

ОБ АСПЕКТАХ

СПИНОВОЙ ПРИРОДЫ ВОДНЫХ СОЛЕЙ ЖЕСТКОСТИ

Методом электронного спинового резонанса исследовали детали природы осадков и накипей, образующихся при хранении и нагревании воды в бытовых и лабораторных приборах, и осадков, полученных в результате очистки воды методом замораживания. Показано, что накипи и осадки имеют спиновую природу, а сама вода, обладая зарядовыми свойствами, спиновыми свойствами не обладает.

Введение

При использовании воды в питьевых целях, а также для производства различных видов продукции существенное значение имеет жесткость, которая определяется содержанием в воде солей кальция и магния. Употребление жесткой воды оказывает влияние на здоровье людей, вызывая ряд заболеваний, таких как повышение давления, ломкость кровеносных сосудов, образование камней. Кроме того, повышенная жесткость делает воду непригодной для хозяйственно-бытовых нужд. Применение жестких вод оказывается также весьма неэкономичным во многих технологических процессах. В системах нагрева и охлаждения в водных средах происходит образование осадка «солей жесткости» – накипи, которая, являясь слабым проводником тепла, сильно снижает теплопроводность котлов и вызывает непроизводительный расход топлива, а также способствует интенсивному протеканию коррозионных процессов [1-4].

Образование накипи – это сложный физико-химический процесс, в изучении которого заключается возможность решения проблемы жесткой воды. Химический состав накипи зависит от того, какие преимущественно соли содержатся в воде. Обычно при длительном нагревании в осадок выпадают малорастворимые соли кальция и магния – «соли жесткости»; физическая структура образующихся при этом твердых осадков может быть различной – от аморфного порошка до твердого кристаллического образования [1, 5, 6].

Л.В. Цыро*,

кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии химического факультета, Томский государственный университет

Л.Н. Андреева,

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт химии нефти СО РАН

С.Я. Александрова,

кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии химического факультета, Томский государственный университет



В последнее время появляются публикации [7, 8], в которых констатируется аномально высокая концентрация неспаренных электронов в осадках водных систем. Это вызывает много дискуссионных вопросов и требует глубокого исследования, т.к. соединения с неспаренными электронами (свободные радикалы) трудно отнести к электролитическим солям, которые идеально вписываются в физико-химические закономерности растворения.

Материалы и методы исследования

С помощью метода электронного спинового резонанса (ЭСР) [9, 10] нами было предпринято исследование спиновой природы накипей, полученных при длительном нагревании водопроводной воды из разных районов г. Томска и Томской области, а также г. Владивостока (для демонстрации общности данного явления на примере воды

* Адрес для корреспонденции: tsyro@xf.tsu.ru

из разных регионов). Для анализа была взята накипь, образующаяся непосредственно в системе нагрева, а именно в дистилляторе. Для сравнительного анализа были также изучены образцы накипей, полученные из водопроводной воды, очищенной через фильтр, и осадки, полученные из водных систем при очистке методом замораживания. Так как замерзшая вода представляет собой структуру, в которой существуют области с чистым льдом и области с коагулировавшими исходными частицами дисперсной фазы, то при размораживании образуются частицы более крупные, чем в исходной воде, которые способны выпадать в осадки (седименты) [11, 12].

Эксперимент проводили на спектрометре ЭПА-2М со встроенными в резонатор эталонными рубиновыми стержнями, условные обозначения которых в тексте и на рисунках R_1 , R_2 и R_3 , тестированными по интенсивности ванадилацетилацетоната [13].

Сухой образец, предварительно растертый в порошок, насыпали в протестированную по интенсивности ампулу, которую помещали в резонатор ЭСР-спектрометра (СВЧ-поле $\lambda = 3,2$ см). Условия съемки спектра: поле электромагнита изменяли в пределах 60–520 мТл; время развертки магнитного поля – 42 с; амплитуда ВЧ-модуляции – 0,25 мТл; проводили подбор чувствительности. Резонансное поглощение образцом СВЧ-энергии регистрировали амплитудно-цифровым преобразователем на ЭВМ. Полученные спектры обрабатывали с помощью программы, которая

Ф.Г. Унгер,
доктор химических наук, профессор, зав. каф. физической и коллоидной химии химического факультета, Томский государственный университет

включает интегрирование и расчет площади под интегральной кривой. Площадь измеряли в абстрактных единицах, которые затем пересчитывались на концентрацию спиновых центров.

