

УДК 577.3, 544.032

ПРОБЛЕМЫ ИЗМЕРЕНИЯ И ИНТЕРПРЕТАЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА АКТИВИРОВАННЫХ ВОД

Некрасова Л.П.

ФГБУ «Научно-исследовательский институт экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина» Минздравсоцразвития РФ, Москва, e-mail: laranekrasova@gmail.com

Проведены измерения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) различных типов вод с помощью редокс-электродов разных марок. Показано, что значения ОВП природных и бутилированных вод, полученные на разных электродах ЭПВ-1 различаются на 5-60 мВ, электрохимически активированных – на 140 мВ, что свидетельствует об отсутствии равновесия на индикаторном электроде. Отрицательные значения окислительно-восстановительного потенциала на платиновых электродах активированных растворов свидетельствуют об изменениях кинетики электродных процессов и не отражают окислительно-восстановительные свойства системы. Использование стеклянного редокс-электрода ЭО-1 позволяет минимизировать влияние растворенного водорода электрохимически активированной воды на измеряемые значения окислительно-восстановительного потенциала активированных растворов.

Ключевые слова: окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), природная вода, активированная вода, индикаторные электроды, электрохимическая активация

PROBLEMS OF MEASURING AND INTERPRETATION OF OXIDATION-REDUCTION POTENTIAL OF ACTIVATED WATERS

Nekrasova L.P.

FBI «A.N. Sysin Scientific Research Institute of Human Ecology and Environmental Hygiene», Ministry of Health and Social Development of the Russian Federation, Moscow, e-mail: laranekrasova@gmail.com

Measurements of the oxidation–reduction potential (ORP) of different types of waters have been conducted with redox electrodes of different brands. It is noted that ORP values of natural and butylated waters got with different EPV–1 electrodes differentiate by 5–60 mV and of electrochemically activated – by 140 mV, which testifies to the lack of equilibrium at the indicator electrode. However hydrogen appearing in the process of the electrochemical activating is not the only reason of the negative ORP of the catholyte. The use of the EO–1 glass redox electrode allows to eliminate the influence of cut–in hydrogen of the electrochemically activated water on the measurable values of the oxidation–reduction potential of activated solutions. The ORP of the catholyte of plumbum and distilled water measured with EO–1 electrodes both have positive values. The negative values of the oxidation–reduction potential of the activated solutions got with platinum electrodes testify to the changes in the kinetics of electrode processes and do not reflect the oxidation–reduction potential properties of the system.

Keywords: oxidation–reduction potential (ORP), activated water, indicator electrodes, electrochemical activation

Исследования электрохимически активированных растворов выявило, что окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) испытывает в результате электрохимической активации значительные изменения [1-4]. Вода из катодного пространства (катодит) имеет отрицательные значения окислительно-восстановительного потенциала, измерение которых связаны с определенными трудностями. Наличие у активированных растворов повышенной каталитической и биологической активности стимулирует изучение физико-химических свойств этих растворов и областей их возможного использования. Отрицательные значения ОВП активированных вод связывают с их антиоксидантной активностью [2-4].

Известно, что окислительно-восстановительный потенциал является важной характеристикой, позволяющей получать информацию о химических взаимодействиях, связанных с переносом электрона. Реализация обратимых окислительно-вос-

становительных реакций на индикаторных электродах лежит в основе строгих количественных определений. Однако измерения окислительно-восстановительного потенциала в сложных многокомпонентных средах позволяют делать лишь качественные оценки и зачастую приводят к неверным трактовкам полученных результатов [6]. Большой объем экспериментальных данных по ОВП природных вод свидетельствует об их малой информативности, поскольку значения потенциала на индикаторном электроде носят случайный или компримисный характер.

В связи со сказанным возникает необходимость в надежных измерениях и адекватной интерпретации окислительно-восстановительного потенциала активированных вод.

