидкостями, аномалии в скорости распространения звуковых волн и их дисперсию.

Пространственное расположение СНМ комплексов и их организация зависит от химического состава воды. На рис. 3 представлены кадры с изображением структуры компоновки СНМ комплексов в дистиллированной воде (1), многокомпонентном солевом растворе (2) и 70% растворе спирта (3).

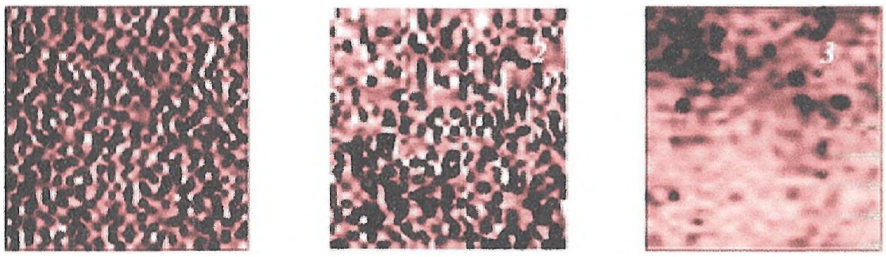

Рис. 3. СНМ комплексы в различных водных растворах. 1 – дистиллированная вода. 2 – препарат природной минеральной воды. 3 – 70 % раствор спирта.

В препарате природной минеральной воды хорошо видна более выраженная архитектоника СНМ комплексов, чередующихся с пластинчатыми участками и «пустотами». В спиртовом растворе прежней четкой организации СНМ комплексов не прослеживается – картина размыта, светлые участки не имеют четко выраженных краев.

Таким образом, обычная чистая вода является открытой, динамичной, структурно-сложной системой.

Все возможные состояния молекул H_2O в жидкой воде энергетически практически не различимы, так как имеющиеся отличия не превышают величину энергии теплового (броуновского) движения молекул и их ассоциатов в системе. В тоже время для описания свойств *деструктурированной* воды, из-за её большой неупорядоченности в перемещении и взаимодействии молекул, существенен энтропийный фактор, а для *структурированной* воды, вследствие наличия определенной организованности в перемещении и взаимодействии

молекул. Таким образом, при описании свойств воды в жидком и парообразном состоянии необходимо учитывать такие функции состояния как энтропия и информация [20, стр.76], а для описания *структурированной* воды крайне необходимо знать её структурно-информационные свойства.

На структуру воды и различных водных систем влияют: фазовые переходы воды, температура и давление, особенно при их сверхкритических значениях, длительный контакт с поверхностью нерастворимых в воде материалов, акустические колебания, электрические, магнитные и электромагнитные поля с определенными характеристиками, а также электрохимическая активация (ЭХА). Еще на I-ом международном симпозиуме «Электрохимическая активация в медицине, с/х, промышленности» ставился вопрос о резонансной природе ЭХА [4].

Талая вода с температурой менее 12 С° содержит повышенное количество кластеров с льдообразной структурой. Она является мощным биологическим стимулятором для живых систем и поэтому получила название «живой воды» [13]. Полезность её действия можно объяснить тем, что она лучше усваивается организмами, так как её кластеры, сформированные из водных тетраэдров, являются поставщиками готовых тетраэдров для построения и обновления гидратных оболочек вокруг биосубстратов. Следовательно, организм в случае талой воды получает необходимую для его жизнедеятельности воду с нужными структурно-информационными свойствами.

Вода, полученная нагреванием до 400°С и называемая сверхкритической, после охлаждения имеет в течении 12 часов повышенную растворяющую способность и более низкое значение pH = 5,5 (исходная вода имела pH = 6,5) [13, 22]. Последний факт связан с образованием в сверхкритических условиях гидроксосодержащих клатратов, т.е. кластеров с гидрофильной структурой, связывающих достаточно прочно анион OH^-, что приводит к повышению концентрации свободных катионов водорода в сверхкритической воде. После

разрушения гидроксосодержащих клатратов в результате теплового движения вода приобретает прежние свойства.

Следует еще раз подчеркнуть, что жидкая вода – открытая, структурносложная, динамичная система, для описания поведения которой крайне необходимо учитывать её структурно-информационные свойства.

Исходя из того, что частоты вращательных переходов молекул жидкостей в значительной степени приходятся на область сверх- и крайневысоких частот (СВЧ и КВЧ), данный диапазон позволяет регистрировать изменения вращательных степеней свободы молекул воды при взаимодействии с растворенными молекулами. Процессы перестройки водородных связей в растворе проявляются в изменении диэлектрической проницаемости раствора и ее частотной дисперсии. Поэтому чувствительным методом регистрации изменений структуры жидкости является метод, в котором для измерения диэлектрических свойств материала используются электромагнитные волны СВЧ и КВЧ диапазона [23 – 27].

Например, в работах Н.Д. Девяткова, В.И. Петросяна изучались резонансные свойства воды в диапазоне миллиметровых волн. Для этого водная среда подвергалась воздействию электромагнитного излучения в широком диапазоне частот (от 4 до 100 ГГц), а ее реакция наблюдалась в диапазоне дециметровых волн с частотой около 1 ГГц (1ГГц=10^9 Гц). В диапазоне 1 ГГц регистрировалось собственное излучение воды. Одним из результатов работы явилось наличие у воды резонансов на частотах 50,8 и 51,3 ГГц, т.е. при действии КВЧ с такими частотами наблюдалось резкое увеличение мощности собственного излучения в диапазоне 1 ГГц [28]. Неполное использование возможностей метода КВЧ-диэлькометрии в настоящее время обусловлено отсутствием доступной высокочувствительной измерительной аппаратуры. В то время как методы и приборы для КВЧ измерений характеристик диэлектриков с малыми потерями разработаны достаточно успешно, проблема исследований таких сильнопоглощающих веществ, как водные растворы (tg

$\delta \approx 1$), представляет определенные трудности [29]. Волноводные методы, получившие распространение как наиболее простые и удобные, имеют невысокие чувствительность и разрешающую способность, а более чувствительные специальные методы с использованием многокамерных кювет, балансных мостов и объемных резонаторов [30] чрезвычайно сложны и дороги. Указанные трудности можно обойти путем создания резонанса поверхностных волн в волноводе с жидкостью и использования резонансной методики измерений. Один из таких метод СВЧ- и КВЧ-диэлькометрии водных растворов успешно используется для исследования структуры растворов и слабых межмолекулярных взаимодействий.

В работе использовались волноводные кюветы с диэлектрической трубкой, заполненной жидкостью и помещенной в центре прямоугольного волновода перпендикулярно его широким стенкам. Такая кювета проста в изготовлении, удобна в эксплуатации и обеспечивает сильное взаимодействие жидкости с СВЧ излучением, так как жидкость находится в области максимального электрического поля волны H_{10} в волноводе.

Исследования проводились с помощью панорамного измерителя ослабления и КСВН в диапазоне частот 37-53 ГГц и измерительных волноводных элементов в канале 5,2×2,6 мм. Мощность СВЧ сигнала при измерениях составляла не более 1 мВт, что вызывало незначительный нагрев образца в волноводе [27].

Резонансная зависимость потерь в кювете от внутреннего диаметра капилляра показана на рис. 4.

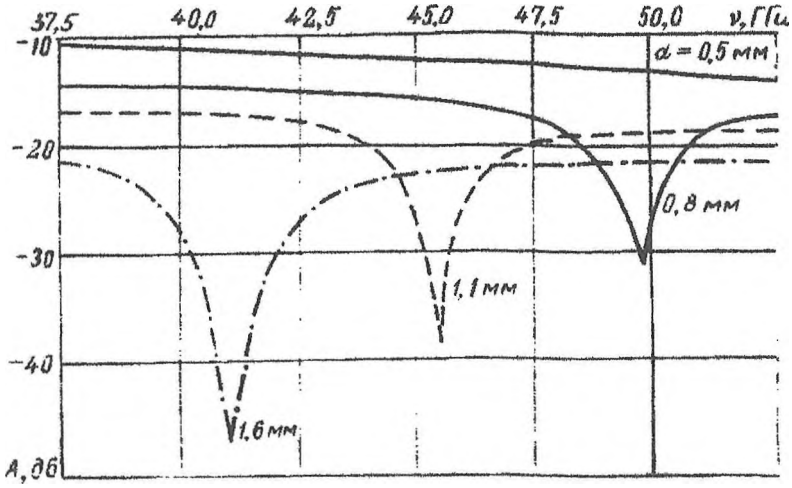

Рис. 4. Ослабление СВЧ сигнала в волноводной кювете, заполненной водой, при разных внутренних диаметрах капилляра d.

Методом КВЧ и СВЧ радиоспектроскопии, который чувствителен к структурным свойствам воды, спектрально регистрируется отличие от талой обычной и свежеперегнанной воды. Вода под действием магнитного поля изменяет свои структурно-информационные свойства. Это проявляется в изменении её растворяющей способности, спектральных характеристик КВЧ и СВЧ радиоспектроскопии, повышении щелочности и биологической активности [13]. Увеличение pH омагниченной воды по гипотезе авторов связано с образованием в этих условиях протонсодержащих клатратов, т.е. кластеров с протонофильной структурой, удерживающих достаточно прочно протон, что повышает концентрацию свободных анионов OH^-. В отсутствии магнитного поля возникшие протоносодержащие клатраты разрушаются за счет теплового движения.