Под спиновым центром (СЦ) мы понимаем любую частицу – атомную или молекулярную систему, среди спин-орбиталей (описываемых квадратом волновой функции) имеется такая (или такие), которые заселены единственным электроном.

На *рис. 1* приведены типичные ЭСР-спектры накипей и осадков, выпавших из воды в процессе замораживания.

Положение пиков рубиновых стержней R_2 и R_3 на спектрах характеризуется следующими g -факторами: $g_{R_2} = 2,6416$, $g_{R_3} = 1,4844$, которые были получены при тестировании прибора с помощью образца Mn^{2+} в MgO с известным g -фактором. Образцы, полученные без удаления растворимых солей, показывали меньшую интенсивность сигналов. Интегрирование полученных дифференциальных кривых (*рис. 2*) указывает на наличие во всех исследованных образцах широкой линии (*рис. 2 (б)*), площадь под которой является достаточно большой, что и обуславливает высокое содержание СЦ. Заметим, что для всех полученных спектров была произведена процедура вычитания фона, который обусловлен СЦ примесей в материалах, из которых изготовлены резонатор прибора и ампула.

Сопоставление интегральных кривых, приведенных на *рис. 2 (а, б)*, свидетельствует



о том, что площади кривых исследованных образцов сопоставимы по площади с эталонной интегральной кривой ванадилацетилцетоната (рис. 2 (в)), концентрация СЦ которого $5,30 \cdot 10^{19}$ спин/см³.

По данным таблицы видно, что концентрация спиновых центров варьирует в пределах от $0,09 \times 10^{20}$ до $6,68 \times 10^{20}$ спин/см³ для накипей и от $0,31 \times 10^{20}$ до $2,41 \times 10^{20}$ для осадков.

Сравнительный анализ показал, что и в накипях, и в осадках, полученных из фильтрованной воды, концентрация СЦ значи-

тельно ниже, чем в пробах, полученных из нефильтрованной воды. Концентрация СЦ оказалась высокой для накипей, образующихся непосредственно в системах нагрева (дистиллятор).

ЭСР-спектры накипей и осадков аналогичны, что свидетельствует о наличии в исследуемых образцах СЦ одной природы. Все полученные спектры имеют сложную структуру, во всех случаях наблюдается наложение линий.

В некоторых спектрах на участке между пиками рубиновых стержней R₂ и R₃ наблюдаются

