

Изменение коллигативных свойств деминерализованной воды в процессе фильтрации/дистилляции.

Данилов Ю.Д. (фак. Биоинженерии, Университет шт. Вашингтон, США)

e-mail: mail@naturelaws.org

Резюме

Представлены экспериментальные данные измерений pH в процессе дистилляции или фильтрации с помощью обратного осмоса. Проверено влияние CO₂ на изменение уровня pH в ходе процесса дистилляции и показано, что в отсутствие CO₂ процесс дистилляции приводит к такому же изменению pH. Проведены измерения точек замерзания и кипения остаточной и дистиллированной или фильтрованной воды, выявившие изменения этих свойств. Выдвинута гипотеза, что причиной изменений является перераспределение концентрации гидроксония (молекулы воды с избыточным протоном) в остаточной и дистиллированной воде вследствие высокого коэффициента диффузии протонов в воде. Процесс испарения, приводящий к обогащению воды протонами, дает простое объяснение образованию разности потенциалов в атмосфере и между облаками и землей.

Введение.

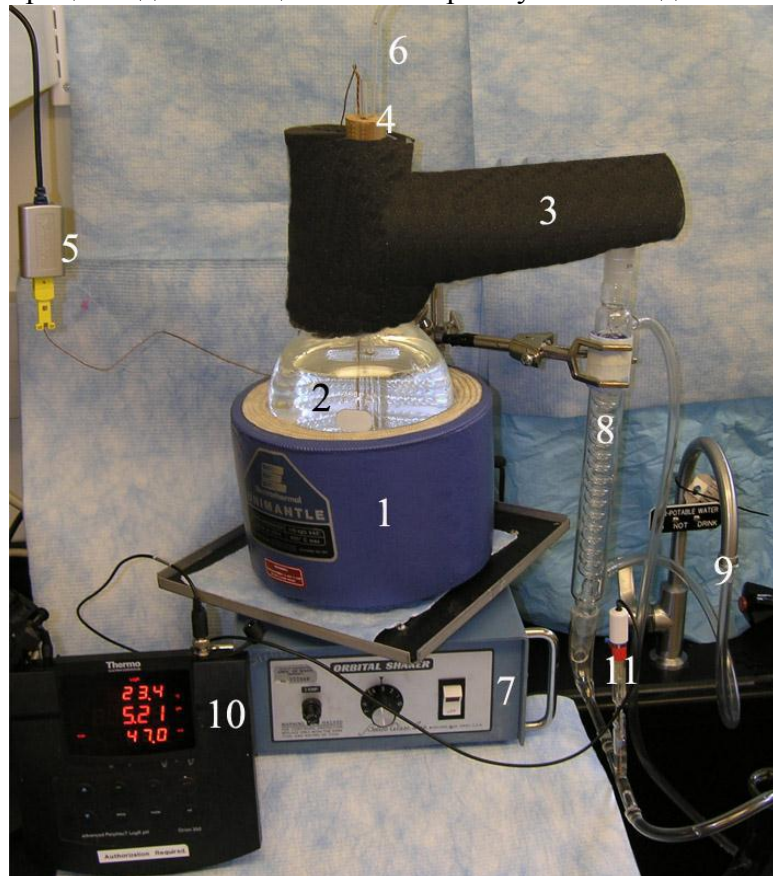
Деминерализация воды с помощью дистилляции и фильтрации обратным осмосом часто используется химиками и биологами для постановки экспериментов. Оба эти процесса приобретают также важное значение в наши дни в связи со значительным загрязнением природной воды промышленными отходами, приводящим к необходимости очистки воды для употребления в повседневной жизни. Было замечено, что оба процесса приводят к изменению уровня pH в процессе дистилляции/фильтрации. Это явление обычно объясняется влиянием двуокиси углерода, присутствующего в воздухе.

Следует также отметить, что образование избыточного протона в воде и его высокий коэффициент диффузии привлекают внимание более двухсот лет со дня публикации Гротгусом в 1806 году статьи с описанием механизма передачи протона от молекулы к молекуле путем образования/разрыва ковалентной связи. Внимание к этому явлению увеличилось в наши дни(1,2,3,4). Обширный обзор публикаций, посвященных изучению влияния высокой диффузии протонов на протекание химических реакций, в том числе и в биологических объектах, был сделан Samuel Cukierman(5). И даже этот обзор не исчерпывает интереса к этому явлению среди современных химиков и биологов.