Как известно [13] под действием электрического поля и при наличии разделяющей мембраны из обычной воды возникает вода, имеющая щелочную реакцию (pH>8) и называемую католитом, а также среда, которая имеет pH<6 и называемую анолитом. Обычно это объясняется электролизом воды. Однако ни щелочная, ни кислая вода, приготовленные добавлением расчетных количеств щелочи или кислоты не проявляют соответствующей биологической активности и не достигают таких значений ОВП. Поэтому авторы статьи

считают, что электрическое поле способствует возникновению протонсодержащих клатратов («живая вода») и гидроксосодержащих клатратов («мертвая вода»). Спектральные характеристики «живой» и «мертвой» воды в КВЧ и СВЧ радиоспектроскопии резко отличаются между собой и от обычной воды [25]. Причем водные клатраты, содержащие H^+ или OH^-, возникающие в обычной воде в сверхкритических условиях, под действием магнитного или электрического поля достаточно устойчивы даже при прекращении внешнего воздействия.

Не менее интересным является исследование жидкостей в оптическом диапазоне. При относительной влажности воздуха, близкой к 100%, наиболее интенсивным является излучение на длине волны $\lambda \approx 306$нм . Исследование газового разряда во влажном воздуха указывает на то, что излучение на $\lambda \approx$ 306,4 нм принадлежит гидроксилу OH^- [31]. Исследования облученных жидкостей оптическими методами показали, что микроволновое излучение частотой 2,7 ГГц не вызывает изменений оптической плотности в диапазоне 350—900 нм, а в диапазоне 350—190 нм (ближняя УФ-область) приводит к ее увеличению. При этом данные изменения носят одинаковый характер для воды, облученной как мощным импульсным излучением, так и низкоинтенсивным непрерывным [26]. Увеличение оптической плотности воды в УФ-части спектра связано с возбуждением электронной конфигурации молекулы воды. Таким образом, полученные результаты позволяют говорить об изменениях в самой молекуле H_2O, вызванных микроволновым излучением.

В ряде работ показано существование флуктуаций коэффициентов пропускания инфракрасного излучения в тонких слоях воды, которые объяснялись авторами способностью молекул воды образовывать относительно короткоживущие кластеры больших размеров [32, 33]. При этом представляет большой интерес исследование влияния сверхнизких концентраций ионов кальция и калия на кластерную структуру воды. Отмечено, что высокие концентрации не вызывают сильных и специфических эффектов воздействия на

флуктуации инфракрасного спектра, в то время как флуктуации спектров водных растворов с ультрамикроколичествами исследуемых солей характеризуются сильными колебаниями [33, 34].

В связи с гипотезой о резонансной структуре микрокластеров [16], наиболее целесообразным является исследование эффекта бесконтактной активации жидкостей методами спектрального анализа, в частности методом абсорбционной спектроскопии (спектрофотометрии) с целью обнаружения возможных характерных линий поглощения, свойственных системам в состоянии резонанса.

Помимо основных резонансных частот в диапазоне КВЧ предположительно существует ряд субгармоник, часть которых может находиться в оптическом диапазоне. Исходя из предположения сверхвысокой добротности систем из синхронно-осциллирующих диполей ($Q \sim 10^{13}$-10^{23} [16]), на данный момент не удалось обнаружить особенностей в спектрах поглощения стандартными методиками спектрального анализа. Для этого по аналогии с методами ЭПР и ЯМР спектроскопии было предложено использовать реагент, меняющий свои параметры (структуру, окраску) в зависимости от свойств исследуемой среды [35, 36]. В качестве подобного реагента был выбран перманганат калия ($KMnO_4$). В результате впервые был обнаружен феномен нехарактерного изменения окраски в ходе бесконтактной активации водного раствора перманганата калия (рис. 5).

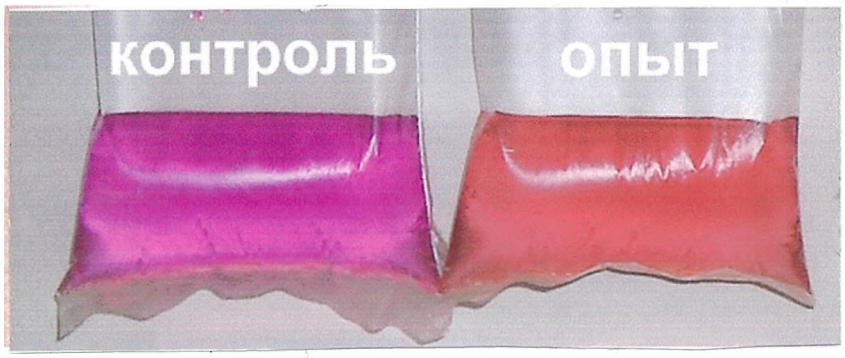

Рис. 5. Нехарактерное изменение цвета раствора перманганата калия при бесконтактной активации.

1.4. Биологические методы исследования жидкостей

Электрохимически активированные жидкости в настоящее время нашли применение в медицине, сельском хозяйстве, водоочистке как растворы с высокой степенью биологической активности. Известно, что большей своей частью любой живой организм состоит из воды. Поэтому активированная жидкость оказывает влияние на биологические объекты. Результатом может служить ускорение роста и развития, регенерации, повышение активности. Известно, что многие вещества, в том числе и входящие в различные лекарственные препараты при своем растворении приводят к эффекту бесконтактной активации жидкости. На основании проведенных опытов авторы предполагают, что для эффективных лекарств основной механизм лечения обусловлен их способностью к структурированию воды на “энергетическом уровне” [37].

Известны экспериментальные материалы по влиянию активированной воды на различные формы жизни. Установлено, что обработка электроактивированной водой способствовала более раннему прорастанию семян ячменя - до 50% от общего количества на 1-й день после высева, в контрольной группе - 0-26%. Всхожесть увеличилась на 22 - 60% по сравнению с контролем [10]. Анолит обладает мощным бактерицидным и фунгицидным действием и обеззараживает семена, католит является эффективным биостимулятором, ускоряет рост и развитие растений, а также повышает их устойчивость к почвенным патогенам [38].

Далее было установлено влияние активированной воды на млекопитающих, их способность к регенерации. При поении мышей, облученных смертельной дозой рентгеновского излучения, активированной водой с ОВП = -450 мВ смертность уменьшилась с 96 до 10% по сравнению с контрольной группой, которую поили обычной водопроводной водой с положительным значением ОВП.

Явление бесконтактной активации водной среды исследуется и с помощью микроорганизмов. В работе [39] высказано предположение об активном излучении микроорганизмами в процессе их жизнедеятельности, которое вызывает эффект бесконтактной активации жидкостей.

В настоящее время активно изучается влияние активации на один из сложнейших биологических объектов – кровь. Предварительные данные указывают на изменение скорости оседания эритроцитов, что объясняется появлением в воде продуктов ее гидролиза – активных форм кислорода, которые вызывают перекисное окисление липидов в мембранах эритроцитов по радикальному механизму [40].

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что электрохимически активированные водные среды проявляют биологическое действие на различные объекты.

ГЛАВА.2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Перманганат калия

Перманганаты - водные растворы и соли марганцовой кислоты ($HMnO_4$). Из солей особенно широко используют в быту и технике марганцовокислый калий ($KMnO_4$), представляющий собой темно-фиолетовые кристаллы. В зависимости от кислотности среды, окислительная способность перманганата существенно меняется, что отражается на окраске раствора.

Например, если к раствору K_2SO_3, подкисленному серной кислотой, прибавить по каплям раствор $KMnO_4$, последний обесцвечивается (восстанавливается до Mn^{2+}):

$$2KMnO_4 + 5K_2SO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 3H_2O$$

Восстановление MnO_4^- до Mn^{2+} протекает с присоединением пяти электронов:

$$MnO_4^- + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$$

При восстановлении в щелочной или нейтральной среде марганец (vII) восстанавливается до марганца (Iv), причем образуется двуокись марганца MnO_2, точнее, ее гидрат $MnO(OH)_2$, выпадающая в виде бурого осадка:

$$2KMnO_4 + 3K_2SO_3 + 3H_2O \rightarrow 2MnO(OH)_2 + 3K_2SO_4 + 2KOH$$

$$MnO_4^- + 3e^- \rightarrow MnO^{+4}(OH)_2$$

Причем окислительная способность перманганата в кислой среде выше, чем в щелочной [41, стр. 379].

Марганцовокислый калий применяется весьма часто в медицине как антисептик и при сильных ожогах. Перманганаты, как сильные окислители, часто используют в технике. При действии на них концентрированной серной кислотой выделяется марганцовый ангидрид, который обладает способностью зажигать многие органические вещества. Так, например, эфир при соприкосновении с кашицей, сделанной из кристаллов марганцовокислого

калия и серной кислоты, немедленно вспыхивает [42]. В химических лабораториях перманганат калия применяется для получения хлора, для чего его кристаллы обливают по каплям концентрированной соляной кислотой. Но главным образом он используется в количественном объемном анализе, в так называемом методе перманганатометрии: Готовят титрованный раствор перманганата (т.е. такой раствор, в 1 мл которого содержится известное количество перманганата калия) и постепенно добавляют его к другому раствору, в котором находится неизвестное количество определяемого вещества. Причем последнее должно химически взаимодействовать с перманганатом, обесцвечивая его. Такое добавление титрованного раствора производят до тех пор, пока новая капля раствора перманганата не окрасит в розовый цвет исследуемый раствор. Зная химические уравнения взаимодействия между перманганатом и веществом в растворе, можно по величине объема прибавленного раствора вычислить количество исследуемого вещества в растворе [41].