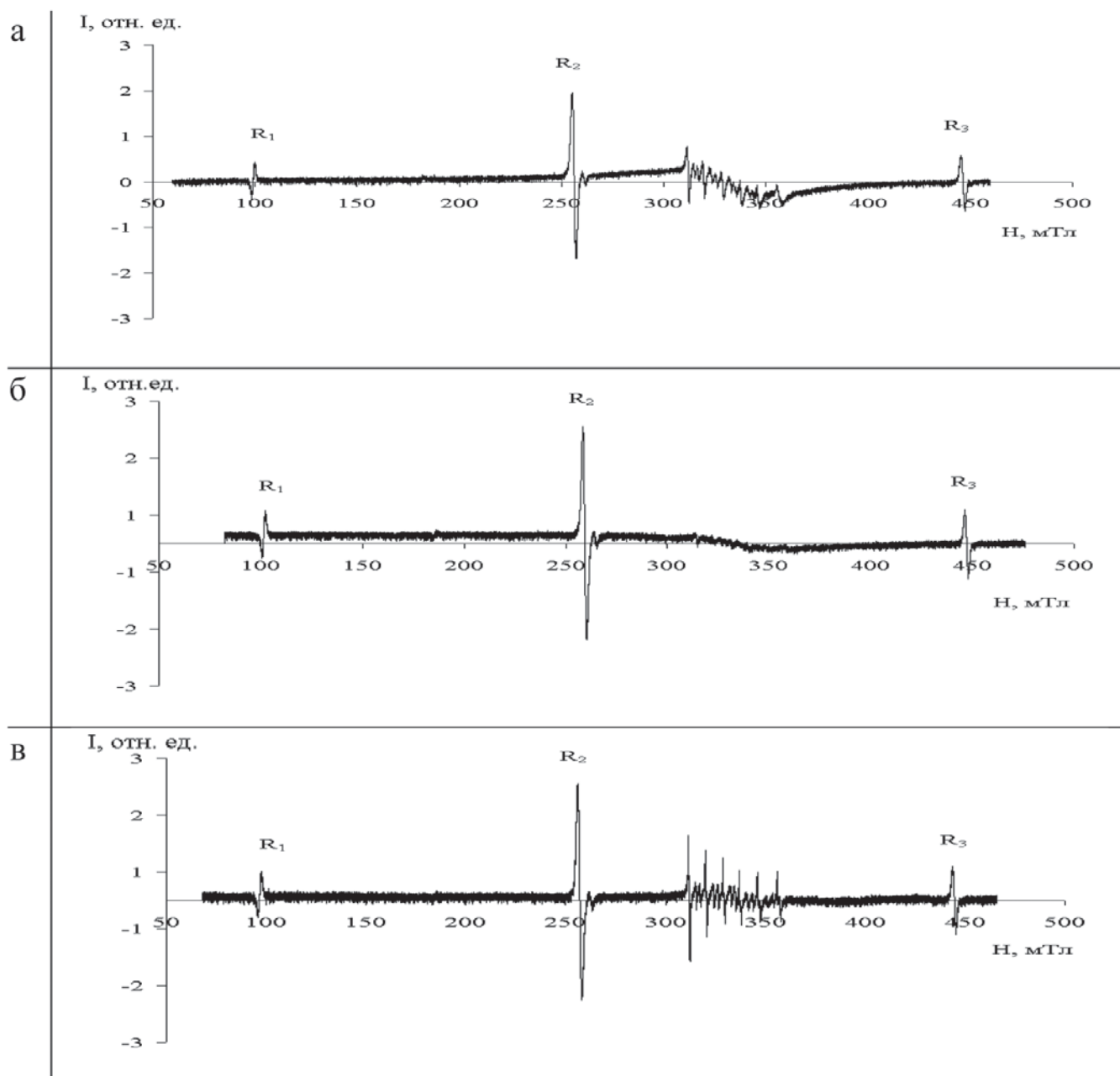


Рис. 1. Типичные ЭСР-спектры накипей из воды: а – район Черемошники (г. Томск); б – ул. А. Иванова (г. Томск); в – осадка, полученного в результате очистки воды из Кировского района г. Томска методом замораживания.

