

УДК 532.74

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН, З. М. ЗОРИН, И. П. ЛАПУТИНА,
Я. И. РАБИНОВИЧ, Н. В. ЧУРАЕВ

ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ЗОНДА

Применение к модифицированной воде (м.в.) нейтронноактивационного анализа ⁽¹⁾ показало повышенную по сравнению с обычной водой концентрацию натрия и кремния. Для ряда образцов, однако, концентрации этих элементов недостаточны для объяснения понижения точки плавления тех же образцов. Поэтому был применен электронный зонд ⁽²⁾, позволивший определять содержание также других элементов: кислорода, углерода, калия, хлора и др., даже в образцах массой $10^{-6} - 10^{-8}$ г. Исследования велись на приборе MS-46 фирмы «Камека» при энергии электронов 10 кэВ и токе 30 нА. Капельки м.в. с помощью шприца выдавливались из кварцевых капилляров на поверхность полированного хрома и, высыхая на воздухе, оставляли осадок — аномальный компонент (а.к.), состоящий из растворенных в воде летучих веществ. Микрофотографии осадков м.в. обнаруживают обычно на участке протяженностью 200—300 м отдельные крупинки вещества и тонкие слои, иногда дающие цвета интерференции. Толщина осадка переменна, составляя в среднем доли микрона.

При использовании электронного зонда, если толщина слоя на анализируемом участке меньше длины пробега электронов, нужно вводить поправку, без чего занижается содержание элементов, что и имело, по-видимому, место в первых анализах м.в. ⁽⁴⁻⁶⁾. Для введения поправки нами одновременно регистрировалось рентгеновское характеристическое излучение, возбуждаемое потоком электронов в слое вещества в подстилающей хромовой подложке. Толщина слоя характеризовалась коэффициентом экранировки $K = (N_0 - N) / N_0$, где N_0 и N — соответственно интенсивности излучения атомов хрома из незакрытой подложки и подложки, покрытой анализируемым слоем. Если $N = 0$ и, следовательно, $K = 1$, электроны, возбуждающие рентгеновское излучение, не проникают в подложку*. В этом случае процентное содержание элементов в слое определялось сравнением с интенсивностями излучения тех же элементов для эталонов известного химического состава. Если $K < 1$, то с излучением эталонного препарата сравнивалась интенсивность излучения данного элемента, деленная на K . Измерения велись, как правило, на участках, где $K \geq 0,7$, так как при $K \leq 0,5$ резко растут ошибки измерений.

В качестве эталонов использовались кристаллы KMnO_4 , NaCl , KCl , SiO_2 и алмаз, напыленные слоем платины толщиной порядка 100 Å, а также кремний и FeS_2 . Интенсивности излучения, отнесенные к содержанию исследуемого элемента в эталоне, различались для разных эталонов меньше чем на 20%. Для всех элементов вводилась поправка на фон прибора, который определялся по интенсивности излучения чистой хромовой подложки при настройке спектрометра на исследуемый элемент. Отношение фон/линия составляло 0,1 для легких элементов (O, C) и 0,001 для тяжелых. К сожалению, из-за неровностей поверхности образцов условия по-

* Для плотности вещества $\sim 2,5$ г/см³ пробег электронов с энергией ~ 10 кэВ составляет $\sim 0,5$ м.

глощения рентгеновского излучения (особенно мягкого — для легких элементов) меняются от точки к точке, что приводит к большому разбросу значений измеряемого содержания элементов. Поэтому, более достоверны не столько результаты отдельных измерений, сколько значения, средние для серии точек, тем более, что направленный на определенную точку электронный луч в ходе измерений может несколько смещаться. Поэтому результаты, полученные формально для одной и той же точки, на самом деле относятся к разным, хотя и соседним, точкам. Дополнительную трудность при детектировании кислорода вносит то, что линия $K_{\alpha_{12}} = 23,603 \text{ \AA}$ кислорода близка к удвоенной длине волны характеристического излучения Na, для которого $K_{\alpha_{12}} = 11,886 \text{ \AA}$ (⁷). Следовательно, при настройке спектрометра на излучение O регистрируется, во втором порядке, и излучение Na. Поэтому для определения содержания O в присутствии Na из среднего числа импульсов при настройке на O вычитается среднее число импульсов при настройке на натрий, умноженное на коэффициент $c = 0,5-0,6$, учитывающий различия в детектировании Na кристаллами КАР и ОДРв. Ясно, что при высоком содержании Na точность определения O падает.

В табл. 1 в виде примера приведены данные для различных участков образцов м.в., полученных при конденсации на плоскости струи пара. В табл. 2 — осредненные для всех исследованных образцов данные в процентах от массы вещества. Близость суммарного содержания во многих случаях к 100% показывает, что элементы O, Na, Si, C, K, Cl и S составляют основную часть исследованного вещества. Для нескольких образцов данные пересчитаны на атомный состав (знаменатель дроби), впрочем эти данные имеют скорее полуколичественный характер.