Считается, что коэффициент диффузии протона в несколько раз превышает подвижность других одновалентных катионов и что избыточный протон может передвигаться по всей цепочки водородных связей в воде со скоростями, значительно превышающими обычную диффузию. И это интуитивно понятно, принимая во внимание, что образование ковалентной связи при его присоединении к ядру кислорода в молекуле воды должно сопровождаться выделением фотона с энергией (порядка 4,6 кДж/моль - длиной волны порядка 270 нм.), достаточной для разрушения ковалентной связи соседнего протона, или протона в соседней молекуле воды. Таким образом, образовавшись в воде, избыточный протон может существовать в ней, перемещаясь от молекулы к молекуле, внося значительный вклад в химические и биологические процессы.

В наши дни, для регистрации участия протонов в химических реакциях применяются довольно изощренные методы, типа флуоресцентной спектрометрии, сверхбыстрой инфракрасной спектроскопии и другие. Они дают хорошие свидетельства работы механизма Гротгуса, который можно использовать для интерпретации результатов измерений концентрации гидроксония с помощью рН-метра.

Экспериментальная часть. Для проверки влияния CO_2 на изменение свойств воды в процессе дистилляции была собрана установка дистилляции воды, состоящую из:



1. Нагревателя, вмещающего двухлитровую колбу

2. Колбы с отводом (3),

4. Пробки со встроенными стеклянными трубками для подачи азота (6), и для отбора проб остаточной воды. А также термопары с тефлоновым покрытием, присоединенной к компьютеру через интерфейс (5).

7. Устройство перемешивания путем возвратно-поступательного перемещения стола.

8. Конденсора в виде стеклянной спиральной трубки, помещенной в охладитель (9) с проточной водой.

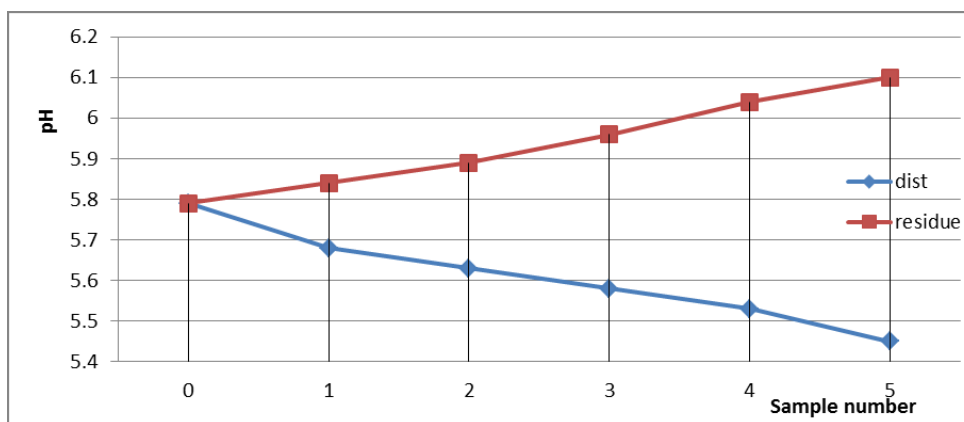
10. рН-метра.

Фиг. 1

Колба наполнялась 2 литрами воды, трижды прошедшей деминерализацию с помощью процесса обратного осмоса (далее по тексту ДМ вода). Измерения уровня рН проводились шесть раз в процессе дистилляции. Первое измерение до начала дистилляции и последующие последовательно после образования каждых 250-300 мл. дистиллята. Измерения рН ДМ воды, дополнительно прошедшей дистилляцию, требуют интенсивного перемешивания в процессе измерения для усреднения показаний, поскольку такая вода имеет тенденцию к образованию сложной кластерной структуры вокруг измерительного электрода, приводящей к нестабильности показаний. Механическое перемешивание или вибрация позволяет разрушать такие структуры, давая устойчивый отсчет уровня рН.

Измерения проводились с помощью рН-метра Thermo scientific Orion 350 с электродом, селективным к H^+ ионам: 8220BNWP PerpHecT ROSS combination pH electrode со стеклянным корпусом и водозащитным BNC разъемом.