2.2. Абсорбционная спектрометрия

Метод абсорбционной спектроскопии (спектрофотометрии) относится к оптическим методам анализа и основан на взаимодействии вещества с излучением ультрафиолетовой (УФ), видимой и инфракрасной (ИК) областей электромагнитного спектра, а именно на избирательном поглощении электромагнитного излучения однородными нерассеивающими системами [43]. При взаимодействии с излучением в атомах поглощающего вещества происходит переход электронов на более удаленные от ядра орбиты. Электронные переходы, вызванные поглощением строго определенных квантов световой энергии, характеризуются наличием строго определенных полос поглощения в электронных спектрах поглощающих атомов или молекул. Причем поглощение света происходит только в том случае, когда энергия поглощаемого кванта совпадает с разностью энергий ΔE между квантованными

энергетическими уровнями в конечном (E_2) и начальном (E_1) состояниях поглощающего атома:

$$\hbar w = \Delta E = E_2 - E_1,$$

где $\hbar$ — постоянная Планка, w - частота поглощаемого излучения. Для оценки степени поглощения исследуемого раствора, содержащего какое-либо соединение, проводят сравнение интенсивности потока излучения, проходящего сквозь этот раствор, с интенсивностью потока излучения, проходящего сквозь раствор, поглощение которого принимают равным нулю.

Спектрофотометрические методы позволяют работать в узкой области оптимального светопоглощения, что обеспечивает возможность широкого выбора полос поглощения и высокую точность измерений, достигаемую современной аппаратурой. Благодаря этому фотометрический анализ получил в настоящее время широкие перспективы для использования в различных областях науки, техники и производства [44].

Методы абсорбционной спектроскопии применимы как для анализа одного вещества, так и для анализа систем, содержащих несколько поглощающих и не взаимодействующих химически друг с другом компонентов. В настоящее время усовершенствование приборов дает возможность достигать точности, иногда не уступающей или даже превосходящей точность объемных методов анализа (0,2—0,5%). Поэтому абсорбциометрия приобрела большее значение, чем объемный анализ. В настоящее время это один из важнейших методов исследования.

Интенсивность поглощения света определяется законом Бугера — Ламберта — Бера, который может быть установлен следующим образом.

Пусть на слой толщины δX однородной окрашенной среды падает поток монохроматической световой энергии интенсивности I_0 с длиной волны λ (рис. 6). По тому, какая часть этого света поглощается раствором, заключают о концентрации поглощающего свет вещества [45].

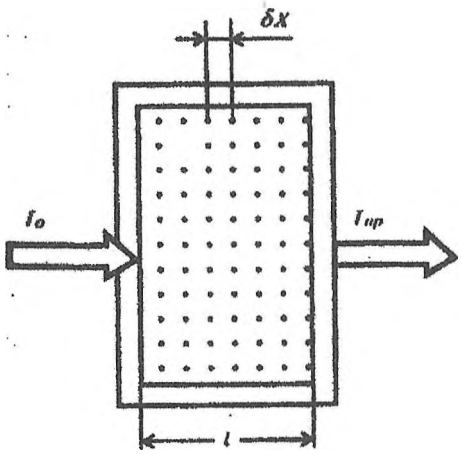

Рис. 6. Поглощение света в слое вещества.

После прохождения слоя, имеющего толщину δX, поток уменьшается в результате поглощения на величину δI, представляющую собой энергию, поглощаемую ежесекундно в этом слое. Допуская, что ослабление потока определяется только числом поглощающих частиц-молекул, находящихся на его пути, и не зависит от абсолютной величины потока, а также от взаимного влияния молекул, можно получить два основных закона поглощения, подтверждаемых опытом.

1. Каждый тонкий слой постоянной толщины внутри однородной окрашенной среды поглощает определенную долю входящего в него потока монохроматического излучения — закон Бугера—Ламберта
2. Поглощение данным тонким слоем пропорционально числу окрашенных молекул, в нем содержащихся, а следовательно, их концентрации — закон Бера.

На основании двух вышеприведенных законов и учитывая, что концентрация молекул и световые потоки небольшие, для относительного изменения интенсивности падающего излучения $\delta I/I$ при прохождении им слоя толщины δX можно записать

$$\delta I/I = - KC\,\delta X, \quad (1)$$

где С — концентрация молекул поглощающего радиацию вещества в слое, а К — коэффициент пропорциональности, который называется молярным коэффициентом поглощения.

Выражение (1) описывает объединенный закон Бугера — Ламберта — Бера. Проведя интегрирование (1), получаем:

$$I_{пр}/I_0 = e^{-KCl}$$

где I_0 и $I_{пр}$ — соответственно падающий и прошедший через образец толщины l световые потоки. Величина $T = I_{пр}/I_0 = e^{-KCl}$ носит название пропускания слоя. Логарифм величины, обратной пропусканию, называют оптической плотностью слоя и обычно обозначают буквой D:

$$D = \ln(1/T)$$

Электромагнитное излучение характеризуется следующими параметрами: длиной волны λ, частотой ν или волновым числом $\acute{\upsilon}$ и соответствующей им энергией излучения W. Расстояние, пройденное световой волной за период одного колебания, называется длиной волны. Длина волны измеряется в метрах и в производных от него единицах, а также в ангстремах (1Å = 10^{-10} м). Основными единицами измерения длин волн в УФ- и видимой областях света служат нанометры (1нм = 10^{-9}м), в инфракрасной (ИК) области — микрометры (1мкм =10^3 нм).

Частота ν показывает, сколько раз амплитуда вектора напряженности электрического и магнитного полей принимает максимальное значение в единицу времени, и измеряется в герцах (1Гц = c^{-1}). Величины λ и ν связаны соотношением $\nu\lambda = c$, где c —скорость света в вакууме, равная 3 10^{10} см/с. В спектроскопии часто также используется величина, называемая волновым числом $\acute{\upsilon}$, которое характеризует число световых волн, укладывающихся на единице длины пути (см $^{-1}$):

$$\acute{\upsilon} = 1/\lambda$$

Оптическая область спектра электромагнитного излучения представлена в таблице 2.

Таблица 2.

Спектральная область	Длина волны λ, нм	Волновые числа υ, $см^{-1}$	Энергия Е,эВ	Процессы, протекающие в результате взаимодействия излучения с молекулой
УФ: вакуумная близкая	<200 200-400	$>5•10^4$ $5•10^4$-$2,5•10^4$	10^2—10	Электронные переходы
Видимая	400—700	$2,5•10^4$-$1,3•10^2$	10—1	
ИК: близкая дальняя	700-7,5- 10^4 7,5- 10^4—10^6	$1,5•10^4$-$1,3•10^2$ $1,3•10^2$-10	1-10^{-2}	Колебания молекул Вращение молекул

Природа полос поглощения в ультрафиолетовой (185—400, нм) и видимой (400—760, нм) областях спектра одинакова и связана, главным образом, с числом и расположением электронов в поглощающих молекулах и ионах. В инфракрасной области (0,8—1000 мкм) она в большей степени связана с колебаниями атомов в молекулах поглощающего вещества [46].

В курсе аналитической химии марганца описаны исследования перманганата калия методом абсорбционной спектроскопии. Перманганат-ион имеет два максимума поглощения при 525 и 545 нм (рис. 7) [47]. Интенсивность фиолетово-красной окраски иона MnO_4^- пропорциональна концентрации марганца в растворе.

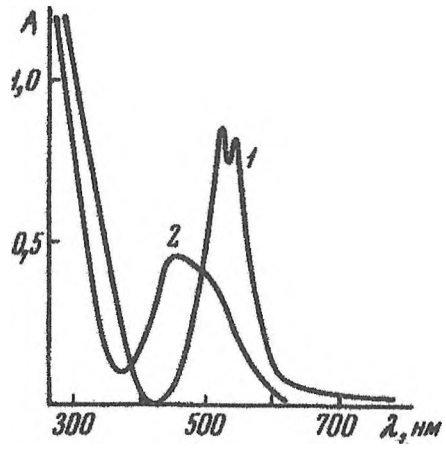

Рис. 7. Спектры поглощения перманганата калия (1) и формальдоксимата марганца (2).

2.3. Спектрофотометр СФ-2000

Спектрофотометры применяются при проведении биологических, биохимических, физических исследований, а также при контроле качества готовой продукции и контроле продукции по ходу технологического процесса в химической, микробиологической, фармацевтической и других отраслях промышленности. Они предназначены для измерения спектральных коэффициентов направленного пропускания жидких и твердых прозрачных образцов. Принцип действия спектрофотометра основан на измерении отношения двух световых потоков: светового потока, прошедшего через исследуемый образец, и потока, падающего на исследуемый образец. В световой поток от источника излучения поочередно вводятся затвор для определения темнового сигнала, расположенный внутри спектрофотометра, контрольный и исследуемый образцы. Коэффициент пропускания исследуемого образца рассчитывается по формуле

$$T=(I - I_T)/(I_K - I_T),$$

где I – сигнал, пропорциональный световому потоку, прошедшему через исследуемый образец; I_K - сигнал, пропорциональный световому потоку, прошедшему через контрольный образец; I_T - сигнал, пропорциональный темновому потоку приемника. Спектрофотометр работает под управлением внешней ЭВМ. Прибор представлен на рис. 8.

Рис. 8. Внешний вид спектрофотометра СФ-2000.

