

15. 15 E.Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: Theory, Experiment and Applications*, New York, Wiley.–2005.– pp.606.
16. Klimovskaya A.I., Prokopenko I.V., Svechnikov S.V., Cherbina T.G., Oberemok A., Ostrovskii I.P., Kurnosikov O.V. *The structure, composition, and chemical state of the surface of wire-like nanocrystal grown by self-organization technology // J. Phys: Condens.Matter.– 2002.– Vol. 14.– P. 1735–1743.*

УДК 535.37

І. М. Бордун, В. В. Пташник

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра прикладної фізики та наноматеріалознавства

ВПЛИВ РОЗЧИНЕНИХ ГАЗІВ НА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЮ ВОДИ

© Бордун І.М., Пташник В.В., 2013

I.M. Bordun, V.V. Ptashnyk

INFLUENCE OF DISSOLVED GASES ON LUMINESCENCE OF WATER

© Bordun I.M., Ptashnyk V.V., 2013

Досліджено люмінесценцію дистильованої води з різним вмістом газів та хімічно активних радикалів. Встановлено, що люмінесценція зумовлена низкою процесів: випромінюванням електронно-збудженого радикалу OH^\bullet , продуктів реакції іонів та радикалів з синглетним киснем $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, випромінюванням димера з молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, дезактивацією коливально-збудженої H_2O , неконтрольованими органічними домішками. Зростання вмісту газів збільшує інтенсивність люмінесценції води. Імовірною причиною цього є специфічні властивості межі розділу фаз вода-газова суміш.

Ключові слова: вода, спектр збудження, спектр люмінесценції, оптичне пропускання, газові бульбашки.

The luminescence of distilled water with different content of gases and chemically active radicals was investigated. It was established that luminescence is caused by several processes: radiation of electron-excited radical OH^\bullet , reaction products of ions and radicals from singlet oxygen $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, emission from the dimer molecules $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, deactivation vibrationally-excited H_2O , uncontrollable organic impurities. Increase in gas content increases the luminescence intensity of water. The probable reason for this is the specific properties of the interfacial water-gas mixture.

Keywords: water, excitation spectrum, the spectrum of luminescence, optical transmission, gas bubbles.

Вступ

Люмінесцентні методи є чутливими та інформативними методами аналізу різних речовин. Це дозволяє використовувати їх для дослідження не лише твердих тіл, але і різноманітних розчинів, насамперед – водних. Люмінесценція чистої води – як природної, так і дистильованої – характе-

ризується наявністю двох смуг – «короткохвильової» у області з максимумом близько 360 нм і півшириною 80–100 нм та «довгохвильової» з максимумом близько 410 нм. Пояснення причини виникнення цих смуг до цього часу дискутуються. Згідно з класичним підходом [1] люмінесценція дистильованої води зумовлена наявністю неконтрольованих домішок, а люмінесценція природної води – розчиненими речовинами, більшість з яких можна усунути шляхом подвійної дистиляції. Однак дослідження останніх років пов'язують люмінесценцію води і з розчиненими білково-подібними речовинами та гуміновими кислотами [2], і з розчиненими та диспергованими газами [3], і зі структурними перетвореннями у воді [4–6]. Водночас під час аналізу люмінесценції води слід враховувати вплив радіаційного фону, що також викликає свічення водних розчинів [7]. Отже, питання природи люмінесценції води залишається відкритим, що і спричинило проведення цього дослідження. За основу було взято такі твердження:

- a) при 20 °C у 1 л води може знаходитися до 18,26 см³ розчиненого повітря [10];
- b) освітлення активно впливає на вміст розчинених газів [11];
- c) у поясненнях люмінесценції водних розчинів фігурують як розчинені чи дисперговані гази, так і продукти їх фотохімічних перетворень [3, 12].

Тому воду піддавали різним впливам, спрямованим на зміну властивостей її газової складової або вмісту хімічно-активних радикалів, які є результатом фотохімічних перетворень.