Приборы и материалы. рН и ОВП измеряли с помощью рН-метра-иономера «Экотест-120» с коммутатором для 8 электродов. Для измерения рН использовали ионселективный стеклянный электрод

с твердым контактом «ЭКОМ-рН», предварительно откалиброванный по трем буферным растворам фирмы «HANNA» со значениями рН 4,01; 7,01 и 10,01.

Окислительно-восстановительный потенциал измеряли при помощи платиновых электродов ЭПВ-1ср, ЭТП-02 и стеклянного редокс-электрода ЭО-01 (РУП «Гомельский завод измерительных приборов», Беларусь). В качестве электрода сравнения для потенциометрических измерений использовали хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1 (РУП «Гомельский завод измерительных приборов», Беларусь). Регистрацию ОВП растворов осуществляли автоматически одновременно на нескольких индикаторных электродах с использованием программы «Экотест». Время измерения составляло от 10 до 150 минут. Для контроля правильности показаний редокс-электродов использовали стандартный раствор фирмы «HANNA» со значением ОВП 240 мВ. Потенциалы всех использованных электродов в стандартном растворе не отклонялись от паспортного значения более чем на 3 мВ.

Электрохимически активированную воду получали с использованием термоса-активатора «Здрава 3.3» (Дальприбор, Владивосток), активатора АП-1 (ЧНПУП «Акваприбор», Беларусь) и фильтра электрохимической очистки воды «Изумруд» (НПО «Изумруд», С-Петербург).

Реактивы марки х.ч. использовали без предварительной очистки.

Объекты исследования. Водопроводная вода г. Москвы и г. Самары, вода природного источника (пос. Волжский Самарской обл.), бутилированные воды разных

марок, талая вода, дистиллированная вода и электрохимически активированные с помощью вышеуказанных устройств водопроводная, природная и бутилированная воды.

Результаты и обсуждение. Исследованию электрохимически активированных растворов и воды посвящен ряд работ [1-4]. Авторы отмечают, что вода из катодного пространства имеет отрицательное значение ОВП. В работах [3, 4] указано, что измерения проводили с помощью платиновых электродов, в других работах сведений об используемых для измерения электродах нет. Поскольку большинство измерений ОВП природных вод было выполнено на платиновых электродах [6] для измерений были выбраны часто используемые гладкие платиновые электроды ЭПВ-1. Измерения каждого образца воды проводили с использованием 2 или 3 электродов одной марки.

Измерения ОВП природных и бутилированных вод. Измерения окислительно-восстановительного потенциала исследуемых объектов с использованием 2 или 3 индикаторных электродов марки ЭПВ-1 показали, что хорошая сходимость результатов измерений, полученных на разных электродах скорее исключение, чем правило. Расхождения между значениями измеряемого параметра для одного и того же образца превышает 5 мВ, что прямо указывает на отсутствие равновесия на измерительном электроде и установление случайного потенциала [6, 7]. В таблице 1 представлены результаты измерений электрохимических параметров разных типов вод, выполненных с использованием электродов ЭПВ-1.

Таблица 1

Значения окислительно-восстановительного потенциала различных вод на электродах ЭПВ-1СР. Температура (25±2)°С.

Объект исследования	рН	Электропроводимость, мкСм	ОВП _{max}	ОВП _{min}
Бутилированная вода Эссентуки № 20	5,62	2645	314	307
Бутилированная вода Нарзан	5,78	2410	388	342
Бутилированная вода Волжанка	5,50	1063	295	267
Бутилированная вода Архыз	8,15	254	247	242
Бутилированная вода «Борская»	8,12	694	262	259
Бутилированная вода «Вонагуа»	6,85	165	366	357
Талая вода из снега	7,23	42	279	257
Водопроводная вода	7,64	574	291	267
Водопроводная вода очищенная «Гейзером»	7,37	480	287	226
Водопроводная вода, очищенная «Изумрудом»	8,40	584	14	-122
Вода из природного источника	7,14	1040	308	288
Вода из природного источника, активированная в «Здраве»	7,31	1034	-524	-540