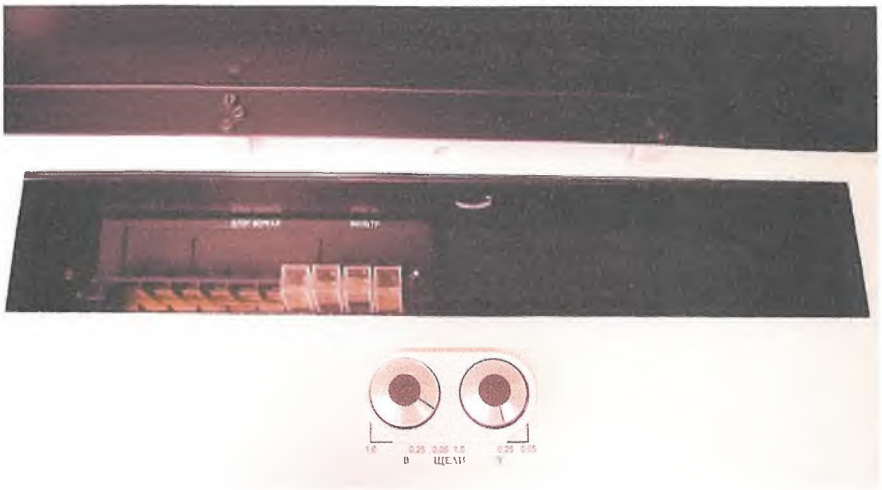

Рис. 9. Кюветное отделение.

2.4. Спектрофотометр СФ-26

Спектрофотометр СФ-26 предназначается для измерения коэффициента пропускания жидких и твердых веществ.

Этот прибор рассчитан для измерения коэффициента пропускания исследуемого образца Т, равного отношению интенсивности потока излучения I, прошедшего через измеряемый образец, к интенсивности потока излучения I_0, падающего на измеряемый образец (или прошедшего через контрольный образец, коэффициент пропускания которого принимается за единицу). Коэффициент пропускания выражается формулой:

$$T=(I/I_0)*100$$

Измерение производится по методу электрической автокомпенсации. В монохроматический поток излучения поочередно вводятся контрольный и измеряемые образцы. При введении контрольного образца стрелка измерительного прибора устанавливается на деление 100 % регулировкой ширины щели, и величину установившегося при этом светового потока принимают за 100 % пропускания. При введении в поток излучения измеряемого образца стрелка измерительного прибора отклоняется пропорционально изменению потока, величина коэффициента пропускания

отсчитывается по шкале, отрегулированной в процентах пропускания или единицах оптической плотности.

2.5. СВЧ спектрометрия

В основе измерительного стенда в данной работе используется стандартный измеритель коэффициента стоячей волны (КСВН) и ослабления типа Я2Р-67, генератор качающейся частоты ГКЧ-60 и двухкоординатный самопишущий прибор Н-307. Дополнительно сконструирован волноводный тракт с измерительной ячейкой, в которой устанавливается кварцевая пробирка с исследуемой жидкостью. Применение кварца обусловлено малым поглощением энергии ЭМ волны СВЧ в данном материале [48]. В работе применяется метод экранирования для защиты измерительной ячейки от внешних помех и потерь при излучении. В качестве экрана используется запредельный волновод, который смонтирован в месте размещения ячейки с исследуемой жидкостью в измерительном волноводном тракте (рис. 10) [49, 50].

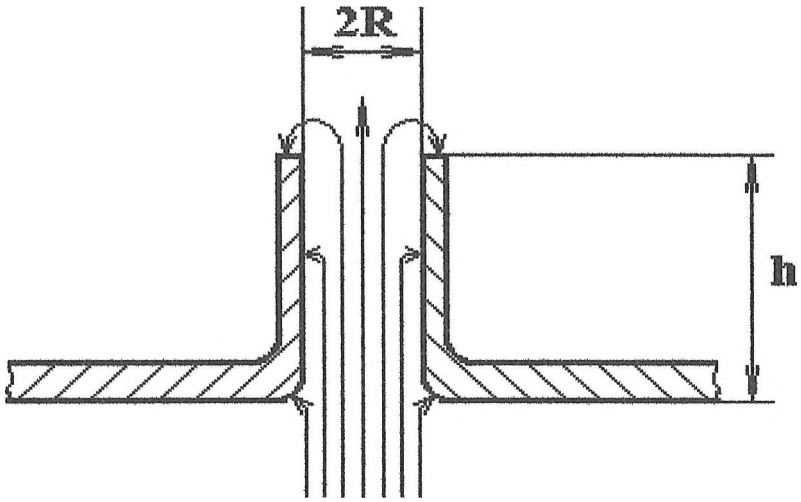

Рис. 10. Повышение эффективности экранирования с помощью запредельного волновода.

Критерием распространения волн по любому волноводу является неравенство

$$\lambda < (\lambda_{кр})_{\text{низшего типа волны}}$$

При $\lambda > \lambda_{кр}$ наступает режим отсечки, и распространения волн не происходит. Очевидно, что использовать запредельный волновод для целей обычной передачи энергии нельзя, но он достаточно эффективен для экранирования. Если выбрать размеры сечения волновода таким образом, чтобы при данной частоте обеспечивалось соотношение $\lambda >> \lambda_{кр}$, то затухание в волноводе будет определяться только величиной $\lambda_{кр}$. Она же, в свою очередь, зависит от геометрических размеров и формы волноводов [50].

В случае волны типа E_{01} (именно этот тип волны применялся работе) в круглом запредельном волноводе ослабление рассчитывается по формуле [50].

$$L \approx 20{,}8/R \text{ (дБ / ед. длины)} \qquad (1)$$

При диаметре трубки, используемой в нашей работе, d=7 мм применив формулу (1) ослабление, вносимое запредельным волноводом, составляет 30дБ/см. Следовательно, уже при длине трубки l=3см излучением из нее можно практически пренебречь. Если отверстие того же диаметра сделать непосредственно в стенке волновода, то потери были бы заметными.

Измерительная ячейка представлена на рис. 11.

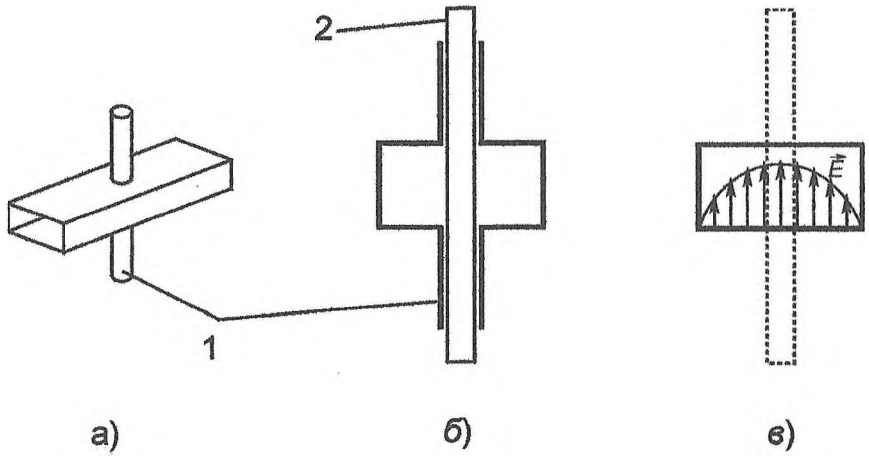

Рис. 11. Волноводная ячейка для исследования жидкостей: а) внешний вид; б) поперечное сечение волновода; *в*) распределение напряжённости электрического поля СВЧ волны в поперечном сечении волновода. Где 1 – запредельный волновод ($d < \lambda_c$), 2 – пробирка с исследуемой жидкостью.

Рассмотрим принцип регистрации диэлектрических свойств жидкостей в измерительном стенде (рис. 12).

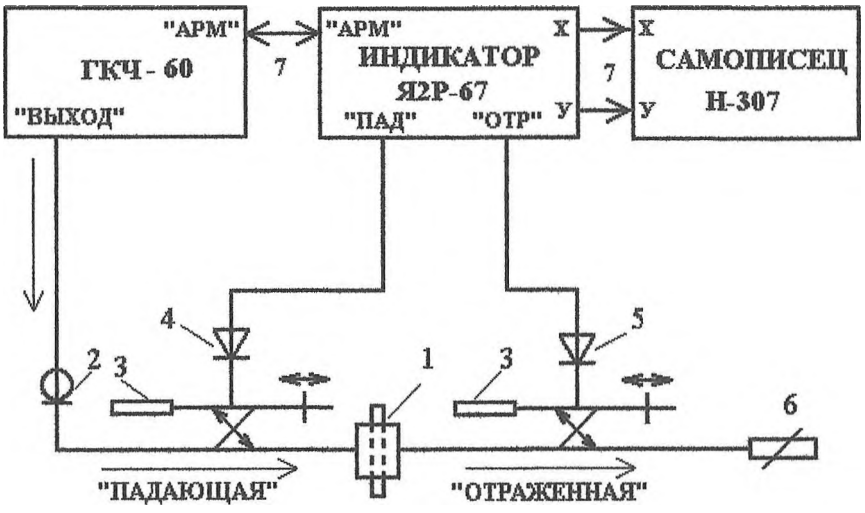

Рис.12. Блок-схема измерительного стенда. 1 – измеряемый объект, 2 – переход с ГКЧ на волноводный тракт, 3 – поглотитель, 4 – детектор направленный "Падающая", 5 – детектор направленный "Отраженная", 6 – согласованная нагрузка, 7 – соединительные кабели.