Методика експерименту

Щоб мінімізувати вплив розчинених речовин на результати, для дослідження було використано дистильовану воду, яка відповідала вимогам ГОСТ 6709-72 «Вода дистильована. Технічні умови». Перед вимірюванням спектрів пропускання, збудження та люмінесценції вихідну воду піддавали різноманітним впливам – аерували протягом 30 хв за допомогою компресора КМС-2М, вакуумували протягом 30 хв при тиску ~ 1 Па, електрохімічно активували у стаціонарному двокамерному електролізері з графітовими анодами при постійній напрузі 600 В. Для проведення експериментів використовували хімічний посуд із кварцового скла, оскільки воно порівняно зі звичайним склом має зробити менший внесок у люмінесцентні процеси [13]. Спектри пропускання, збудження та люмінесценції вимірювали за допомогою спектрофлуориметра Solar CM 2203 з використанням кварцових кювет зі скла КУ-1 з довжиною оптичного ходу 10 мм. Дослідження проводили при кімнатній температурі.

При проведенні аналізу спектрів люмінесценції різних розчинів необхідно враховувати вплив на спектри процесів раманівського розсіяння [1]. Оскільки ядра у молекулах коливаються одне відносно одного, а сама молекула може здійснювати обертальний рух, то частина енергії збуджуючого пучка світла переходить у ці рухи. Отже, частота розсіяного світла буде відрізнятися від частоти ν_0 падаючого, причому для кожної коливної частоти ν (а саме такі рухи є визначальними) у розсіяному світлі будуть спостерігатися дві компоненти з частотами $\nu_0 - \nu$ та $\nu_0 + \nu$. Таке раманівське розсіяння для води було досліджено у [8], де встановлено, що для всіх довжин збуджуючого світла величина зсуву хвильового числа становить $\mathcal{R}\% = 0,338 \text{ мкм}^{-1}$. Цей зсув зумовлений коливаннями зв'язків О-Н. Використавши цей факт, вивели співвідношення, яке дозволяє розрахувати довжину хвилі раманівського розсіяння $\lambda_{\text{рам}}$ для довільної довжини хвилі збуджуючого світла $\lambda_{\text{зб}}$:

$$\lambda_{\text{рам}} = \frac{\lambda_{\text{зб}}}{1 - \mathcal{R} \cdot \tilde{\nu}}, \quad (1)$$

Результати та обговорення

З [4] відомо, що спектри збудження люмінесценції води у діапазоні 200–400 нм мають декілька максимумів. Широкі області збудження як «короткохвильової» люмінесценції з максиму-

мом випромінювання у 360 нм, так і довгохвильової – з максимумом при 410 нм – частково перекриваються і кожна з них містить декілька смуг з максимумами при 240, 260, 280 та 310 нм. Наші дослідження показали, що незалежно від виду впливу на воду спектри збудження люмінесценції для свічення з максимумом 360 нм та 410 нм мають одні і ті ж максимуми, які відрізняються інтенсивністю. Наприклад, для максимуму свічення у 360 нм спектри збудження наведено на рис. 1.