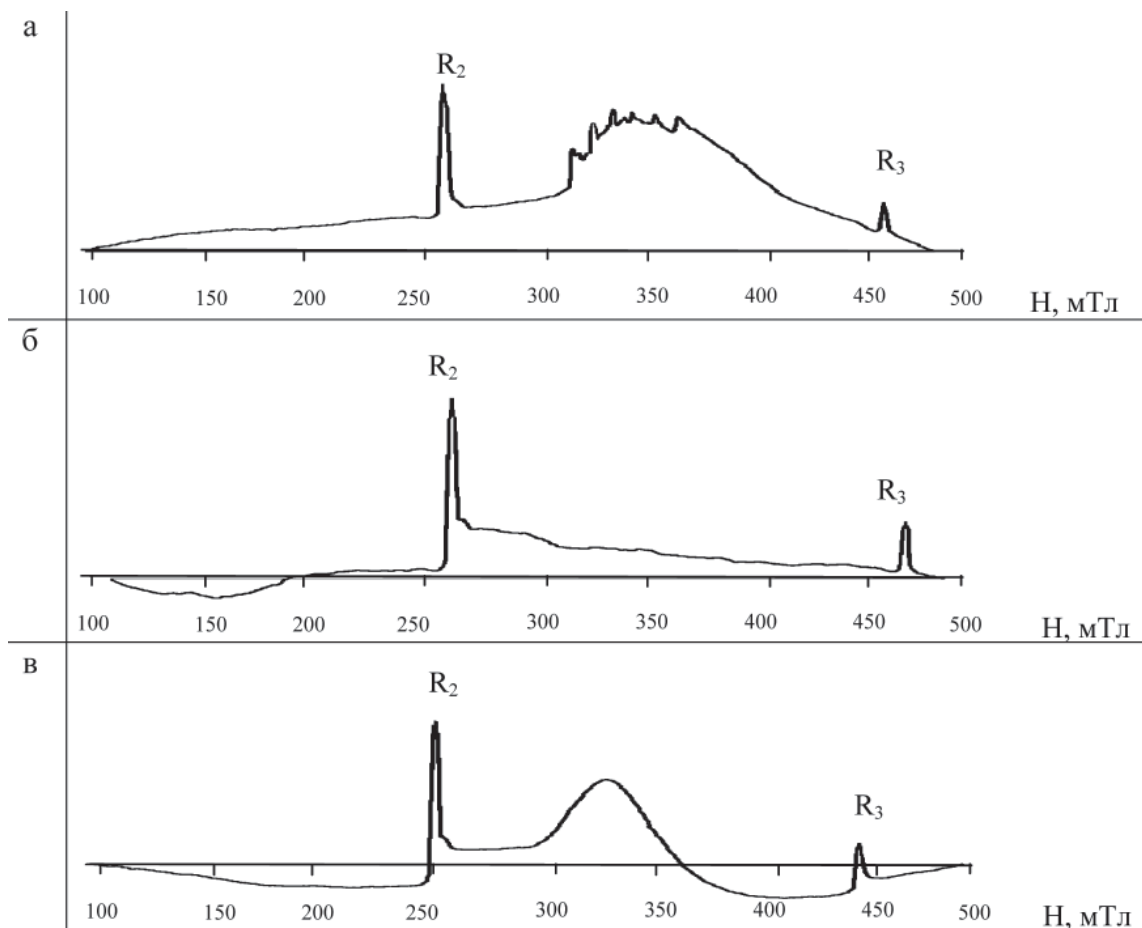


Рис. 2. Интегральные кривые: осадков, полученных в результате очистки воды Кировского района г. Томска, методом замораживания (а) и фильтрованием (б); ванадилацетоната (в).

Таблица 1

Концентрация спиновых центров в образцах накипи и осадков, полученных в процессе замораживания воды

Накипь из проб воды	$C_{CC} \times 10^{-20}$, спин/см ³		
	1 область*	2 область*	сумма
ул. А. Иванова (г. Томск)	0,30	3,15	3,45
ул. А. Иванова, дистиллятор	0,87	1,61	2,48
г. Владивосток	0,33	1,07	1,40
г. Владивосток, фильтр	0,34	0,92	1,26
г. Северск	0,48	2,41	2,89
пл. Южная (г. Томск)	0,42	2,36	2,78
с. Подгорное, фильтр	0,07	1,61	1,68
ул. Учебная (г. Томск)	0,60	0,30	0,90
район Черемошники (г. Томск)	0,78	5,90	6,68
Осадок из проб воды	$C_{CC} \times 10^{-20}$, спин/см ³		
	1 область*	2 область*	сумма
Кировский район	0,33	2,08	2,41
Кировский район, фильтр	0,15	0,16	0,31
Академгородок г. Томска	0,54	1,08	1,62

* 1 область – участок между R₁ и R₂; 2 область – участок между R₂ и R₃

ся 6 разрешенных линий, т.е. секстет сверхтонкой структуры атомов с ядерным спином 5/2. Однозначное отнесение полученных линий к двухвалентному марганцу не представляется возможным, т.к. по результатам масс-спектрального анализа 55Mn в накипях встречается очень редко [14-16].

Для подтверждения спиновой природы получаемых из воды осадков и накипей были исследованы реактивы некоторых карбонатов. Для всех исследованных реактивов характерно наличие широкой линии на протяжении от 60–520 мТл, содержание спиновых центров приведено в табл. 2.

Однако для CaCO₃ марки ос.ч. наблюдается наличие секстетной линии, которую в литературе относят к Mn²⁺. Был сделан элементный анализ данного образца (табл. 3) на последовательном рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре Shimadzu XRF 1800 (на базе Томского материаловедческого центра коллективного пользования).