С генератора качающейся частоты ЭМ волна СВЧ поступает через коаксиально-волноводный переход в измерительный волноводный тракт. Сигналы, пропорциональные падающей и прошедшей мощностям, снимаются с детекторных головок, встроенных во вторичных трактах направленных ответвителей. Уровень напряжения на выходе детекторной головки падающей волны поддерживается постоянным системой автоматической регулировки мощности (АРМ) генератора. В индикаторе осуществляется усиление напряжения сигналов падающей и прошедшей волн на частоте модуляции СВЧ сигнала 100кГц, а так же их деление и визуальная индикация на экране ЭЛТ. Узкополосное усиление сигналов на частоте 100 кГц с дальнейшим синхронным детектированием в блоке индикатора позволяет увеличить чувствительность при регистрации на самопишущем приборе. При этом происходит увеличение соотношения сигнал/шум.

Спектральные исследования БА водных растворов в СВЧ – диапазоне проводили следующим образом: жидкость помещали в тонкостенные кварцевые пробирки, которые устанавливали в ячейке измерительного стенда в соответствии с конструктивной схемой. Далее измеряли коэффициент ослабления для данного водного раствора [51].

ГЛАВА.3 ПРОВЕДЕНИЕ, РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ ОПЫТОВ

3.1. Регистрация спектров жидкостей в оптическом диапазоне

Бесконтактная активация проводилась в стандартном бездиафрагменном электролизере (Приложение 1).

Опыт № 1:

Процесс бесконтактной активации дистиллированной воды и 0,006% раствора $KMnO_4$ в координатах время-ОВП представлен на рис. 13.

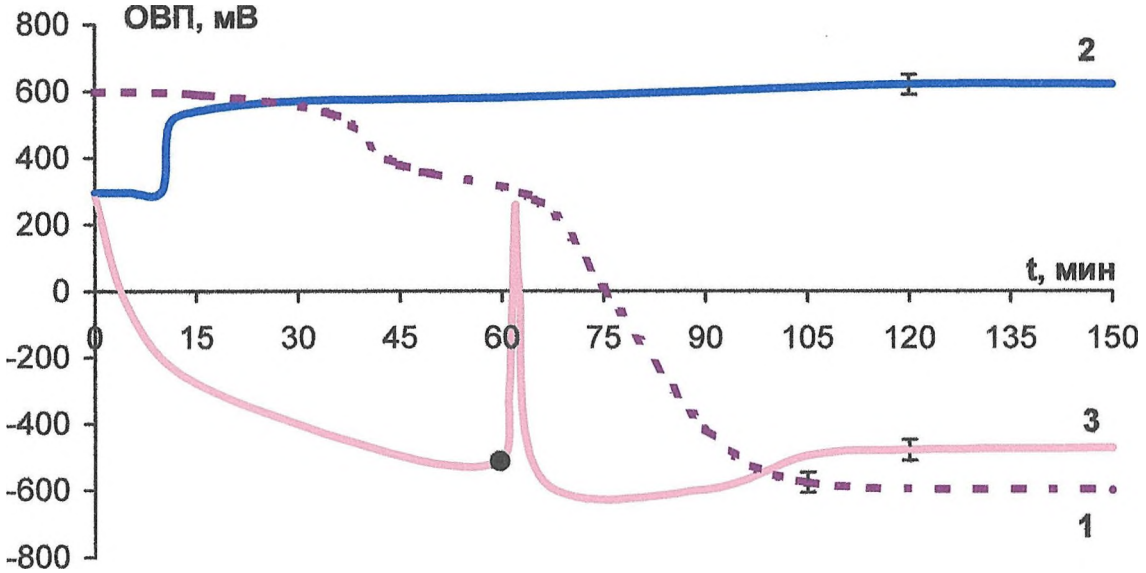

Рис. 13. Зависимость ОВП от времени активации: 1- бесконтактная активация готового 0,006% раствора $KMnO_4$; 2- контрольная дистиллированная вода (с добавлением 0,1% раствора $KMnO_4$ на 10 минуте); 3- бесконтактная активация дистиллированной воды (с добавлением 0,1% раствора $KMnO_4$ на 60 минуте). Точками отмечены моменты добавления раствора $KMnO_4$.

Регистрация спектров пропускания растворов проводилась в диапазоне 200-750 нм на спектрофотометрах СФ-26, СФ-2000 в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 мм (см. п. 2.1, 2.2).

Опыт № 2:

Характерный спектр пропускания БА 0,008% раствора перманганата калия представлен на рис. 14. В этом эксперименте раствором сравнения являлся исходный раствор $KMnO_4$, то есть находящийся в равновесном термодинамическом состоянии.

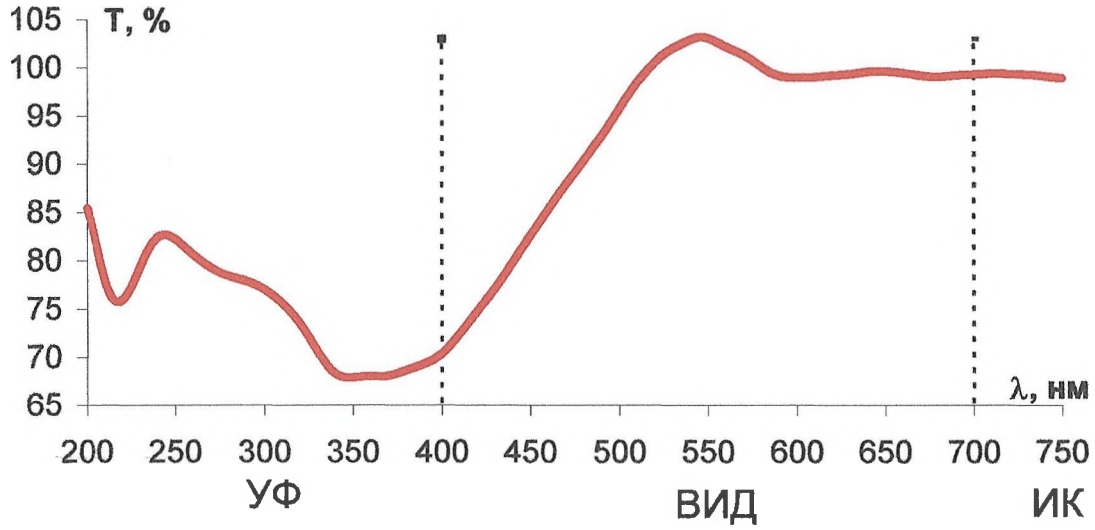

Рис. 14. Спектр пропускания бесконтактно активированного 0,008% раствора перманганата калия.

Наблюдается область уменьшения пропускания в диапазоне от 200 до 550 нм. Отмечены минимумы пропускания на длинах волн 215 и 344 нм и максимум пропускания на длине волны 545 нм.

Опыт № 3:

Проводилась регистрация спектров пропускания растворов перманганата калия различных концентраций. Спектры представлены на рис. 15.

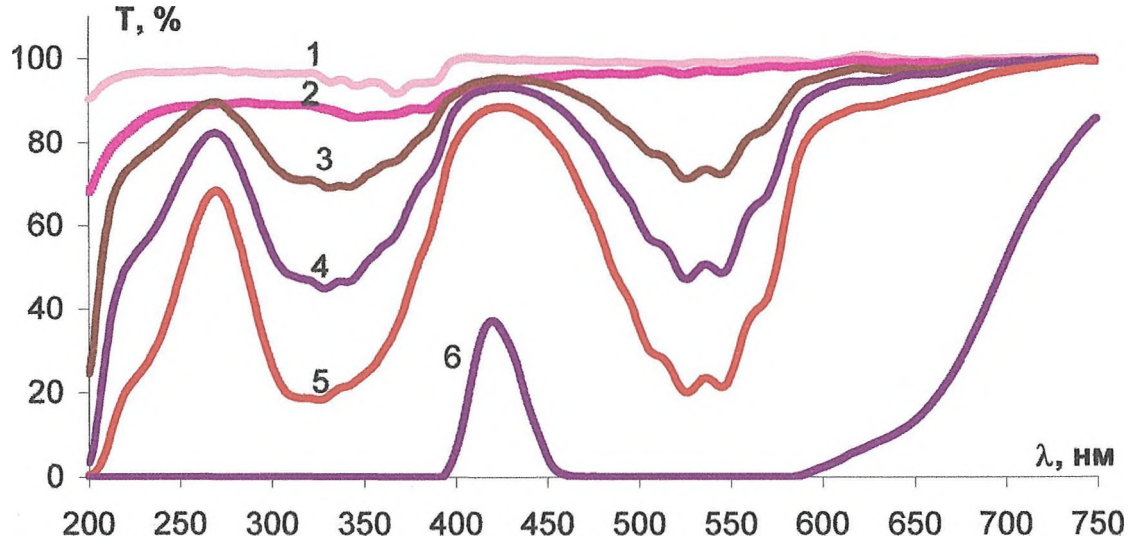

Рис. 15. Спектры пропускания растворов перманганата калия разной концентрации 1-0,00009%, 2-0,0002%, 3-0,0017%, 4-0,0042%, 5-0,008%, 6-0,1%.

Раствором сравнения являлась дистиллированная вода. Особенности зависимости коэффициента пропускания раствора перманганата калия от концентрации не обнаружены. С увеличением концентрации раствора пропускание уменьшается. Для растворов высоких концентраций (порядка 0,1 %) наблюдается окно прозрачности в области 425 нм, которое исчезает в процессе бесконтактной активации (рис. 16).