Расхождение значений ОВП, полученных на разных электродах для одного образца природной бутилированной воды колеблется в интервале примерно от 5 до 60 мВ. В этом случае проведение количественных измерений для описания окислительно-восстановительных процессов в системе невозможно. Проведенные измерения свидетельствуют о том, что исследуемые объекты имеют все признаки необратимых систем: длительное время установления потенциала (иногда даже по истечении 2 часов потенциал не достигает предельного значения), не совпадающие значения потенциала на разных электродах. Поэтому, полученные результаты могут быть использованы лишь для качественной оценки воды. В то же время, измеренные значения ОВП однозначно позволяют отнести исследуемый образец к нейтральной, окислительной или восстановительной воде. Предельных значений окислительно-восстановительного потенциала на индикаторном электроде добиться сложно в силу того, что показания имеют тенденцию к медленным и монотонным изменениям. Проведение предобработки электрода, рекомендованное для сокращения времени измерений не решает этой проблемы и не позволяет исключить тренд ОВП.

Измерения окислительно-восстановительного потенциала активированных вод.

Измерения с использованием 3 индикаторных электродов ЭПВ-1 воды, очищенной «Изумрудом» обнаруживают существенно более высокие различия – порядка 140 мВ в измеряемых значениях. Так, значения ОВП одного и того же образца электрохимически очищенной воды, выполненные с помощью электродов ЭПВ-1 имеют положительные и отрицательные значения (табл. 1). Однако вода, активированная в «Здраве» на разных электродах ЭПВ-1 обнаруживает сходимость примерно соответствующую не активированным водам.

В процессе электрохимической очистки и активации образуется водород, который влияет на потенциал платинового электрода. В присутствии водорода потенциалы платиновых электродов ЭПВ-1 уменьшаются на десятки и даже сотни милливольт. При этом эффект снижения ОВП не связан с окислительно-восстановительными взаимодействиями в растворе, а обусловлен изменением кинетики электродных реакций [6]. Михаэлис Л. указывает, что причинами отрицательных значений потенциала индикаторного электрода являются адсорбция водорода на индикаторном электроде и процессы комплексообразования примесей, имеющих в воде, с металлом электрода [8]. В качестве причины отрицательных

ОВП могут быть также образующиеся в процессе активации свободные радикалы, оказывающие каталитическое действие на электродные процессы [9].

В отличие от платиновых электродов потенциал электродов из электропроводящего стекла марки ЭО не зависит от присутствия в растворе газообразного водорода. Поэтому, представляло интерес провести измерения ОВП исследуемых объектов с помощью электродов других марок. Были выбраны электроды ЭО-1 и ЭТП-02 по 2 электрода каждого наименования. Тонкослойный платиновый электрод ЭТП-02 с площадью поверхности 2,5–3 см² имеет особые электрохимические характеристики. Рекомендован для мало-буферных и медленных редокс-систем. На потенциал электрода оказывают влияние газообразные водород и кислород, а также каталитические яды. Электрод из электропроводящего стекла ЭО-01 характеризуется малыми скоростями электродных реакций с участием кислорода и водорода. В отличие от электродов из благородных металлов не катализирует взаимодействие газообразных кислорода и водорода с исследуемыми редокс-системами.

Измерения ОВП исходной и активированной воды с использованием платиновых электродов ЭПВ-1 (гладкого), ЭТП-02 (тонкослойного) и стеклянного редокс электрода ЭО-1 показали, что для исходной воды проявляется следующая тенденция: $ОВП_{ЭТП-02} > ОВП_{ЭПВ-1} > ОВП_{ЭО-1}$ (табл. 2). Разница между значениями ОВП тонкослойного и гладкого платиновых электродов составляет примерно 5 – 105 мВ. Показания электрода ЭО-1 меньше, чем показания платинового электрода ЭПВ-1 на 90 – 160 мВ.