Таблица 2

Концентрация спиновых центров в карбонатных реактивах разной квалификации

Реактив	CaCO ₃	CaCO ₃	MgCO ₃	BaCO ₃
Квалификация реактива	ч.	ос.ч.	ч.д.а.	ч.
C _{CC} ·10 ⁻²⁰ , спин/см ³	24,12	3,56	0,86	4,52

ч. – чистый (содержание основного вещества в большинстве случаев > 98 %)

ч.д.а. – чистый для анализа (содержание основного вещества в большинстве случаев > 99 %)

ос.ч. – особой чистоты (содержание примесей 10⁻⁵ – 10⁻¹⁰ %)

Таблица 3

Данные рентгенофлуоресцентного анализа для CaCO₃ квалификации ос.ч

элемент	O	C	Ca	Cr	Fe	Mg	Ni	P	S	Si	Sr
мас. %	40,5075	15,3141	43,8297	0,0077	0,0093	0,2983	0,0026	0,0023	0,0049	0,0013	0,0222

Как видно из приведенных данных, Mn в данном образце отсутствует, поэтому отнесение секстета к линиям сверхтонкой структуры Mn является дискуссионным вопросом.

В данной публикации мы не ставим перед собой цели расшифровать полученный ЭСР-спектр, т.е. провести соотнесение линий каким-либо конкретным частицам. Это является предметом предстоящих исследований.

Образование накипи трудно объяснить с позиций современной физической химии, т.к. предполагается, что при нагреве скорость всех частиц системы растет, усиливаются диффузионные процессы и, следовательно, воздействие частиц друг на друга [6, 16]. С повышением температуры растворимость солей должна возрастать, однако случай с образованием накипи является исключением. Кроме того, данные по электропроводности [17] показывают, что для растворов солей, обуславливающих жесткость воды, с ростом температуры рост электрической проводимости весьма незначительный, что говорит о малой степени диссоциации по гетеролитическому типу. Принимая во внимание тот экспериментальный факт, что выпадающие из водных систем осадки «солей жесткости» имеют спиновое (а не зарядовое) происхождение [7, 8], можно констатировать, что образование СЦ происходит в водных средах (среда бозонов) при повышении температуры за счет образования дублетных состояний (фермионов) термически разрушаемых димеров радикалов (являющихся бозонами). Измерение СЦ в воде возможно только при очень высокой чувствительности спектрометра, обычно же их регистрация не осуществляется. Так как



СЦ представляют собой частицы с нескомпенсированным спином, то в водной среде, которая является диамагнетиком с полностью скомпенсированными спиновыми парами, у молекул с неспаренным электроном и молекул воды не возникает обменного взаимодействия, а электронное отталкивание приводит к отталкиванию СЦ, то есть отторжению из водной среды [18]. Другим объяснением является заселяемость ячеек фазового пространства фермионами и бозонами. СЦ не могут длительно пребывать после образования в вязкой водной среде. Образуясь в результате гомолитического термического распада (растворенных исходных содержащихся в воде димеров дублетных пар – в сущности диамагнитных молекул), они должны концентрироваться на дне, стенках сосуда или на поверхности воды (запыление поверхности исключено) в зависимости от их плотности. Это и наблюдается в экспериментах. Иными словами, эти частицы отторгаются из системы с образованием осадка – накипи, чем и объясняется понижение растворимости «солей жесткости» с ростом температуры.

Заключение

Методом ЭСР показано, что образцы накипей и осадков имеют спиновую природу (концентрация СЦ 10¹⁹-10²⁰ спин/см³). Образование частиц с неспаренным электроном происходит при нагревании водных систем или при их длительном отстаивании.

Заметим, что игнорирование в спектре ЭСР широких линий, локальная интенсивность

которых невелика, а иногда едва заметна, на самом деле отражает значительную интенсивность неспаренных электронов в исследуемом веществе, и поэтому приводит к ошибкам в интерпретации спектра. Только полное интегрирование дифференциального сигнала приводит к картине наглядного количественного образа суммарных спиновых свойств изучаемого образца.