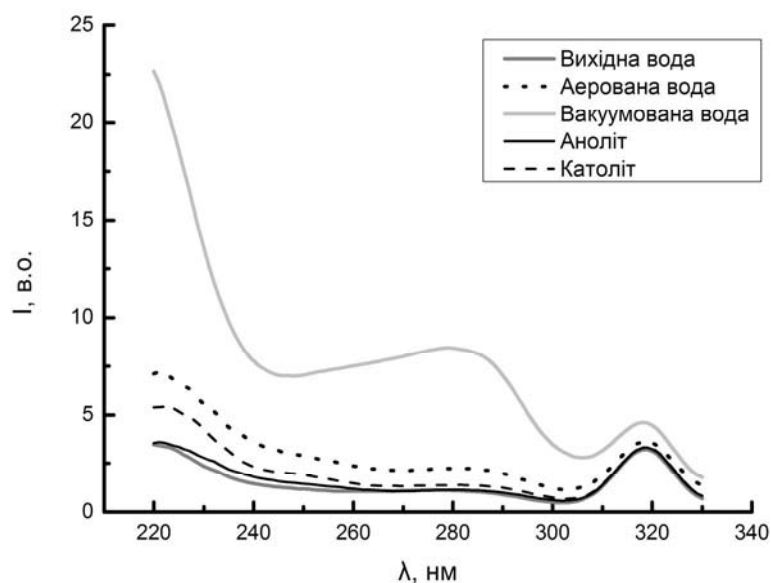


Рис. 1. Спектри збудження люмінесценції для максимуму свічення 360 нм

Для кожної води вони є складними смугами, які, як і спектр у роботі [4], мають декілька складових. Однак для всіх спектрів є характерним максимум при 320 нм. Враховуючи співвідношення (1), бачимо, що він є причиною поряд із випромінюванням води ще і раманівської складової розсіяння з максимумом у 360 нм, чого не спостерігається у [4]. Особливістю раманівської складової розсіяння є чіткий тонкий пік на спектрі. Якщо порівнювати спектри збудження вихідної дистильованої води для максимумів випромінювання у 360 нм та 410 нм, то ці піки проявляються чітко на фоні доволі слабкої люмінесценції самої води (рис. 2).

Зауважимо, що для максимуму свічення раманівської смуги у 410 нм згідно з (1) отримуємо основну смугу у 360 нм. Отже, саме через процеси розсіяння можна пояснити наявність таких чітких піків на кривих збудження. Ще один висновок з аналізу спектрів збудження – оброблені види води мають інтенсивнішу люмінесценцію.

Враховуючи особливості вимірювання спектрів люмінесценції, які не дозволяли проводити знімання спектрів близько від лінії збуджуючого світла, було прийнято рішення, грунтуючись на результатах [2, 4], провести дослідження спектрів люмінесценції при довжинах збуджуючого світла у 260 нм та 320 нм. Отримані спектри наведено на рис. 3 та 4.

Як видно з рис. 3, найбільшу люмінесценцію має вода, яка зазнала вакуумування та аерації. Практично не відрізняється від вихідної води люмінесценція католіту та аноліту, тобто вод, відібраних з катодної та анодної камер діафрагмового електролізера відповідно. Всі спектри є широкими смугами люмінесценції, у яких можна виділити приблизне значення максимумів при 330, 360, 460 нм.

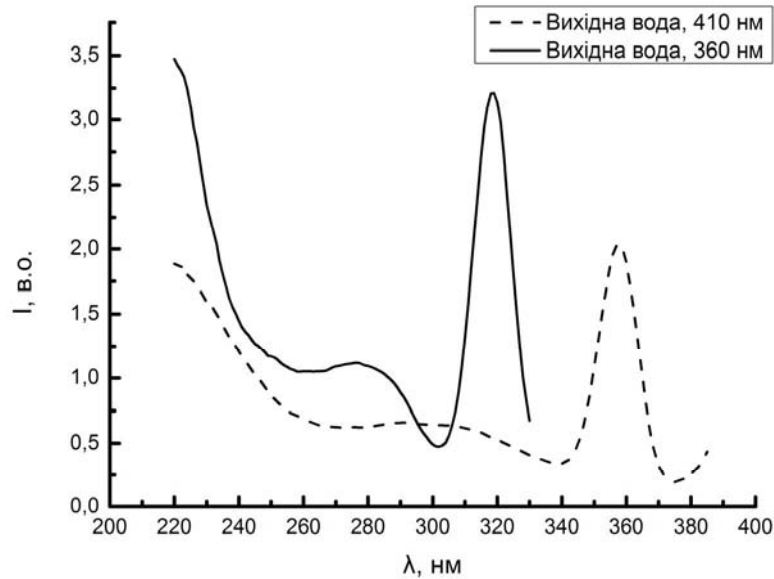


Рис. 2. Спектри збудження люмінесценції вихідної води для максимумів світіння 360 та 410 нм