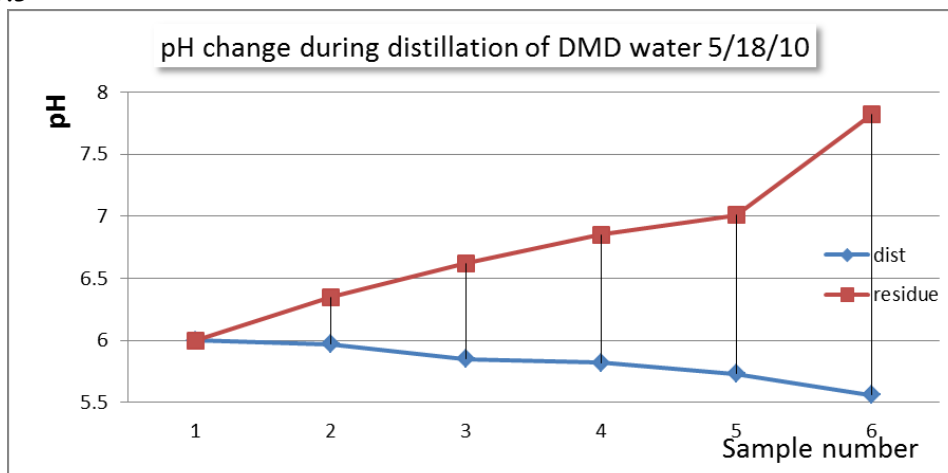
Результаты измерений приведены на графике Фиг.2



Фиг. 2

График показывает изменение уровня pH как дистиллированной воды, так и остаточной воды в процессе дистилляции. Обычно изменение уровня pH в процессе дистилляции объясняется реакцией: $2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO}_3$ (carbonic acid) $\rightarrow (\text{H}_3\text{O}^+)$ (hydronium ion) + (HCO_3^-) (bicarbonate ion). Однако поведение остаточной воды несколько озадачивало, поскольку не было подвержено влиянию CO_2 . Для проверки влияния CO_2 был проведен следующий эксперимент.

На первой ступени эксперимента воздух в колбе был заменен чистым газообразным азотом, путем пропускания азота через стеклянную трубку в пробке, опущенную ниже уровня воды для образования пузырей (фиг.1 (6)). Затем из колбы были на один час убраны газы с помощью подачи централизованной вакуумной откачки с давлением 370 мм ртутного столба. Процесс подачи вакуума сопровождался интенсивным перемешиванием воды в течение минуты с помощью покачивания колбы (fig.1 (7)) каждые пятнадцать минут для удаления газов на стенках колбы. Затем вакуум был снова заменен на газообразный азот, подававшийся в колбу в течение всего эксперимента в виде пузырьков в воде, и одновременно был включен нагреватель, в который опущена колба. В процессе дистилляции измерялся уровень pH дистиллированной воды и остаточной воды в колбе. Результаты измерений приведены на графике Фиг.3



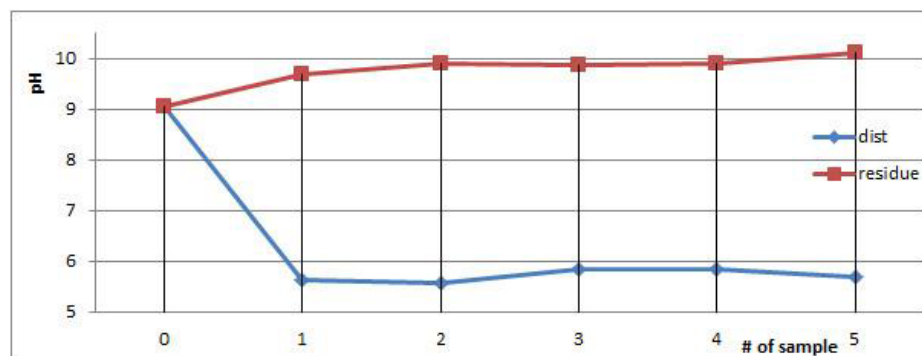
Фиг.3

Кроме того, параллельные измерения температуры воды в колбе показали, что после выпаривания большей части воды из колбы, примерно до объема 400-500 ml. остатка, температура парообразования повышается примерно на три градуса, доходя до уровня 103° по Цельсию. Измерения точки замерзания путем наблюдения кристаллизации воды в стеклянной

камере с расстоянием между стенками 1 мм., помещенной в поляризационный микроскоп, показали, что остаточная вода также замерзает быстрее дистиллированной, давая разницу показаний в три градуса по Цельсию.