Отторжение СЦ из водной среды в виде нерастворимого осадка – накипи согласуется с квантово-механическим обоснованием отсутствия обменного взаимодействия молекулы с неспаренным электроном с молекулами с хорошей спиновой компенсацией и наличия только зарядового отталкивания, как у взаимодействующих атома водорода и молекулы водорода [18].

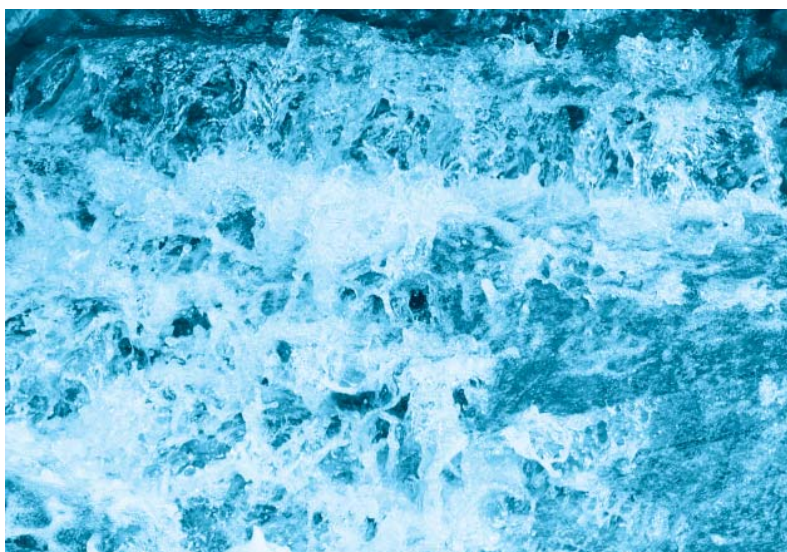
Некоторыми авторами [19] поведение партнеров дублетной пары в рамках «клеточного эффекта» описывается следующим образом. «Со спиновой эволюцией конкурируют процессы диффузионного разделения партнеров пары и их химического превращения. Эти процессы описываются молекулярной и химической динамикой и определяют время жизни пары $\tau_{\text{хим}}$. Радикальная пара в жидкости является динамической системой, партнеры которой после первого контакта могут расходиться, совершая диффузионные путешествия, возвращаться, встречаться повторно, снова расходиться и т.д. За время этих путешествий происходит триплет-синглетная эволюция пары. Вероятность повторных контактов партнеров в радикальной паре падает во времени приблизительно как $t^{-3/2}$, однако среднее время существования пары $\tau_{\text{диф}}$ составляет величину порядка $10^{-10} - 10^{-7}$ с в зависимости от вязкости жидкости и ее молекулярной организации. Характеристическое время химической динамики $\tau_{\text{хим}}$, т.е. динамики химического превращения хотя бы одного из партнеров пары, лежит в широком интервале – от 10^{-10} с до практически бесконечных времен для химически стабильных радикалов. Таким образом, характеристические времена спиновой, молекулярной и химической динамики имеют сравнимые масштабы, а все эти три процесса являются конкурирующими. Это приводит к принципиально важному следствию – спиновая динамика управляет химической реакцией, она влияет на химическое превращение пары, определяет ее химическую судьбу – пара либо реагирует, если спиновая динамика успеет за время жизни пары перевести ее в синглетное состояние, либо партнеры пары расходятся, если спиновая динамика не успела изменить спин пары».

Однако имеются результаты исследований в

рамках аппарата статистической физики, сделанные в 20 годы прошлого столетия, заключающиеся очень коротко, в следующем.

Частицы, спин-орбитали которых полностью заселены, имеют полный спин, равный нулю. Такие частицы по имени авторов Бозе-Эйнштейна, впервые показавших аналитическую форму распределения этих частиц в ячейках фазового пространства, названы бозонами (не путать с частицами четных спинов вторичного квантования, также называемых бозонами). Эти частицы могут в бесчисленно большом количестве размещаться в одной ячейке фазового пространства, если у частиц одинаковый набор квантовых чисел. Если у бозонов различные наборы квантовых чисел, они, по определению Эренфеста, размещаются в одних и тех же ячейках фазового пространства, разделенных так называемой «перегородкой». Это ничего не меняет в «бозонной» ячейке кроме того, что бозоны с разными наборами квантовых чисел могут иметь различные свойства гравитационного характера (например, плотность), что делит ячейку, но не приводит к отталкиванию, отчуждению, отторжению, и т.д. То есть, это по сути две бозонные ячейки фазового пространства, «слипшиеся» между собой.