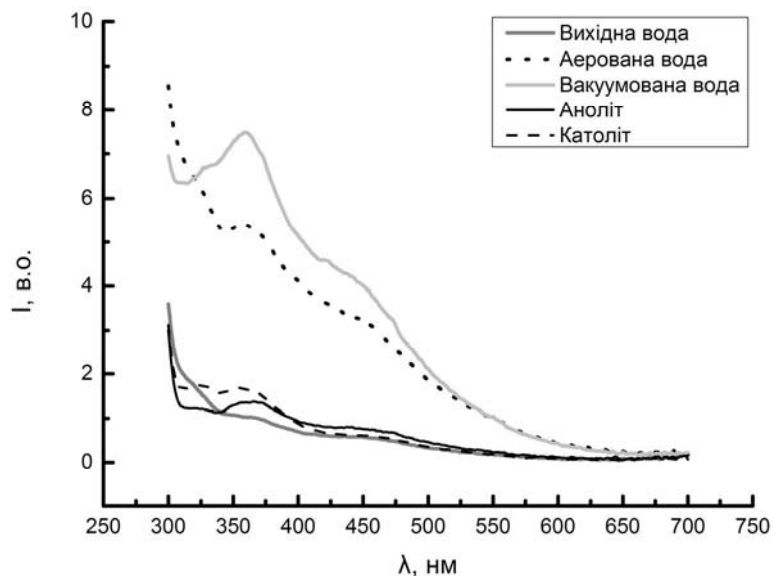


Рис. 3. Спектри люмінесценції води для $\lambda_{зб} = 260$ нм

Дещо інша картина спостерігається для спектрів люмінесценції при збудженні світлом у 320 нм. Гострий пік при 360 нм, як уже зазначалося, відповідає раманівському розсіянню. Сам же спектр люмінесценції є широкою смугою з максимумом у області 420 нм. Причому, як і для хвилі збудження у 260 нм, спектри люмінесценції аерованої та вакуумованої води істотно інтенсивніші, ніж спектр вихідної води, однак у аноліті та католіті люмінесценція практично не спостерігається.

У роботі [3] показано, що струшування води призводить до збільшення інтенсивності люмінесценції у області 380–420 нм. Причиною цього вважається утворення активних форм кисню у воді, передусім синглетного кисню. Для перевірки цієї ідеї у [3] було використано додаткове опромінення води генератором іонів супероксидного радикалу. При збудженні довжиною хвилі у 310 нм було отримано

широку смугу люмінесценції з максимумом при 420 нм, як і у нашому випадку. Можливість утворення активних форм кисню внаслідок механічного впливу розглядається і у роботі [9]. У ній показано, що у воді, яка містить розчинений кисень, тривалий час не може встановитися адсорбційна рівновага у системі Pt/O₂. Імовірною причиною цього є специфічні властивості межі розділу фаз вода-кисень, яка має власну структуру та можливість демпфувати електронну густину. Заряджені мікробульбашки розчиненого кисню формують електрокінетичний потенціал біля площини ковзання подвійного електричного шару, утвореного на межі розділу кисень-вода. Цей подвійний шар регулює концентрацію іонів H⁺ або OH⁻ у приграничному шарі бульбашки. Збільшення концентрації цих іонів біля поверхні розділу фаз призводить до зміни структури води, що відображається у зміні електропровідності розчину. Отже, наявні бульбашки сприяють утворенню активних форм кисню, що можуть вступати у реакції з утворенням синглетного кисню [7, 9]:

