

УДК 664.834.2

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ СТАНУ ВОЛОГИ В КАПІЛЯРНО- ПОРИСТИХ КОЛОЇДНИХ ТІЛАХ МЕТОДОМ ЕПР- СПІНОВИХ МІТОК

М.І. Погожих

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедрою*

Контактний тел.: (057) 349-45-86

E-mail: drpogozhikh@mail.ru

І.С. Ромоданов

Кандидат технічних наук, завідувач лабораторією*

Контактний тел.: (057) 349-45-00

А.О. Пак

Кандидат технічних наук*

*Кафедра енергетики та фізики

Харківський державний університет харчування та торгівлі

вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051

E-mail: pak_andr@mail.ru

Описано методику дослідження границь розділу між формами зв'язку вологи в капілярно-пористих колоїдних тілах

Ключові слова: волога, електронний парамагнітний резонанс

Описана методика исследования границ раздела между формами связи влаги в капиллярно-пористых коллоидных телах

Ключевые слова: влага, электронный парамагнитный резонанс

The method of investigation of boundary surface between form of bond of moisture in capillary-porous colloid body was described

Key words: moisture, electron paramagnetic resonance

Вступ

Вологі матеріали, до яких відносяться і харчова сировина, і продукти із неї, являються капілярно-пористими колоїдними тілами (ККПТ). ККПТ належать до класу зв'язно-дисперсних систем, в яких частини дисперсної фази утворюють більш або менш жорсткі просторові структури-сітки або каркаси. Якщо дані матеріали піддати термічній обробці або періодичній дії теплоти та вологи, вони змінюють свої фізичні властивості. Ці зміни обумовлені молекулярним характером зв'язку вологи, що утримує тіло, з його дисперсною фазою. Крім того, перенесення рідини або пару (а також теплоти) всередині ККПТ теж залежить від характеру молекулярного зв'язку рідини, що утримується тілом, з його сухими речовинами. Тому аналіз видів зв'язку вологи ККПТ представляє особливий інтерес для фізики перенесення теплоти та маси.

1. Постановка проблеми у загальному вигляді

Процес видалення рідини із тіла супроводжується порушенням її зв'язку з тілом, на що витрачається визначена енергія. На принципі дослідження величини енергії зв'язку побудована класифікація форм зв'язку вологи за акад. Ребіндером. Однак відсутні достовірні дані про те, чи розподілення вологи за формами є дискретним, чи неперервним, тобто чи існує фізична межа поділу між різними формами зв'язку вологи. Широко

відоме застосування методу спектроскопії електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) у різних областях хімії, фізики, біології та медицини, а доповнення його методом спінових міток, тобто введенням парамагнітних зондів у досліджувану непарамагнітну систему, істотно розширило можливість методу завдяки унікальній чутливості спінової мітки до фізичних умов її молекулярного оточення. Таким чином, даний метод можна використати для дослідження вологи в області моно- та полімолекулярної сорбції. Попередніми дослідженнями встановлено [1], що метод ЕПР-спінових міток дає можливість якісно оцінити види вологи, яку утримує вологий матеріал, але кількісної оцінки отриманих результатів проведено не було.

2. Мета та завдання статті

Метою роботи є розробка методики дослідження границь розділу між формами зв'язку вологи за допомогою метода ЕПР-спінових міток.

3. Виклад основного матеріалу дослідження

Спіновою міткою, яку використано в роботі, є один із перших варіантів парамагнітного зонда – легкодоступний іон перехідного металу Mn^{+2} . Для реєстрації спектрів ЕПР був застосований радіоспектрометр PE1301. Спектри реєструвалися у вигляді першої по-

хідної поглинання НВЧ енергії Е досліджуваним парамагнетиком при скануванні постійного магнітного поля H . Як об'єкти дослідження використовувались порошок солі $MnSO_4$; її розчин; вологе модельне ККПТ, де в якості зволожуючої рідини використовувався розчин солі $MnSO_4$. Отримані спектри представлені на рис. 1.

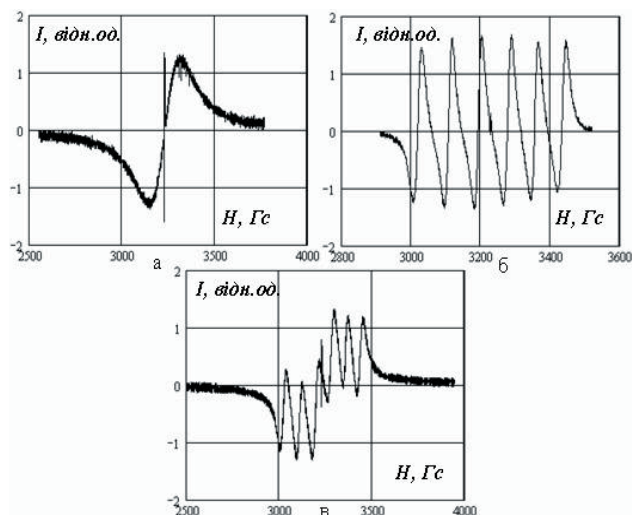


Рис. 1. Спектри для: а – порошку солі $MnSO_4$; б – її розчину; в – модельного вологого ККПТ