Частицы, одна, или несколько спин-орбиталей которых полузаселены, имеют полный спин, соответствующий дробному числу различного знака (например, $+1/2$, $-1/2$, $+4/2$, $-4/2$, и т.д.; можно заметить, что последние две цифры являются дробными, и не могут восприниматься, как $+2$ и -2). Они называются по имени авторов Ферми-Дирака, впервые показавших аналитическую форму распределения этих частиц в ячейках фазового пространства, фермионами (не путать с частицами нечетных спинов вторичного квантования). Эти частицы могут в количестве





одной частицы размещаться в одной ячейке фазового пространства, если в ячейке нет бозонов. В то же время, эта ячейка фазового пространства может пополняться другими фермионами, если набор квантовых чисел их отличается от набора уже имеющейся в ячейке частицы (по Эренфесту, здесь также возможна перегородка, зависящая от плотности). Например, если ячейка заселена атомом водорода, то ее не может дозаселить еще один атом водорода с такой же конфигурацией набора квантовых чисел. Однако дозаселение возможно атомом водорода с антипараллельным направлением спина (т.е. с другим набором квантовых чисел). При этом возможна рекомбинация спинов двух частиц с превращением их в молекулу водорода. Молекула водорода, будучи бозоном, покидает ячейку, в которой она образовалась, если в ней имелись еще фермионы с отличающимися наборами квантовых чисел.

Наоборот, если в ячейке фазового пространства бозонов произошел гомолитический разрыв одного из бозонов (например, димера радикалов), то образовавшиеся фермионы, будучи несовместимы с ячейкой бозонов, немедленно удаляются из нее, образуя одну или две новые ячейки фазового пространства фермионов. Если же в «бозонной ячейке» произошел гетеролитический разрыв (например, разрыв молекулы воды на ионы), «бозонное состояние» результирующих частиц разрыва не изменяет состояние ячейки, потому что образовавшиеся ионы также суть бозоны (их спин является нулевым).

Если в системе имеются ячейки фазового пространства, заселенные бозонами или фермионами с близкими гравитационными и вязкостными свойствами, то образуется коллоидная система, в которой ячейку с фермионами на незначительном удалении окружают ячейки с бозонами, сливающиеся между собой, и образующие окружение центральной ячейки с фермионами. Если же гравита-

ционные свойства различны, то действие закона Архимеда приведет к расслоению системы (осадок, стенки, газовая фаза). Для такой коллоидной системы не нужны кратные зарядовые слои, она прекрасно существует в виде ансамбля незаряженных частиц и с ионами не имеет ничего общего.

Когда учеными была разработана эта кратко описанная идеология поведения частиц в фазовом пространстве, спин микрочастиц уже был обнаружен экспериментально и объяснен теоретически (Гудсмит и Уленбек) [20], но метод ЭСР появился значительно позже (Завойский, в конце войны в 1945 году), а свободные радикалы, описанные в 1900 г. как результат химического эксперимента Гомбергом, были восприняты крайне недоверчиво (по словам Уотерса [21], работа Гомберга прозвучала, «как глас вопиющего в пустыне»). Это привело к забвению идей Эренфеста, которые вплоть до сегодняшнего дня заменяются приведенными выше рассуждениями авторов «клеточного эффекта», использующих экспериментальные данные по временам протекания и релаксации процессов.

Однако идеология «клеточного эффекта» менее убедительна, чем выводы Эренфеста, характеризующие фундаментальный квантовый характер актов растворения и выпадения осадков, а также фазовых свойств объектов через исчерпывающее описание взаимодействия бозонов и фермионов в ячейках фазового пространства (см. учебники по статистической физике, в частности труды П. Эренфеста).