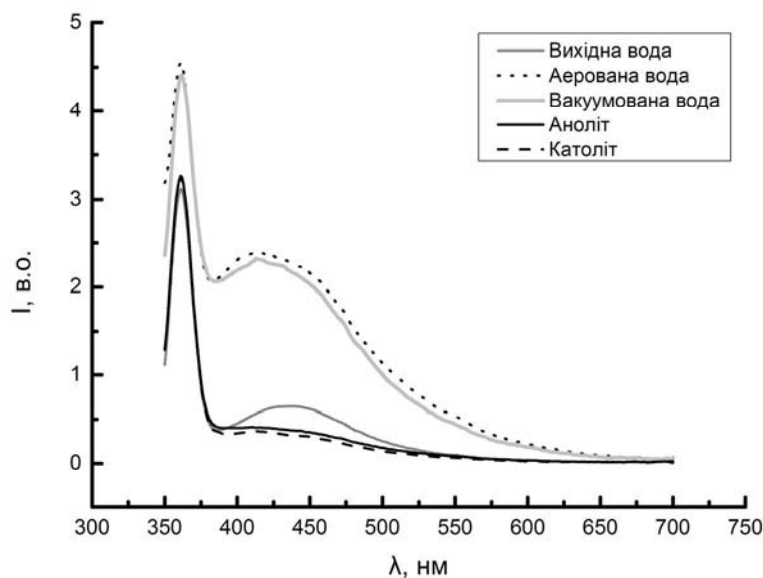
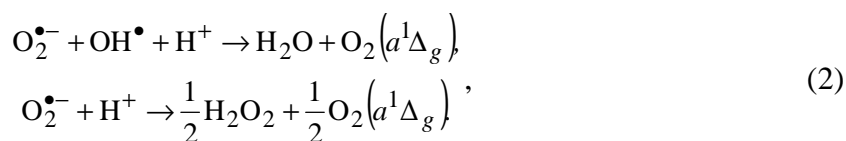
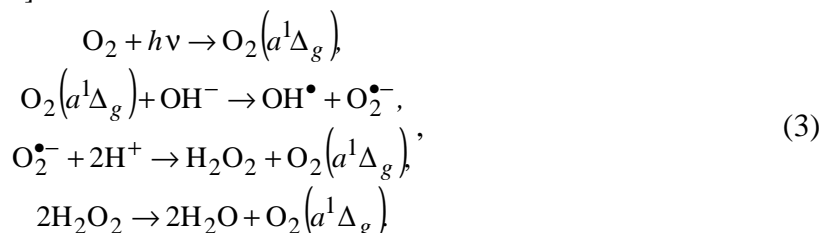


Рис. 4. Спектри люмінесценції води для $\lambda_{366} = 320$ нм

Поряд із цими процесами, у воді може утворюватися синглетний кисень під дією світла, що супроводжується низкою реакцій [12]:



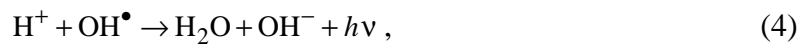
Продукти реакції іонів та радикалів, які є у воді, при їхній взаємодії з синглетним киснем можуть переходити у збуджений стан та давати випромінювання у УФ-області з $\lambda < 400$ нм [7]. Імовірність утворення димера синглетного кисню є на три порядки більшою, ніж самовільний розпад, а випромінювання димера з двох збуджених молекул O₂(a¹Δ_g), які зазнають одночасної

дезактивації, призводить до випромінювання у смугах 361 нм, 381 нм, 478 нм, 634 нм та 703 нм [14]. Останні дві смуги у наших спектрах люмінесценції не проявляються (рис. 3, 4).

Оскільки люмінесценція аерованих та вакуумованих зразків є більшою за люмінесценцію вихідної води, а ми пов'язуємо її з наявністю повітряних бульбашок, то для підтвердження цього положення доцільно провести додатковий експеримент, який би показав їх наявність. Досить чутливими для такої мети є методи розсіювання оптичного випромінювання [15, 16]. Було досліджено спектри пропускання води у спектральному діапазоні 220–500 нм, оскільки процеси розсіювання світла сильно впливають на величину показника поглинання. Отримані результати наведено на рис. 5. Як бачимо, і аерована, і вакуумована вода мають значне розсіювання у області довжин хвиль, менших за 300 нм, що може свідчити про значну кількість розсіювальних центрів з розмірами, меншими за довжину хвилі.

У роботі [3] показано, що спектри сонолюмінесценції та флуоресценції води дуже схожі між собою. Це дозволяє використати отримані результати аналізу процесів сонолюмінесценції для пояснення поведінки відповідних смуг у люмінесценції води. Отже, випромінювання, яке ми спостерігаємо на рис. 3 та 4, також може пояснюватись наявністю таких процесів [17, 18]:

а) випромінювання електронно-збудженого гідроксилу OH^\bullet :



яке дає спостережуване нами випромінювання з максимумами 310, 318 та 340 нм;

б) випромінювальна дезактивація коливально-збудженої H_2O , що супроводжується широкою смугою випромінювання у області 380–600 нм.