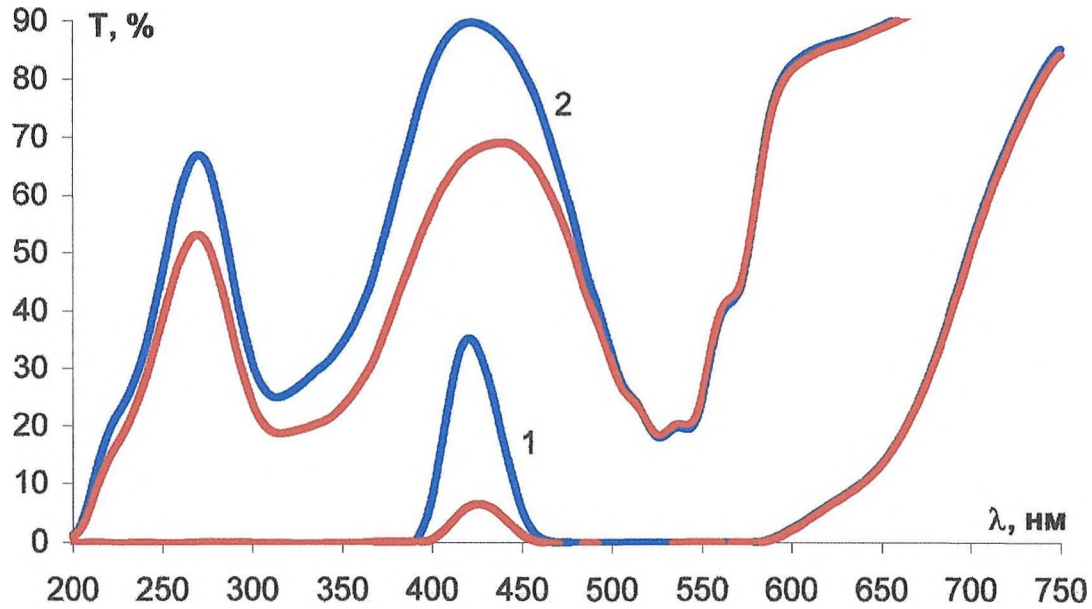

Рис. 16. Спектры пропускания растворов перманганата калия (синий – контроль, красный – бесконтактно активированный) различных концентраций: 1 – 0,1%, 2 – 0,0017%.

Опыт № 4:

С целью выявления особенностей динамики изменения спектра проводилась регистрация спектров пропускания БА 0,0008% раствора перманганата калия в процессе активации в течение 3 часов с интервалом 5 минут (рис. 16). В этом эксперименте раствором сравнения являлся исходный раствор $KMnO_4$.

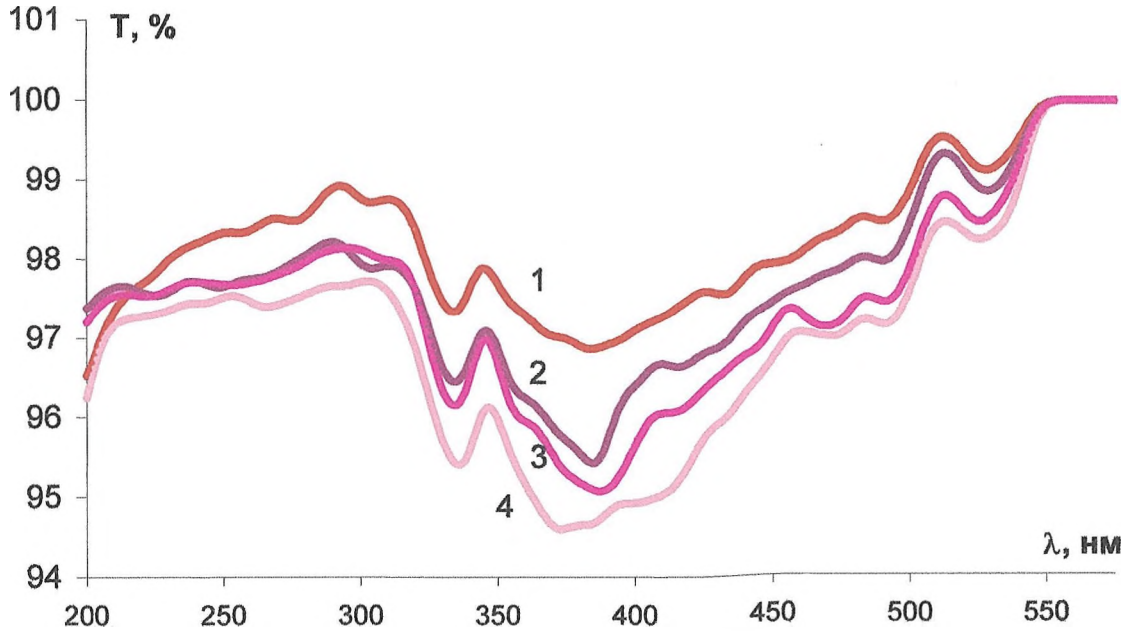

Рис. 16. Спектры пропускания бесконтактно активированного 0,0008% раствора перманганата калия в процессе активации. 1 – 60 минут активации, 2 – 110 минут активации, 3 – 150 минут активации, 4 – 180 минут.

Временные срезы спектров на частотах 390, 470, 500, 528 нм представлены на рис.17.

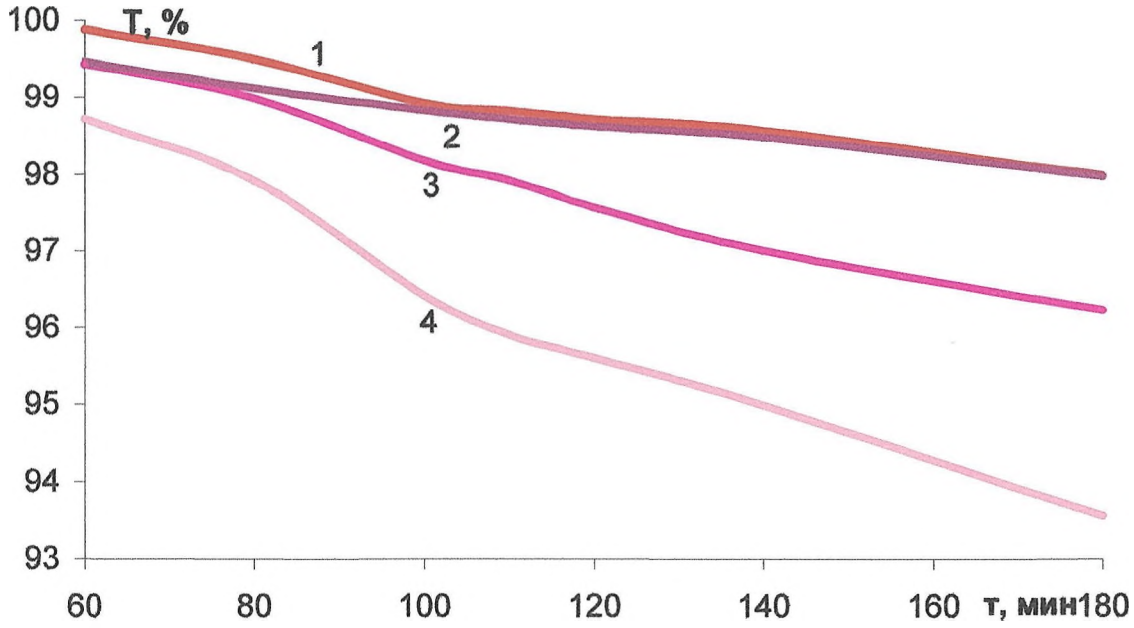

Рис. 17. Временные срезы спектров пропускания бесконтактно активированного 0,0008% раствора перманганата калия в процессе активации. 1 – 500 нм, 2 – 528 нм, 3 – 470 нм, 4 – 390 нм.

Динамика изменения спектра БА растворов имеет частотную зависимость.

Опыт № 5:

Известно, что малейшие изменения химического состава электролита влияют на процесс электрохимической активации. Соответственно должен меняться и спектр излучения активной среды, который, в свою очередь, является причиной бесконтактной активации жидкостей. Был проведен следующий эксперимент: проба раствора перманганата калия разделялась на три части. Две части подвергались бесконтактной активации в бездиафрагменных электролизерах с разными активными растворами. Третья часть использовалась в качестве контроля. Характерные спектры для 0,0042% раствора $KMnO_4$ представлены на рис. 18.