Все образцы м.в. получены на поверхности плавленого кварца — плоской или в капиллярах. Образцы № 1 получены в капиллярах стандартным методом в стеклянной камере (⁸), образцы № 2 — на установке (⁹), где обеспечивалась дополнительная очистка капилляров и камеры, образец № 3 — на поверхности кварцевого порошка, длительно экспонированного в атмосфере недосыщенного пара, образец № 4 — в кварцевых капиллярах, находившихся в откачанной металлической камере, в которую периодически напускался перегретый пар ($t \sim 80^\circ \text{C}$). Образец № 5 представляет собою м.в., полученную путем конденсации на охлаждаемой поверхности пара, нагретого до 300° в запаянных кварцевых ампулах. Образцы №№ 6—8 получены при конденсации пара ($t \sim 70^\circ$) на плоской поверхности в вакууме из тонкого молекулярного пучка, осциллирующе-

Таблица 1

№ опыта	K	O, %	Na, %	Si, %	C, %	K, %	Cl, %	S, %	Сумма, %
10	1,0	60	н.о.	30	п.о.	4	сл.	п.о.	94
21	1,0	54	п.о.	30	сл.	сл.	н.о.	п.о.	84
21	0,8	54	п.о.	30	п.о.	п.о.	п.о.	п.о.	84
21	0,75	97	п.о.	33	3	н.о.	п.о.	п.о.	133
21	1,0	80	п.о.	40	н.о.	н.о.	н.о.	3	123
21	0,9	75	п.о.	37	2	1	н.о.	3	118
21	1,0	70	н.о.	28	п.о.	2	н.о.	5	105
21	1,0	98	н.о.	33	4	2	н.о.	сл.	137
21	1,0	65	п.о.	14	16	2	2	1	100
21	1,0	65	н.о.	12	1	8	4	2	92
28	0,97	37	н.о.	27	7	н.о.	п.о.	—	71
28	0,98	37	п.о.	34	1	н.о.	п.о.	—	72
Средн.	0,95	66	п.о.	29	3	2	сл.	2	102

Примечание. Образцы получены путем конденсации на плоской поверхности кварца из струи пара. сл. — содержание менее 1%; н.о. — элемент не обнаруживается; прочерк — измерения не проводились.

Таблица 2

№№ п. п.	Характеристика образцов	K_{cp}	n	O, %	Na, %	Si, %	C, %	K, %	Cl, %	S, %	Сумма, %	Мол. вес
1	Конденсация в капиллярах (обычн. камера)	0,7	5	15	30	4	15	6	31	2	103	180±50
2	Конденсация в капиллярах (камера Карасева и Лужнова)	0,9	3	20	28	3	26	3	19	1	64	140±180
3	Конденсация на кварцевом порошке	0,95	3	58	н.о.	32	10	1	н.о.	сл.	101	
4	Конденсация горячего пара в капиллярах	0,9	13	16	6	4	24	10	15	2	77	
5	Конденсация горячего пара на плоскости	0,95	17	37	12	17	6	6	9	сл.	87	
6	Конденсация на плоскости из струи пара (опыты 3, 6, 7, 8)	0,8	13	21	8	8	10	7	7	4	65	
7	То же (опыты 10, 21, 28)	0,95	12	66	н.о.	29	3	2	сл.	2	102	
8	То же, упаренные пробы (опыт 31)	0,8	4	50	2	16	25	1	—	12	106	230
	опыт 21	0,8	1	20	2	н.о.	40	н.о.	—	н.о.	62	
	опыт 10	0,6	3	18	30	7	17	6	—	8	86	210
9	Конденсация на плоскости в пульсационном режиме	0,8	10	40	н.о.	11	3	1	сл.	сл.	55	
10	Золь (аэрозоль)	1,0	9	80	28	28	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	108	

Примечание. K_{cp} — средний коэффициент эканировки; n — число точек измерений для данного образца, подвергнутого осреднению. Для образцов №№ 1, 3 и 7 — числитель дроби — массовое, а знаменатель — атомное содержание элементов.

го вдоль поверхности. Очистка кварцевой пластинки заканчивалась пропариванием в течение 3 час. Образец № 9 приготовлен также на плоской поверхности, но на воздухе, причем конденсация осуществлялась (при 20—25°) в результате кратковременных импульсов пересыщения. Во всех опытах использовались свежеотпущенные кварцевые капилляры (более 99,99% SiO₂) и тщательно очищенные полированные плоские поверхности.

Анализ данных приводит к следующим выводам. М.в., получаемая в капиллярах (образцы № 1—5), содержит кроме 15—60% О переменное количество Na (5—30%), К (1—10%), Cl (до 30%) и С (6—24%). Количество кремния в образцах №№ 1, 2 и 4 было невелико (4—8%), но в этих случаях повышено как правило содержание С, К и Cl. Рост содержания Si в образцах №№ 3 и 5 (17—32%) коррелирует с повышенным содержанием О (37—58%). Возможно, что эти элементы находятся в составе одного соединения. Обнаруженные в капиллярах элементы Na, К, Cl, С и S могут попадать в конденсат с наружной поверхности капилляров и стенок аппаратуры путем поверхностной диффузии⁽¹⁰⁾. Как было показано⁽⁴⁾, введенная в жидком виде и длительно выдержанная в запаянных капиллярах вода не обнаруживает повышенной концентрации Si и Na. Увеличение концентрации Si и Na в м.в. можно объяснить, кроме поверхностной миграции, более высокой растворяющей способностью свежего конденсата водяного пара по сравнению с жидкой водой.