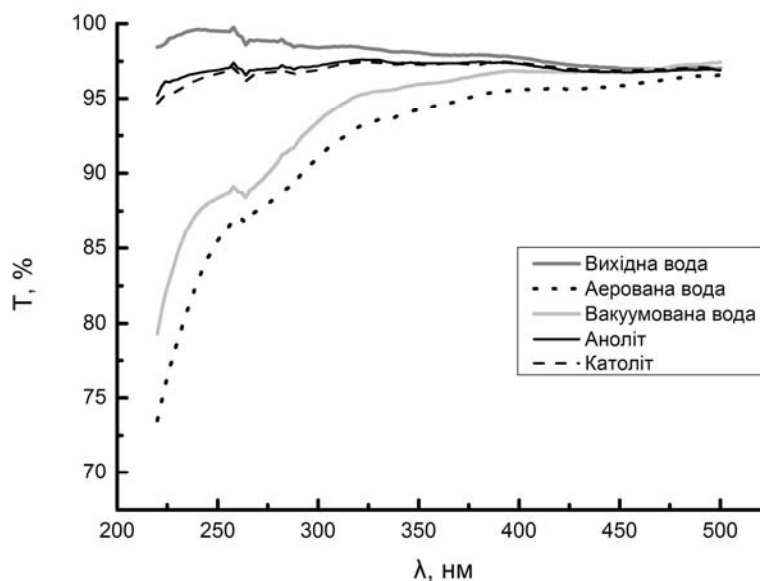


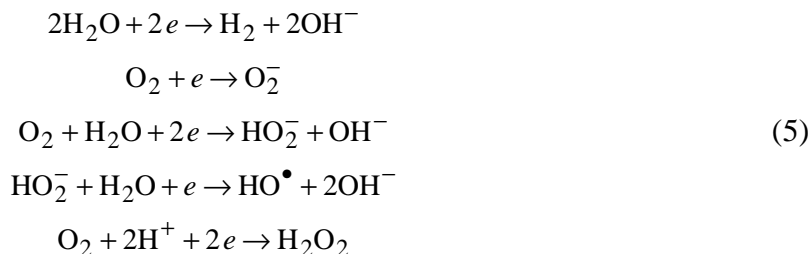
Рис. 5. Спектри оптичного пропускання води

Отже, встановлено, що на люмінесценцію води мають значний вплив повітряні бульбашки та розчинені гази, насамперед кисень. З рис. 5 бачимо, що під час електрохімічної активації також утворюються мікробульбашки, які є центрами розсіяння. Підтвердження утворення бульбашок у активованій воді наведено у дослідженнях [19, 20]. Однак в разі збудження довжиною хвилі 320 нм люмінесценція вихідної води є інтенсивнішою, ніж люмінесценція католіту та аноліту електрохімічно активованої води (рис. 4). Такий ефект суперечить результатам [21], де показано зростання люмінесценції активованої води при практично аналогічному збудженні. Імовірно причиною цього автори [21]

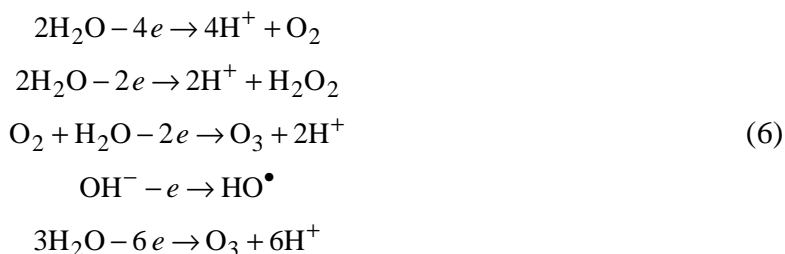
вважають появу внаслідок протікання електричного струму водних чи водно-сольових кластерів. Для з'ясування можливого механізму зменшення інтенсивності свічення розглянемо процеси, які відбуваються у камерах електролізера під час електрохімічної активації води.