Стало очевидно, что влияние двуоксида углерода при дистилляции незначительно. Было сделано предположение, что причиной полученных различий физических свойств конденсированной после испарения и остаточной воды является удаление из воды в результате кипячения свободных протонов, имеющих значительную подвижность, что приводит к снижению общей кинетической энергии, имеющейся в воде при данной температуре.

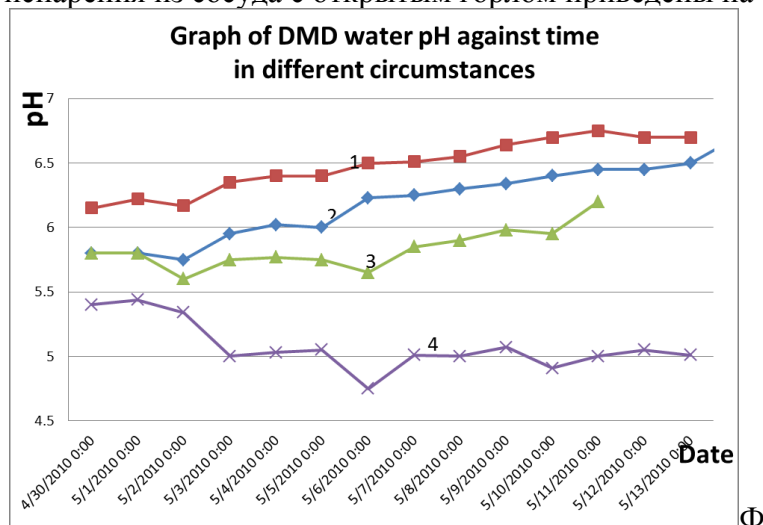
Для подтверждения этого предположения измерения в процессе дистилляции были проделаны для других типов воды. Вода из городского водоснабжения в районе UW в Сиэтле подвергается озонированию, приводящему к образованию большого количества свободных радикалов. Уровень рН этой воды близок к 9 единицам. Измерения в атмосфере чистого азота после часовой вакуумизации при остаточном давлении 0,5 атм. дали следующие результаты (фиг.4):



Фиг. 4.

Различия между дистиллированной и остаточной водой видны с первого измерения после начала процесса дистилляции.

Дополнительные эксперименты для различных образцов ДМ воды в процессе медленного испарения из сосуда с открытым горлом приведены на фиг.5.



иг. 5

1. – кипяченая ДМ вода в 200 ml открытом стакане, хранившемся в шкафу с закрытой дверцей.
2. – ДМ вода в 200 ml открытом стакане, хранившемся в шкафу с закрытой дверцей.
3. – ДМ вода в 200 ml открытом стакане, хранившемся на полке в ярко освещенной лаборатории
4. – ДМ вода в закрытом пластиковом сосуде 10 литров, хранившемся на полке в ярко освещенной лаборатории

Все образцы воды были взяты из одного того же источника ДМ воды, прошедшей тройную фильтрацию обратным осмосом. Первая кривая показывает изменение рН ДМ воды,

подвергнутой нагреванию и кипячению в течение одной минуты. Из графика видно, что даже кратковременное кипячение изменяет уровень рН на пол единицы, что может быть принято в качестве подтверждения факта удаления свободных протонов из воды в процессе кипячения. Испарение воды при комнатной температуре в неосвещенном месте также приводит к изменению рН, хотя и значительно более медленному по сравнению с кипячением. Это демонстрируют кривые 1 и 2. На кривой 3 показана та же вода в почти аналогичных условиях, за исключением того, что она хранилась на полке в лаборатории, круглосуточно ярко освещенной искусственным светом люминесцентных ламп жесткого белого цвета. Этот график может дать почву для предположения, что воздействие света может приводить к образованию дополнительных свободных протонов за счет диссоциации воды. Однако процесс испарения все же приводит к увеличению уровня рН оставшейся воды.