Полученные ранее для столбиков м.в. в капиллярах средние значения молекулярного веса аномального компонента $\mu = 180 \pm 50$ ⁽³⁾ можно объяснить наличием растворимых соединений обнаруженных элементов. Когда конденсат образуется на тщательно очищенной плоской поверхности кварца (образец № 7), в остатке после испарения капли конденсата на подложке содержатся в основном Si (30%) и О (67%). Концентрирование этого конденсата упариванием не дает раствора с указанными значениями μ . По-видимому, растворенный в воде кварц при концентрировании образует золь и затем гель. При очень сильном упаривании (в $10^4 \div 10^6$ раз) концентрат может в ряде случаев давать раствор с $\mu = 240—230$ (образец № 8), но при этом он оказывается загрязненным органическими примесями (17—40% С) или Na. По-видимому, в анализируемую пробу попадают концентрирующиеся истинно растворенные

примеси, а гель частично остается на стенках капилляров, в котором ведут выпаривание. Поэтому Si попадает в пробу в значительно меньшем количестве, чем истинно растворенные примеси. Те же пробы, не подвергавшиеся предварительному упариванию (образец № 7), не обнаруживают высокой концентрации С и Na. Аналогичная картина имеет место и для образца № 9 (40% О, 11% Si). Однако он был получен на поверхности кварца, обработанной в тлеющем разряде в присутствии тефлона. Так как микроанализатор не позволял детектировать фтор, можно подозревать его присутствие, тем более, что суммарное содержание элементов в этом случае всего 55%.

Элементный состав неупаренного до нанесения на хромовую подложку образца конденсата (№ 7), полученного на чистой поверхности кварца, близок к исследованному тем же методом электронного зонда составу золя SiO_2 (образец № 10), полученного высаживанием на поверхность хрома (после прокаливании при 800° в течение 3 час.) из CSi_4 в сухой атмосфере. Причины повышенного содержания О в образцах золя не ясны. Таким образом, пробы м.в., обнаруживающие свойства раствора некоторого малолетучего компонента со средним молекулярным весом 180 ± 50 , содержат один или несколько элементов (Na, C, K, Cl, S), соединения которых могут давать истинные растворы. В тех случаях, когда эти элементы отсутствуют, конденсат содержит золь или гель кремнекислоты. Судя по элементному составу осадков, а.к. представлен соединениями О, Na, Si, C, K и Cl. Методами электронографии были обнаружены в выпаренных осадках м.в. паряду с аморфной фазой микрокристаллы KCl и NaCl (¹¹). Как известно, гипотеза образования на поверхности кварца полимерной воды была выдвинута после первых аналитических исследований, не обнаруживших в м.в. примесных элементов (^{4, 5, 12}). Проведенный нами анализ элементного состава м.в. приводит к выводу, что аномальные свойства конденсатов могут быть объяснены без привлечения гипотезы полимерной воды. Для окончательного решения вопроса о возможности количественного объяснения свойств м.в. необходимо изучение ее молекулярного состава.

Авторы выражают благодарность И. И. Беляевой, В. В. Березкину, Б. В. Железному, Н. Н. Захаваевой, А. И. Измайловой, В. В. Карасеву, Д. С. Лычникову, М. А. Прусакову, В. Х. Симоновой, В. Д. Соболеву, Е. Н. Хромовой за приготовление проб м.в. и помощь в проведении экспериментов.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
14 VII 1972

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогия и геохимии
Академии наук СССР

Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Спицын, М. П. Глазунов и др., ДАН, 202, 132 (1972). ² Л. С. Биркс, Рентгеновский микроанализ с помощью электронного зонда, М., 1966.
- ³ Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, Новые свойства жидкостей, «Наука», 1971.
- ⁴ H. L. Krauss, Naturwiss., Rundsch., 23, 417 (1970). ⁵ T. F. Page, R. J. Jacobsen, J. Coll. Interface Sci., 36, 427 (1971). ⁶ E. R. Lippincott, R. R. Stromberg et al., J. Coll. Interface Sci., 36, 443 (1971). ⁷ Справочные таблицы по рентгеновской спектроскопии, Изд. АН СССР, 1953. ⁸ Б. В. Дерягин, М. В. Талаев, Н. Н. Федякин, ДАН, 165, 597 (1964). ⁹ В. В. Карасев, Ю. М. Лужнов, ЖФХ, 42, 2366 (1968). ¹⁰ D. L. Rousseau, J. Coll. Interface Sci., 36, 434 (1971). ¹¹ Б. В. Дерягин, Э. И. Евко и др., ДАН, 208, № 3 (1973). ¹² E. R. Lippincott, R. R. Stromberg et al., Science, 164, 1482 (1969).