Катодит водопроводной воды обнаруживает противоположную тенденцию: $ОВП_{ЭТП-02} < ОВП_{ЭПВ-1} < ОВП_{ЭО-1}$. На платиновых электродах потенциал катодита имеет отрицательное значение. По сравнению с исходной водой сдвиг ОВП на электродах ЭПВ-1 составляет 550–650 мВ. Потенциал тонкослойного электрода ЭТП-02 ввиду его наибольшей чувствительности к газообразному водороду в катодите водопроводной воды приобретает самые низкие значения (табл. 2). Сдвиг ОВП при активации на электроде ЭТП-02 достигает 850–900 мВ. Потенциал электродов ЭО-1 снижается по сравнению с исходной водой на 70–105 мВ, но имеет положительные значения. Поскольку потенциал стеклянного электрода не чувствителен к водороду, можно предположить, что в процессе электролиза в катодном пространстве образуются восстановители, ответственные за снижение ОВП катодита.

Таблица 2

Значения окислительно-восстановительного потенциала исходных и активированных вод на электродах ЭПВ-1, ЭО-1 и ЭТП-02. Температура (20±2) °С

Наименование	ОВП, мВ				
	ЭПВ-1	ЭО-1	ЭО-1	ЭТП-02	ЭТП-02
Дистиллированная вода	313	227	209	409	360
Водопроводная вода	309	248	213	348	344
Катодит дистиллированной воды	-412	98	66	-78	-65
Катодит водопроводной воды	-362	78	161	-	-
	-219	-	16	-606	-
Дистиллированная бесконтактно активированная вода	-183	262	238	-	-
	-44	245	-	177	-
	-201	-	-	235	195
Водопроводная активированная в «Здраве» вода	-126	313	398	-	-
	-45	-	207	-99	-
Водопроводная бесконтактно активированная вода	-29	227	182	87	82

В случае активации водопроводной воды в активаторе «Здрава» наблюдается отрицательный потенциал на электроде ЭПВ-1 и высокий положительный потенциал, превышающий исходное значение на электродах ЭО-1. Увеличение потенциала на стеклянных редокс электродах свидетельствует в пользу предположения о смещении баланса продуктов электрохимических реакций в сторону окислителей. Отрицательные значения ОВП платинового электрода, вероятно, отражают влияние газообразных продуктов на потенциал электрода.

Катодит дистиллированной воды обнаруживает разнонаправленные эффекты в разных экспериментах на электродах ЭО-1 и уменьшение потенциала на платиновых электродах. В то время как электроды ЭТП-02 в катодите водопроводной воды имеют самые низкие значения, в катодите дистиллированной воды снижение потенциала составляет примерно 200 мВ. Сдвиги ОВП на электродах ЭПВ-1 примерно такие, как в катодите водопроводной воды 550-650 мВ.

Измерения ОВП бесконтактно активированных вод. Известно, что при погружении в электрохимически активированный раствор герметично закрытого сосуда с водой наблюдается явление бесконтактно активации. Если в качестве активирующей жидкости используется катодит, ОВП бесконтактно активируемой жидкости становится отрицательным. В условиях бесконтактно активации влияние водорода на потенциал индикаторного электрода можно не учитывать, тем не менее на платиновом электроде устанавливается отрицательный потенциал.

Результаты, полученные при измерениях бесконтактно активированной воды следующие: $ОВП_{ЭПВ-1} < ОВП_{ЭТП-02} < ОВП_{ЭО-1}$. Значение потенциала на электроде ЭО-1 при бесконтактно активации увеличивается на 60 мВ по сравнению с исходной водой, в то время как на платиновых электродах потенциал уменьшается – на электроде ЭПВ-1 до отрицательных значений, на электроде ЭТП-02 остается положительным. Таким образом, измерения ОВП активированных растворов в большинстве случаев даже не позволяют определить направление изменения окислительно-восстановительных свойств раствора. Причины отрицательных значений ОВП в бесконтактно активированных водах на гладких платиновых электродах не ясны и требуют новых гипотез и дополнительных исследований.