Еще одним подтверждением обогащения испаренной воды свободными протонами могут служить измерения уровня рН воды собранной во время дождей в районе университета в Сиэтле штат Вашингтон, США. Эти измерения всегда дают уровень рН дождевой воды между 5,8 и 6,3 единиц, что также можно объяснить избытком свободных протонов. Это обстоятельство всегда относится к воздействию двуокиси углерода в воздухе с помощью реакции: $2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow (\text{H}_3\text{O}^+) + (\text{HCO}_3^-)$. Не исключая, а подтверждая факт присутствия избыточного протона в воде, эта реакция также заставляет отвечать на нелегкий вопрос присутствия иона HCO_3^- . Оба процесса могут приводить к одному результату при измерении рН и не совсем ясно, какой должен и может преобладать в изменениях рН дождевой воды. Пары воды всегда присутствуют в атмосфере, однако это не приводит к полному поглощению двуокиси углерода из воздуха. Еще меньшее влияние двуокись углерода может оказать на дождевые капли.

Открытым оставался вопрос: почему ДМ вода имела такой низкий уровень рН, ведь она не подвергалась дистилляции. Были проведены измерения уровней рН начальной, фильтрованной и остаточной воды, удаляемой из системы очистки обратным осмосом. Измерения с различными установками фильтрации обратным осмосом дают примерно один результат, который можно считать вполне идентичным с точки зрения относительных значений рН, которые всегда ниже для фильтрованной воды, и всегда выше для удаляемой из системы, остаточной воды при сравнении со значением рН воды, поступающей в систему. Эти результаты также могут служить подтверждением факта, что протоны в силу высокой диффузионной способности и малых размеров проникают через фильтры тонкой очистки легче других молекул воды, оставляя большую концентрацию анионов в остаточной воде.

Обсуждение результатов. Первое, на что следует обратить внимание в поставленных экспериментах, это конечно ограниченность информативности измерений рН, а также точности и разрешающей способности. Значения измеренных рН могут зависеть от ионной силы раствора(6). Однако все проведенные измерения используют измерения относительных изменений одной и той же субстанции – деминерализованной воды. Независимо от точности измерений абсолютных значений, они дают хорошее представление об изменении относительных концентраций гидроксония. Кроме того, интенсивное перемешивание позволяет добиться хорошего усреднения показаний такой сложной по структуре системы, как вода, склонной к построению кластеров на основе водородной связи молекул. А возможные абсолютные погрешности не нарушают наблюдаемых тенденций.

Второй не менее важный вопрос: позволяет ли замещение воздуха в колбе азотом и дегазация с помощью вакуума исключить влияние двуокиси азота на уровень рН? Необходимо отметить, что возможное присутствие остатков CO_2 в колбе не компрометирует саму идею значения протонов ввиду незначительного влияния окиси углерода. Остаточная вода увеличивает

уровень pH в процессе кипячения, что свидетельствует об уменьшении концентрации гидроксония. Присутствие CO_2 и повышение температуры, напротив, должно бы увеличить скорость реакции $2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow (\text{H}_3\text{O}^+) + (\text{HCO}_3^-)$.

Физика процесса кажется простой. В четыре раза легче альфа частицы и в восемнадцать раз легче молекулы воды, и значительно легче любого иона в воде, свободные протоны, обладающие значительной кинетической энергией, могут испаряться из воды легче, чем другие ионы. Аналогичное происходит с прохождением через полупроницаемые мембраны во время процесса обратного осмоса. Этот же фактор может играть решающую роль при изменении коллигативных свойств дистиллированной воды, понижая точку ее замерзания и увеличивая температуру испарения остаточной воды.

Два последних свойства кажутся странными на первый взгляд. Они кажутся специфическим свойством растворов в воде(7), а не самой воды. Но эти результаты также можно объяснить изменением удельной потенциальной энергии в процессах фильтрации и испарения. Обогащение воды протонами увеличивает внутреннюю поступательную энергию и энтальпию воды вследствие высокой диффузионной способности протонов. В то же время, энтропия остаточной воды уменьшается и имеет более высокую точку кипения. Энтропия системы является логарифмической мерой плотности состояний:

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$$

Где: $k_B = 1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ – константа Больцмана,

Суммирование производится по всем микросостояниям системы i ,

P_i – вероятность нахождения системы в i -том микросостоянии.

Уменьшение верхнего уровня интервала вероятностей уменьшает энтропию системы.