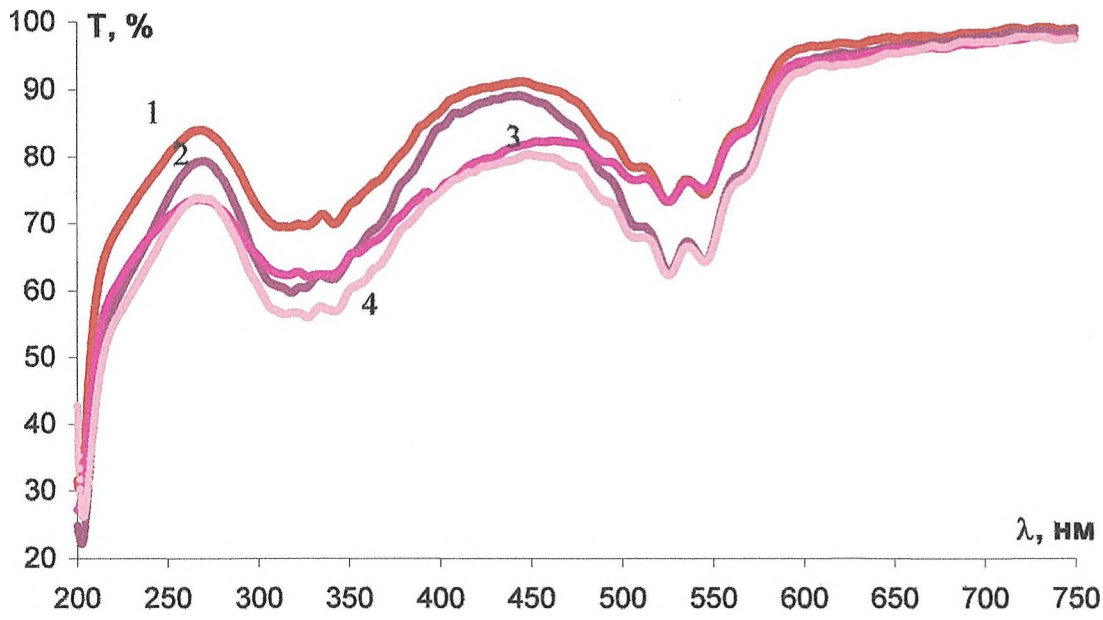

Рис. 18 Спектры пропускания бесконтактно активированного 0,0042% раствора перманганата калия: 1 – через 1 час после начала активации в растворе соли, 2 – через 1 час после начала активации в растворе соды, 3 – через 2 часа после начала активации в растворе соли, 4 – через 2 часа после начала активации в растворе соды.

В данном эксперименте раствором сравнения являлась дистиллированная вода. Наблюдается отличие спектров пропускания, из чего можно сделать вывод, что процессы бесконтактной активации жидкостей в разных активных средах отличаются.

3.2. Регистрация спектров жидкостей в СВЧ диапазоне

Опыт № 1:

По аналогии с работами по аномальному поглощению электромагнитных волн в диапазоне КВЧ [27] проводили, согласно методике (см. п. 2.3), спектральные исследования БА водных растворов перманганата калия в СВЧ диапазоне на измерительном стенде для исследования жидкостей. Предварительные результаты представлены на рис.19.

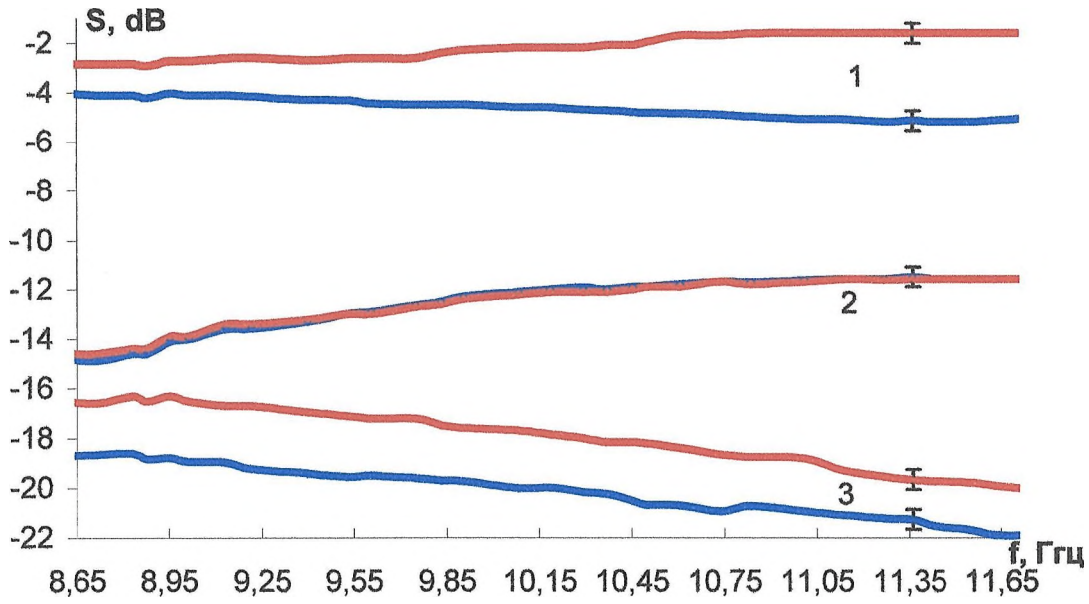

Рис.19 Спектры пропускания растворов перманганата калия (синий – контроль, красный – бесконтактно активированный) при различных диаметрах пробирки: 1 – 1мм, 2 – 4 мм, 3 – 6,5 мм.

Известно, что для бесконтактно активированных водных растворов наблюдается уменьшение коэффициента ослабления [51]. В данной работе при определенных диаметрах пробирки такого уменьшения не обнаружено, что может свидетельствовать о нелинейных процессах поглощения СВЧ волн в бесконтактно активированных жидкостях. С учетом диэлектрической проницаемости данный эффект объясняется тем, что длина волны в пробирке соизмерима с диаметром пробирки.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований:

1. Впервые обнаружен аномальный эффект изменения оптических спектров пропускания бесконтактно активированных жидкостей.
2. Проведено исследование динамики изменения спектров БА растворов перманганата на различных частотах. Динамика изменения спектра БА растворов имеет частотную зависимость.
3. Показана зависимость процесса бесконтактной активации от параметров активной среды.
4. Исследована зависимость спектров пропускания в СВЧ диапазоне для контрольных и бесконтактно активированных растворов от диаметра исследуемого образца. Не наблюдается отличий при определенном диаметре пробирки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, раствор перманганата может играть роль детектора (индикатора) процесса бесконтактной активации растворов и, косвенно, изменения микрокластерной структуры жидкостей.

Основываясь на свойстве раствора перманганата калия изменять окраску в ходе активации, можно разработать компактные и недорогие датчики (индикаторы) активации, позволяющие бесконтактно (без вмешательства в исследуемую среду), определять наличие процесса бесконтактной активации, а также степень эффекта БА.

Сам способ БАЖ может послужить основой для новых методов и устройств неравновесной резонансной спектрометрии при обнаружении сверхмалых количеств растворенных веществ и изменений при различных физических воздействиях на жидкости.

Предположительно регистрация изменений в жидкостях методами абсорбционной спектроскопии позволит в дальнейшем выявить особенности микрокластерной структуры и объяснить причину столь необычного поведения активированной жидкости.

Результаты работы доложены и опубликованы: на 10-ой Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых [52] и на 6-ой Российской Университетско-Академической Научно-Практической Конференции [53].

ЛИТЕРАТУРА

1. Широносов В. Г., Широносов Е. В. Опыты по БА воды. Сб. тез. докл. 2-го Международного симпозиума. Электрохимическая активация в медицине, с/х, промышленности. - М.: ВНИИИМТ НПО “ЭКРАН”. 1999. Ч. 1. с. 66.
2. Сидякин В. Г. Влияние флуктуаций солнечной активности на биологические системы. // Биофизика, том 37, вып. 4, 1992. с. 647 - 653.
3. Естественные и техногенные низкочастотные мегнитные поля как факторы, потенциально опасные для здоровья / Птицина Н. Г., Виллорези Дж, Дорман Л. И. и др. // УФН, т.168, №7, 1998. с. 767 - 791.
4. Широносов В.Г. // Электрохимическая активация в медицине, сельском хозяйстве, промышленности: 1-й Международный симпозиум. - М.: ВНИИМТ АО НПО "Экран". 1997. - 220 с.
5. Широносов В.Г. Задача двух магнитных диполей с учетом уравнений движений их спинов / В.Г. Широносов // Изв. вузов, Физика, 1985, №7. с. 74 - 78.
6. Широносов Е.В. Бесконтактная активация жидких сред / Е.В. Широносов // Дипломная работа. Ижевск, УдГУ, каф. Биомедфизики. 2000.
7. Смирнов А.Н., Лапшин В.Б. Супранадмолекулярные комплексы воды // Электронный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ», 2004.
8. Бахир В. М. Электрохимическая активация. Ч.1. - М.: ВНИИИМТ НПО “ЭКРАН”. 1992. - 401 с.
9. Леонов Б. И. Электрохимическая активация воды и водных растворов. Прошлое, настоящее и будущее. Сб. тез. докл. 1-го Международного симпозиума. Электрохимическая активация в медицине, с/х, промышленности. - М.: ВНИИИМТ НПО “ЭКРАН”. 1997. с. 1.
10. Прилуцкий В.И., Бахир В.М. Электрохимически активированная вода: аномальные свойства, механизм биологического действия. - М.: ВНИИИМТ НПО “ЭКРАН”. 1997. - 228 с.

11. Герловин И.Л. Основы единой теории всех взаимодействий в веществе / И.Л. Герловин. - Л.: Энергоатомиздат, 1990. - 432 с.
12. Слесарев В. И., Шабров А.В. Влияние структкры воды на ее статические и динамические свойства. II Международный Конгресс «Слабые и сверх слабые поля и излучения в биологии и медицине». - СПб.: 2000. с. 102 - 104.
13. Онацкая А.А., Музалевская Н.И. Активированная вода.- в кн. «Химия – традиционная и парадоксальная». - Л.: Изд. ЛГУ, 1985. с.88-113.
14. Стехин А. А., Яковлева Г. В., Ишутин В. А. О механизме активации воды. Сб. тез. докл. 2-го Международного симпозиума. Электрохимическая активация в медицине, с/х, промышленности, 1999. Ч. 1. с. 123.
15. Бут А. И. Электронно-ионные процессы водных структур живых организмов и продуктов их переработки. - М.: Экспертинформ. 1992. - 149 с.
16. Широносов В.Г. Резонанс в физике, химии и биологии / В.Г. Широносов. - Ижевск: Изд-во Удмурт., ун-та, 2001. - 92 с.
17. Гайдук В.И. Вода, излучение, жизнь. - М.: - Из серии: новое в жизни, науке, технике. Ж-л. Физика № 7. 1991. 64 с.
18. Волошин В.П., Желиговская Е.А.,. Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И., Тытик Д.Л. Структуры сеток водородных связей и динамика молекул воды в конденсированных водных системах// Российский Химический Журнал. - 2001. - Т. XLV. - № 3.
19. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. - М.: Мир. 1976. - 595 с.
20. Кочнев И.Н., Винниченко М.Б., Смирнова Л.В. Температурные аномалии спектра поглощения и показателя преломления воды// Исследование воды и водных систем физическими методами. - Л.: Изд. Лен. унив., 1989. вып. 6. с. 42-51.