Из данных, представленных в таблицах 1 и 2 видно, что величина расхождений в значениях ОВП, выполненных разными электродами непостоянна и не зависит от электропроводности и рН воды. В отдельных случаях удается получить хорошо совпадающие значения, которые устанавливаются на электродах за относительно короткий промежуток времени – примерно 10 минут. Однако большинство образцов воды демонстрируют достаточно большие расхождения измеряемых значений.

Для объяснения этих экспериментальных данных следует принять во внимание то, что во многих случаях привычные факторы приводят к каскаду физико-химических превращений в водной среде и появлению в ней избыточной энергии, т.е. ее активации. Когда в воде имеется избыток энергии, происходят процессы ее диссипа-

ции путем химических превращений и различных физико-химических процессов. Так, под действием тепла и света в воде инициируется ряд химических превращений, конечным продуктом которых является перекись водорода [10].

Заключение

Значения ОВП природных и бутилированных вод, полученные на разных электродах ЭПВ-1 различаются на 5-60 мВ, активированных – на 140 мВ, что свидетельствует об отсутствии равновесия на индикаторном электроде.

Расхождения между результатами измерений, полученных на электродах разных марок составляют от 90 мВ для дистиллированной воды до 480 мВ для католита дистиллированной воды.

Отрицательные значения ОВП активированных вод на платиновых электродах не отражают окислительно-восстановительные свойства воды, а свидетельствуют об изменениях кинетики электродных процессов.

Использование стеклянного редокс-электрода ЭО-1 позволяет исключить влияние растворенного водорода электрохимически активированной воды на измеряемые значения окислительно-восстановительного потенциала активированных вод.

Водород – не единственная причина отрицательного потенциала платинового электрода, т.к. потенциал бесконтактно активированной воды, также имеет отрицательное значение.

Значения ОВП активированных вод, измеренные платиновыми электродами не позволяют определить направление изменения их окислительно-восстановительных свойств.

Список литературы

1. Кирпичников П.А., Бахир В.М., Гамер П.У. и др. О природе электрохимической активации сред // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 3. С. 663-667.
2. Прилуцкий В.И., Бахир В.М. Электрохимически активированная вода: аномальные свойства, механизм биологического действия. – М.: ВНИИИМТ АО НПО «Экран». 1997. 228 с.
3. Петрушанко И.Ю., Лобышев В.И. Неравновесное состояние электрохимически активированной воды и ее биологическая активность // Биофизика. 2001. Т. 46. № 3. С. 389-401.
4. Петрушанко И.Ю., Лобышев В.И. Физико-химические свойства водных растворов, полученных в мембранном электролизере // Биофизика. 2004. Т. 49. № 1. С. 22-31.
5. Широнос В.Г., Минаков В.В., Широнос О.В. и др. Приготовление питьевой воды высшего качества: анализ и перспектива // Экология и промышленность России. 2008. № 3. С. 4-7.
6. Шульц М.М., Писаревский А.М., Полозова И.П. Окислительный потенциал. Теория и практика. – Л: Химия, 1984. 160 с.
7. Пальчевский В.В., Якубов Х.М. Оксидометрия и ее применение к изучению взаимодействия в растворах // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 10. С. 1859-1879.
8. Михаэлис Л. Окислительно-восстановительные потенциалы и их физиологическое значение / Пер. с нем. – М.: ОНТИ, 1936. 284 с.
9. Клосс А.И. Электрон-радикальная диссоциация и механизм активации воды // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. С. 1403-1407.
10. Брусков В.И., Масалимов Ж.К., Черников А.В. Образование активных форм кислорода в воде под действием тепла // Докл. РАН. 2002. Т. 384. № 6. С. 821-824.