Присутствие свободных протонов в воде и различие между остаточной водой и паром в том, что пар может быть обогащен избыточными свободными протонами, что может играть важную роль в жизни земной биосферы. Легко испаряющиеся протоны обогащают пар положительным зарядом, оставляя при этом несбалансированный отрицательный заряд в остаточной воде в форме отрицательного иона OH^- . Это могло бы быть истинной причиной отрицательно заряженной поверхности земли и положительно заряженных облаков – природного процесса, описанного в знаменитых лекциях Ричарда Фейнмана по физике(8). Разделение зарядов и образование большой разности потенциалов между землей и облаками Фейнман относит на счет радиоактивности Земли возле земной поверхности и радиации Солнца в верхних слоях. Это предположение вызывает ряд вопросов, на которые трудно ответить, в то время как испарения с Земли, обогащенные протонами, переносящими положительный заряд в атмосфере, дают довольно простые представления об этом механизме.

Уровень влажности воздуха постоянно наблюдается и дается во всех прогнозах погоды. В соответствии со статистикой люди, живущие в горах и в странах с высокой влажностью, живут дольше. Это может быть объяснено, помимо прочих причин, в частности и тем фактом, что при высокой влажности люди вдыхают больше свободных протонов вместе с парами воды, которые попадают сразу в кровь через легкие. Свободные протоны, как уже предполагалось, могут служить в качестве естественного антиоксиданта. Люди в горах также потребляют воду из горных рек, обогащенную свободными протонами.

Растения также производят процесс фильтрации воды, поглощаемой из земли. Этот процесс фильтрации может обогащать воду в стволах избыточными протонами, повышающими запас кинетической энергии в воде, приводящий к снижению точки замерзания, что дает

возможность растениям выживать в морозы. Кроме того, большое количество растений дают плоды, обогащенные антиоксидантами (в частности витамином С) в производстве которых может принимать участие избыточный протон, всасываемый из земли.

Эта гипотеза, основанная на предварительных исследованиях, требующих детального изучения, привлекает своей простотой и позволяет делать выводы, уточняя технологические операции, связанные с очисткой воды. В частности, простое изменение операций обратного осмоса и облучения ультрафиолетовым светом при очистке и обеззараживании воды может значительно изменить физические свойства получаемого продукта, изменяя биологические последствия ее применения. Поэтому исследования в этом направлении кажутся довольно важным фактом в развитии представления людей о воде, родоначальнице жизни на Земле.

Наиболее критическим вопросом во всем описанном является вопрос о возможности делать столь далеко ведущие выводы на основе простых измерений pH. Первым преимуществом измерений pH является то, что они пожалуй наименее деструктивные по сравнению с остальными более изощренными современными методами, применяющими возбуждение молекул воды интенсивным облучением, и дают более или менее реалистичную картину изучаемых процессов. Вторым преимуществом является то, что они дают усредненную информацию о рассматриваемых объектах. Наиболее серьезным недостатком является то, что измерения pH не дают точной информации о происходящих процессах и требуют обобщения информации, полученной о воде и ее структуре из других более сложных опытов.

Благодарности. Автор благодарит профессора Gerald Pollack из Университета штата Вашингтон, пригласившего для проведения совместных исследований. Работа над описанными экспериментами была проделана в свободное время (в основном по выходным в праздники), наряду с работой над основной программой исследований.

Выражается глубокая признательность профессору Martin Chaplin of London South Bank University за обсуждение результатов и ценные замечания, позволившие исправить логику статьи.

Ссылки:

- (1). N. The Grotthuss mechanism. Chem. Phys. Lett. 244, 456-462 (1995)
- (2). Marx, D., Tuckerman, M. E., Hutter, J. & Parrinello, M. The nature of the hydrated excess proton in water. Nature 397, 601-604 (1999)
- (3). Marx, D., Tuckerman, M. E. & Parrinello, M. Solvated excess protons in water: quantum effects on the hydration structure. J. Phys. Condens. Matter 12, A153-A159 (2000)
- (4). Markovitch O. and Agmon N. Structure and Energetics of the Hydronium Hydration Shells. The Journal of Physical Chemistry A Letters. 2007, 111, 2253-2256.
- (5). Samuel Cukierman, Review Et tu, Grotthuss! and other unfinished stories. Biochimica et Biophysica Acta 1757 (2006) 876–885.
- (6). Illingworth John A., A common source of error in pH measurements, Biochem. J. (1981) 195, 259-262 Printed in GB.
- (7). Chaplin M., Colligative properties of water. <http://www1.lsbu.ac.uk/water/collig.html>
- (8). Feynman, Leighton, Sands, The Feynman Lectures on Physics, Ch.9, V.2, Six printing, 1977.