Ідея методу заснована на наступних результатах та припущеннях. Оскільки спектр поглинання НВЧ енергії досліджуваним парамагнетиком реєструється у вигляді першої похідної, то першим кроком є знаходження первісної від нього, яку можна знайти шляхом сумування отриманих експериментальних даних (рис. 2). Сигнал ЕПР порошку солі $MnSO_4$ являє собою широку одиночну лінію без надтонкої структури (рис. 2а); сигнал її розчину складається з шести піків рівної інтенсивності (рис. 2б); сигнал від вологого модельного ККПТ – широка одиночна лінія, на яку накладається розділений спектр із шести піків (рис. 2в).

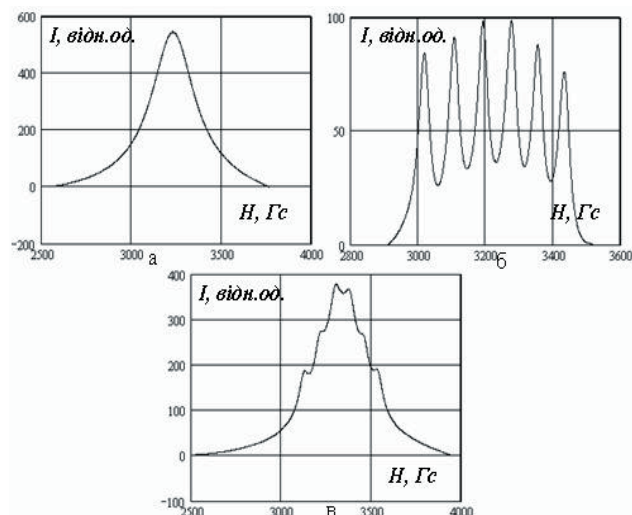


Рис. 2. Інтегровані експериментальні дані для: а – порошку солі $MnSO_4$; б – її розчин; в – модельне вологе ККПТ

Виходячи з вигляду сигналу вологого модельного ККПТ, можна припустити, що його спектр складається із двох: широкої одиночної лінії без надтонкої структури та розділеного спектру із шести піків рівної інтенсивності. Причому, площа під спектром, тобто під широкою лінією та під спектром із шести піків, пропорційні кількості резонуючих спінів, а, відповідно, кількості іонів Mn^{+2} , які мають обмежену рухомість, та іонів Mn^{+2} , які знаходяться в розчині. По мірі зв'язування води або її видалення розчинність солі зменшується, що приводить до зміщення рівноваги



вліво з утворенням недисоційованих молекул. Це в свою чергу приводить до того, що площа під одиночною лінією збільшується. Ця площа пропорційна числу молекул $MnSO_4$, і, відповідно, знаючи граничну розчинність солі за даної температури є можливість визначити: яка частина води від загального її вмісту виконує роль розчинника w_{sol} .

Враховуючи, що вклад «рухомої» води в надтонку структуру спектра ЕПР Mn^{+2} вносять тільки 2...3 прилеглих шари молекул, то за відсутності границь розділу між формами зв'язку води по мірі її видалення із ККПТ слід очікувати отримання лінійної залежності w_{sol} від загального вмісту води. Якщо існує границя розділу між формами зв'язку води – то залежність w_{sol} від загального вмісту води буде мати нелінійний характер або стрибкоподібний.

З теорії методу ЕПР [2], відомо, що отримані спектри можуть бути описані рівняннями Гауса (1) та Лоренца (2), які мають вигляд:

$$I_G = I_0^G \cdot \exp\left(-\frac{(H-H_0)^2}{\Delta H_G^2}\right), \quad (1)$$

$$I_L = I_0^L \cdot \left(1 + \frac{(H-H_0)^2}{\Delta H_L^2}\right)^{-1}, \quad (2)$$

де I_G , I_L – поточне значення інтенсивності сигналу; I_0^G , I_0^L – максимальне значення інтенсивності сигналу; H , H_0 – поточне значення напруженості магнітного поля та значення напруженості, за якої сигнал має максимум; ΔH_G^2 , ΔH_L^2 – ширина лінії.

Наступним кроком є знаходження основних параметрів досліджуваних ліній (спектрів порошку солі $MnSO_4$ та її розчину), а саме: інтенсивності (I_0), значення напруженості магнітного поля за якого спостерігається максимум лінії поглинання (H_0), ширини лінії (ΔH). Функція (3), що описує спектр порошку солі $MnSO_4$, складається з однієї функції виду (1) або (2) (рис. 3а), а функція (4) для її розчину – із шести, кожна з яких має свою величину H_0 (рис. 3б):

$$f_w(H, I_0^w) = I_0^w \cdot e^{-\frac{(H-H_0^w)^2}{\Delta H_w^2}},$$

$$f_w(H, I_0^w) = I_0^w \cdot \left(1 + \frac{(H - H_0^w)^2}{\Delta H_w^2} \right)^{-1}; \tag{3}$$

$$f_{6p}(H, I_0^{6p}) = \sum_{k=1}^6 I_0^{6p} \cdot e^{-\frac{(H - H_{0k}^{6p})^2}{\Delta H_{6p}^2}},$$

$$f_{6p}(H, I_0^{6p}) = \sum_{k=1}^6 I_0^{6p} \cdot \left(1 + \frac{(H - H_{0k}^{6p})^2}{\Delta H_{6p}^2} \right)^{-1}, \tag{4}$$

де індекс w для широкої лінії, а 6p – для спектру із 6 піків.