21. Гапочка Л.Д., Гапочка М.Г., Королев А.Ф., Рощин А.В., Сухоруков А.П., Сысоев Н.Н., Тимошкин И.В. Механизмы функционирования водных биосенсоров электромагнитного излучения // Биомедицинская радиоэлектроника, № 3, 2000. с. 48–55.
22. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.С. Основы физики воды. - Киев: Наукова думка. 1991. - 669 с.
23. Бецкий О. В., Голант М. Б., Девятков Н. Д. Миллиметровые волны в биологии. -М.: Знание. 1988. - 64 с.
24. Пономарев О. А., Фесенко Е. Е. Свойства жидкой воды в электрическом и магнитном полях. // Биофизика, т. 45, вып. 1, 2000. с. 389.
25. Синицын Н. И., Петросян В. И., Ёлкин В. А., Девятков Н. Д., Гуляев Ю. В., Бецкий О. В. Особая роль системы «миллиметровые волны – водная среда» в природе. // Биомедицинская радиоэлектроника, № 1, 1999. с. 3 - 21.
26. Гапочка Л.Д., Гапочка М.Г. Воздействие электромагнитного излучения КВЧ и СВЧ диапазонов на жидкую воду. // Вестник Московского Университета, сер.3, физика, т. 35, вып. 4, 1994.
27. Беляков Е.В. Высокодобротный резонанс в волноводе с сильнопоглощающим диэлектриком. // Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ, вып. 9, 1986.
28. Девятков Н.Д., Петросян В.И. Метод исследования изменений резонансных структур биологических жидкостей под воздействием низко интенсивного лазерного излучения. // Радиотехника, № 9, 1996.
29. Брандт А.А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. - М.: Физматгиз, 1963.
30. Измерение диэлектриков на СВЧ: обзоры по электронной технике. Сер. Электроника СВЧ / Алексеева Н.А., Солоухина Н.Г. - М.: ЦНИИ Электроника, вып. 15, 1975.

31. Коротков К.Г. Разработка научных основ и практическая реализация биотехнических измерительно-вычислительных систем анализа газоразрядного свечения, индуцированного объектами биологической природы. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. док.тех. наук. 1999. СПб. 32 с.
32. Фесенко Е.Е. О необычных спектральных свойствах воды в тонком слое / Е.Е. Фесенко, Е.Л. Терпугов // Биофизика, 1999,т. 44, №1. с. 5-9.
33. Николов О.Т., Жилякова Т. А. Измерения комплексной диэлектрической проницаемости жидких диэлектриков с большими потерями. // Физ. химии, т. 65, вып. 5, 1999. с. 1313-1316.
34. Зубарева Г.М., Шматов Г.П., Каргаполов А.В. // Сб. материалов 5-го международного конгресса «Экватек-2002». Москва. 2002. С.628.
35. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. - М.: Наука, 1986.
36. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР – спектроскопия. - М.: Физматгиз, 1963.
37. Дубровская О.А., Мулахметов Р.Ф., Широносов В.Г. Феномен бесконтактной активации от микрогидрина и при химических реакциях. Екатеринбург.: Сборник тезисов ВНКСФ-8. 2002. - 597-599 с.
38. Алехин С.А. Методическая рекомендация N4. Сокращение вегетационного периода, ускорение роста растений и увеличение урожайности садово-огородных культур с использованием электроактивированных водных растворов. 1992 - 12 с.
39. Каратаева С.Ю. Феномен бесконтактной активации жидкости живыми организмами. Сб. тезисов ВНКСФ-10. Екатеринбург-Москва: 2004. с. 825-827.
40. Казанкин Д. С. Феномен бесконтактного действия электрохимически активированных водных растворов на динамику оседания эритроцитов. Екатеринбург-Москва: Сборник тезисов ВНКСФ-10. 2004. с. 822-824.
41. Алексеев В.Н. Количественный анализ. - М.: Изд. Химия.- 1972.

42.Парменов К.Я. Книга для чтения по химии.- М.: Изд. Министерства Просвещения.- 1961.

43.Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. - М.: Изд. Высшая школа.- 1976.

44.Шарло Г. Методы аналитической химии. - М.: Изд. Химия.- 1965.

45.Левшин Л.В., Салецкий А.М. Оптические методы исследования молекулярных систем. - М.: Изд. Московского Университета.- 1994.

46.Алимарин И.П., Иванов В.М. Практическое руководство по физико-химическим метолам анализа. - М.: Изд. Московского Университета.- 1987.

47.Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия марганца. - М.: Изд. Наука.- 1974.

48.Харвей А. Ф. Техника сверхвысоких частот. - М.: Сов. радио, 1965. 783 с.

49.Конструирование экранов и СВЧ-устройств: Учебник для вузов / Под ред. Чернушенко А. М. - М.: Радио и связь. 1990. - 352 с.

50.Лебедев И. В. Техника и приборы сверхвысоких частот. - М.: Высш. шк. 1972. - 512 с.

51.Коновалова Н.А. СВЧ – методы исследования активированных водных растворов / Дипломная работа. Ижевск, УдГУ, каф. Биомедфизики. 2002.

52.Бердова Е. С., Широносов В. Г., Глухова Н.А., Курганович В. С. Феномен изменения спектров растворов перманганата калия при бесконтактной активации. Сб. тезисов ВНКСФ-10. Москва: 2002. с. 543.

53.Бердова Е.С., Широносов В. Г., Глухова Н.А., Курганович В. С. Феномен изменения спектров пропускания водных растворов перманганата калия при бесконтактной активации. Сб. тезисов 6-ой Российской Университетско-Академической Научно-Практической конференции. Ижевск: 2004.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Бездиафрагменный электролизер

Бесконтактная активация проводилась в бездиафрагменном электролизере, в который помещали герметичные тонкостенные диэлектрические емкости для БАЖ (толщина пленки ~0.1мм), заполняемые исследуемой жидкостью. Электролизеры наполняли водопроводной водой V=1л с добавлением поваренной соли NaCl 9г/л. После проведения БАЖ измерялся параметр ОВП (Eh) растворов (платиновым электродом с хлорсеребряным электродом сравнения) при помощи pH-метра-милливольтметра pH-150, погрешность которого ΔОВП составляет ±10 мВ.

Схема процесса бесконтактной активации представлена на рис.16.

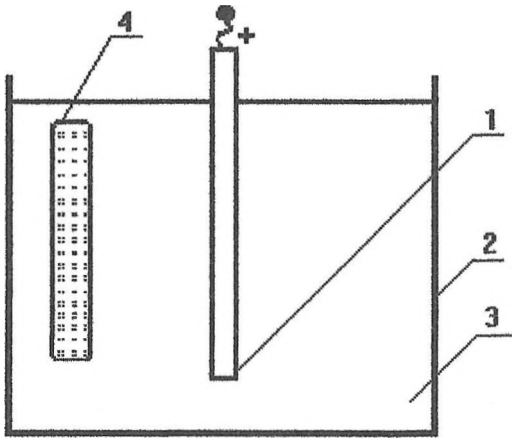

Рис.16. Схема электрохимического активатора. 1 - анод, 2 - катод, 3 - ЭХА раствор, 4 - емкость с БАЖ.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Технические характеристики спектрофотометров СФ-2000 и СФ-26

Спектральный диапазон спектрофотометра СФ-2000: от 200 до 750 нм. Диапазон измерений спектральных коэффициентов направленного пропускания – от 1 до 100 %.

Предел допускаемого значения абсолютной погрешности прибора при измерении спектральных коэффициентов направленного пропускания 1,0 %.

Предел допускаемого значения абсолютной погрешности установки длины волны в диапазоне от 200 до 390 нм составляет ±0,4 нм, а в диапазоне от 390 до 750 нм составляет ±0,8 нм.

Спектральный диапазон спектрофотометра СФ-26: от 186 до 1100 нм. Основная погрешность измерений коэффициента пропускания 1,0 %. Предел допускаемого значения абсолютной погрешности установки длины волны в различных диапазонах указан в таблице 3.

Таблица 3.

Диапазон, нм	Погрешность установки длины волны, нм
186 – 300	±0,1
300 – 350	±0,2
350 – 400	±0,3
400 – 550	±0,5
550 – 1100	±1,0

Допускается к защите

Зав. каф. ТФНМ,

к.ф.-м.н. Ладьянов В.И.

« __» _____ 2004 г._____

подпись

Научный руководитель

к.ф.-м.н. Широносов В.Г.

«15» июня 2004 г._____

подпись

Рецензент

Доцент кафедры общей физики

УдГУ,

к.ф.-м.н. Милютин И.В.

«15» июня 2004 г._____

подпись