Під дією електричного поля у воді відбуваються такі основні реакції [22, 23]:

а) на катоді:



б) на аноді:



Оскільки навіть у бідистильованій воді завжди присутні домішки органічного походження [2], то за рахунок поверхневої активності вони адсорбуються на поверхні повітряних бульбашок, де можуть взаємодіяти з синглетним киснем, утворюючи органічні пероксиди та продукти їх подальших перетворень [24]. Інші активні іони та радикали, утворені внаслідок електрохімічної активації згідно з реакціями (5) і (6), сприяють руйнуванню органічних молекул [25]. Молекули, які утворюються внаслідок такого руйнування, або не переходять у збуджений стан, або віддають енергію за рахунок безвипромінювальних переходів. Останнє є дуже імовірним, оскільки вода як полярний розчинник сприяє гасінню люмінесценції [26].

Висновки

Отже, провівши аналіз спектрів фотолюмінесценції води, бачимо, що вони зумовлені низкою процесів, які відбуваються у воді. У люмінесценцію роблять внесок випромінювання електронно-збудженого радикалу гідроксилу OH^\bullet , продуктів реакції іонів та радикалів, які є у воді, при їхній взаємодії з синглетним киснем $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, випромінювання димера з двох збуджених молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, дезактивація коливально-збудженої H_2O . На форму спектрів, особливо при збудженні «довгохвильової» люмінесценції, впливає наявність у воді неконтрольованих органічних домішок. Інтенсивність процесів випромінювання залежить від наявності розчинених та диспергованих газів, передусім кисню – із збільшенням кількості газів зростає інтенсивність люмінесценції води. Імовірною причиною цього є специфічні властивості межі розділу фаз вода-газова суміш. Вплив кожного з відзначених механізмів свічення потребує подальшого дослідження.

1. Паркер С. Фотолюмінесценция растворов / Паркер С. – М. : Мир, 1972. – 510 с.
2. Лаврик Н. Л. Люминесцентный паспорт воды / Н. Л. Лаврик // Химия и жизнь. – 2001. – № 4. – С. 42–43.