Литература

1. Никаноров А.М. Гидрохимия. Учебное пособие / А.М. Никаноров, Е.В. Посохов. // Ленинград: Гидрометеиздат, 1985. 233 с.
2. Шпагина А.Н. Стоимостная оценка водных ресурсов как национального богатства России / А.Н. Шпагина, Н.В. Куприянов, М.П. Даньков // Водное хозяйство России. 2001. Т. 39, Вып. 3. с. 25-34.
3. Откуда водичка? // Химия в России. 2000. Вып. 4. с. 13.
4. Таубе П.Р. Химия и микробиология воды / П.Р. Таубе, А.Г. Баранова. // М.: Высшая школа, 1985. 324 с.
5. Шахпоронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. Учебное пособие для вузов // М.: Высшая школа, 1980. 352 с.
6. Шахпоронов М.И. Введение в современную теорию растворов // М.: Высшая школа, 1976. 296 с.
7. Унгер Ф.Г. Особенности природных водных систем и их осадков / Ф.Г. Унгер, Л.Н.

Андреева, С.Я. Александрова, Л.В. Цыро // Полифункциональные химические материалы и технологии: Материалы Российской научно-практической конференции, 2004, Томск: ТГУ, 2004. С. 119-120.

8. Андреева Л.Н. Альтернативный взгляд на образование нефтяных асфальтенов и водных «солей жесткости» / Л.Н. Андреева, Л.В. Цыро, С.Я. Александрова, Ф.Г. Унгер // Технологии ТЭК. 2005. № 5 (24). С. 98-103.

9. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии // М.: Мир, 1970. 370 с.

10. Блюменфельд А.А. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии / А.А. Блюменфельд, В.В. Воеводский, А.Г. Семенов. //Новосибирск: Изд-во Сиб. отделения АН СССР, 1962. 240 с.

11. Лаврик Н.Л. Исследование эффективности очистки воды от частиц дисперсной фазы методом полного замораживания // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Вып.9. с. 727-730.

12. Лаврик Н.Л. Возможность очистки воды от растворимых примесей CaCO₃ с помощью метода перекристаллизации // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. Вып.11. с. 863-867.

13. Унгер Ф.Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева. //Новосибирск: Наука, 1995. 192 с.

14. Билотас О.П. Исследование кернов методом вторично-ионной масс-спектрометрии / О.П. Билотас, Л.В. Цыро, Ф.Г. Унгер //

Ключевые слова:

соли жесткости, метод электронного спинового резонанса

Химия нефти и газа: Материалы IV международной конференции: В 2 т. Томск: «СТТ», 2000. Т. 1, с. 101-103.

15. Сербиненко М.В. Масс-спектрометрическое исследование состава осадков природных водных систем / М.В. Сербиненко, А.С. Медведев, О.П. Билотас, Л.В. Цыро, Ю.В. Ильченко, Л.Н. Андреева, Ф.Ф. Санников, Ф.Г. Унгер // Рос. научно-практическая конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии». 21-22 октября 2004. Томск. с. 128-129.

16. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий.// М.: Наука, 1982. 312 с.

17. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. Изд-во «Химия», Ленинградское отделение, 1965. Т. 3. 1008 с.

18. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. М.: Высш. шк., 1963. 620 с.

19. Зельдович Я.Б. Магнитно-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике / Я.Б. Зельдович, А.Л. Бучаченко, Е.Л. Франкевич // Успехи физических наук. 1988. т. 155, вып. 1. С. 3-45.

20. Унгер Ф.Г. Квантовая механика и квантовая химия, или введение в спиновую химию: Курс лекций. – Томск: ТМЛ-Пресс, 2010. 308 с.

21. Уотерс У. Химия свободных радикалов. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 320 с.



L.V. Zyro, L.N. Andreeva, S.Ya. Aleksandrova, F.G. Unger

SPIN NATURE OF WATER SALT HARDNESS

Electron paramagnetic resonance method has been applied in investigation of deposits and scales formed while water storage and water boiling in domestic and laboratory

devices. Deposits and scales were shown to have spin nature (the water itself having charge properties doesn't have spin properties).

Key words: salt hardness, electron paramagnetic resonance method