3. Беловолова Л. В. Влияние активных форм кислорода и диспергированных газовых пузырьков на флуоресценцию воды и водных растворов глицилтриптофана / Л. В. Беловолова, М. В. Глушков // *Электрон. дані. – Исследовано в России. – 2006. – № 215. – С. 2040–2057.*
4. Лобышев В. И. Особенности люминесценции воды, обусловленные полиморфизмом ее структур / В. И. Лобышев, Б. Д. Рыжиков, Р. Э. Шихлинская // *Вестн. Моск. ун-та. Серия Физика. Асториомия. – 1995. – Т. 36, № 2. – С. 48–54.*
5. Vorob'ev V. P. Particularities of the water luminescence from different springs / V. P. Vorob'ev, N. D. Kurmey, T. I. Makarenko, V. I. Melnik, V. V. Nesprava // *Rom. Journ. Phys. – 2008. – Vol. 53, № 5-6. – P. 761–769.*
6. Lo S.-H. Physical properties of water with I_E structures / S.-H. Lo, A. Lo, Li W. Chong, L. Tianzhang, Li Hui Hua, Xu Geng // *Modern Physics Latter B. – 1996. – Vol. 10, № 19. – P. 921–930.*
7. Ермолин С. В. Механизм свечения воды при радиоллизе под действием радиационного фона / С. В. Ермолин, И. П. Иванова, Д. И. Князев, С. В. Трофимова, И. М. Пискарев // *Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86, № 6. – С. 1140–1143.*
8. Parker C. A. Raman spectra in spectrofluorimetry / C. A. Parker // *Analyst. – 1959. – Vol. 84. – P. 446–453.*
9. Каздобин К. А. Электрохимическое поведение разбавленных водных электролитов, содержащих кислород, при наложении механических воздействий / К. А. Каздобин, Е. Д. Першина, Е. В. Коханенко, В. Ю. Дума // *Химия и технология воды. – 2009. – Т. 31, № 3. – С. 308–322.*
10. Коган В. Б. Справочник по растворимости. Т. 1, Кн. 1 / Коган В. Б., Фридман В. М., Кафанов В. В. – М. – Л. : Издательство АН СССР, 1961. – 356 с.
11. Емец Б. Г. Дегазация воды с помощью освещения бытовой электролампой накаливания / Б. Г. Емец // *ЖТФ. – 2000. – Т. 70, № 1. – С. 134–135.*
12. Брусков В. И. Автоколебательный процесс люминесценции воды / В. И. Брусков // *ДАН. – 2009. – Т. 425, № 6. – С. 827–829.*
13. Vallee Ph. Raman scattering of water and photoluminescence of pollutants arising from solid-water interaction / Ph. Vallee, J. Lafait, M. Ghomi, M. Jouanne, J. F. Morhange // *Journal of Molecular Structure. – 2003. – № 651–653. – P. 371–379.*
14. Шинкаренко Н. В. Синглетный кислород, методы получения и обнаружения / Н. В. Шинкаренко, В. Б. Алесковский // *Успехи химии. – 1981. – Т. 50, № 3. – С. 406–428.*
15. Бункин Н. Ф. Фрактальная структура бабстонных кластеров в воде и водных растворах электролитов / Н. Ф. Бункин, А. В. Лобеев // *Письма в ЖЭТФ. – 1993. – Т. 58, № 2. – С. 91–97.*
16. Бункин Н. Ф. Малоугловое рассеяние лазерного излучения на стабильных образованиях микронного масштаба в дважды дистиллированной воде / Н. Ф. Бункин, Н. В. Суязов, Д. Ю. Ципенюк // *Квантовая электроника. – 2005. – Т. 35, № 2. – С. 180–184.*
17. Маргулис М. А. Сонолюминесценция / М. А. Маргулис // *УФН. – 2000. – Т. 170, № 3. – С. 263–287.*
18. Margulis M. A. Luminescence mechanism of acoustic and laser-induced cavitation / M. A. Margulis, I. M. Margulis // *Acoustical physics. – 2006. – Vol. 52, № 3. – P. 283–291.*
19. Kikuchi K. Concentration of hydrogen nanobubbles in electrolyzed water. / K. Kikuchi, Y. Tanaka, Y. Saihara, M. Maeda, M. Kawamura, Z. Ogumi // *J. Colloid and Interface Sci. – 2006. – V. 298. – P. 914–919.*
20. Kikuchi K. Concentration determination of oxygen nanobubbles in electrolyzed water. / K. Kikuchi, A. Ioka, T. Oki, Y. Tanaka, Y. Saihara, Z. Ogumi // *J. Colloid and Interface Sci. – 2009. – V. 326. – P. 306–309.*
21. Кувичкин В. В. Действие бидистиллированной модифицированной воды на конформационное состояние бычьего сывороточного альбумина. Оценка методами флуоресцентной спектроскопии /

- В. В. Кувичкин, В. В. Новиков, Ф. К. Алюшев, С. М. Еремин, И. А. Марков, Ю. А. Тен // Биофизика. – 2001. – Т. 46, № 1. – С. 43–45.*
22. *Гончарук В. В. Изменение свойств воды под влиянием электрохимической обработки. / В. В. Гончарук, В. В. Маляренко // Химия и технология воды. – 2001. – Т. 23, № 4. – С. 345–353.*
23. *Петрушанко И. Ю. Физико-химические свойства водных растворов, полученных в мембранном электролизере. / И. Ю. Петрушанко, В. И. Лобышев // Биофизика. – 2004. – Т. 49, № 1. – С. 22–31.*
24. *Фут Х. Фотосенсибилизированное окисление и синглетный кислород. Биологические следствия / Х. Фут // «Свободные радикалы в биологии» /под. ред. У. Прайор. – М., 1979. – С. 96–143.*
25. *Прилуцкий В. И. Электрохимически активированная вода: аномальные свойства, механизм биологического действия / В. И. Прилуцкий, В. М. Бахир. – М. : ВНИИИМТ, 1997. – 228 с.*
26. *Владимиров Ю. А. Физико-химические основы фотобиологических процессов / Ю. А. Владимиров, А. Я. Потапенко. – М. : Высшая школа, 1989. – 199 с.*