Функція (5) для вологого модельного ККПТ знаходиться як сума функцій для порошку солі MnSO4 та її розчину (рис. 3в):

$$f_{\text{ККПТ}}(H, I_0^w, I_0^{6p}) = f_w(H, I_0^w) + f_{6p}(H, I_0^{6p}). \tag{5}$$

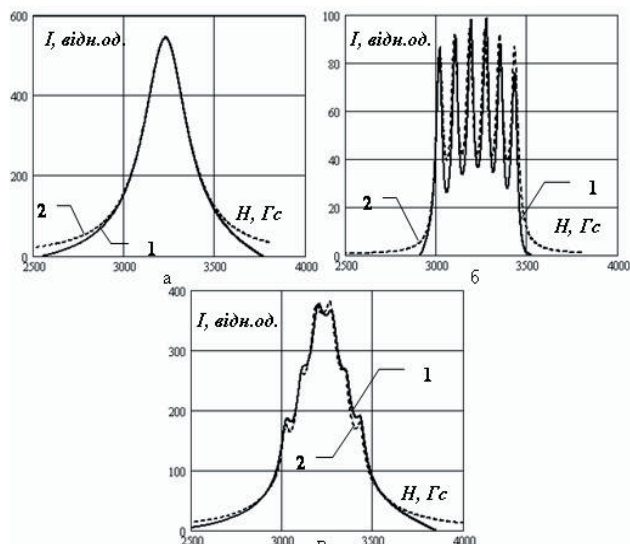


Рис. 3. Інтегровані експериментальні дані (1) та апроксимаційні функції (2) для: а – порошку солі MnSO4; б – її розчин; в – модельне вологе ККПТ

Апроксимація обраною функцією отриманих експериментальних даних для ККПТ проводиться шляхом варіювання значеннями амплітуд вихідних функцій I_0^w та I_0^{6p} . Визначені амплітуди використо-

вуються для знаходження площ під функцією, що складається із одиночної лінії, та під функцією із шести піків. Площа під спектром розраховується як інтеграл від аналітичних функцій у нескінченних границях:

$$S_{\text{crist}} = \int_{-\infty}^{+\infty} f_w(H, I_0^w) dH, \tag{6}$$

$$S_{\text{sol}} = \int_{-\infty}^{+\infty} f_{6p}(H, I_0^{6p}) dH. \tag{7}$$

Площа S_{crist} пропорційна кількості резонуючих спінів електронів Mn^{+2} солі $MnSO_4$, яка знаходиться в кристалічному стані, а, відповідно, і масі солі яка випала в осад. Площа S_{sol} пропорційна кількості спінів електронів іонів Mn^{+2} , що знаходяться в розчині, а, відповідно, і масі води, яка проявляє себе як розчинник.

Якщо модельне ККПТ, сигнал ЕПР якого описується функцією (5), висушувати, то внаслідок зневоднення площа S_{crist} буде збільшуватися, а S_{sol} – зменшуватися. Пояснюється це тим, що кількість води, яка може бути розчинником, зменшується, а кількість солі $MnSO_4$, яка випала в осад, – збільшується.

По мірі висушування сигнал із шести піків перетворюється в сигнал, що представляє собою широку лінію.

Таким чином, розроблену методику можна використовувати для дослідження границь розділу між формами зв'язку води, а саме дослідити чи енергія зв'язку для різних форм зв'язку води змінюється неперервно, чи дискретно.

Висновки

Відзначено, що відсутні достовірні дані про те, чи розподілення води за формами є дискретним, чи неперервним. Розроблено методику дослідження границь розділу між формами зв'язку води в капілярно-пористих колоїдних тілах методом ЕПР-спінових міток, засновану на аналізі спектрів ЕПР, отриманих від вологих матеріалів, за допомогою теоретичних рівнянь Гауса та Лоренца.

Роботу виконано в рамках науково-дослідної роботи № 2-11ФБ (0108U001333) «Дослідження стану та структури води в харчових продуктах методами ЯМР та ЕПР спектроскопії».

Література

1. Погожих, М. І. Дослідження стану води в області гігроскопічного волого вмісту харчової сировини методом ЕПР-спінових міток [Текст] / М. І. Погожих, І. С. Ромоданов, А. О. Пак // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв, ресторанного господарства і торгівлі : зб. наук. пр. / Харк. держ. ун-т харч. та торг. – Харків, 2007. – Вип. 1 (5). – С. 480-486.
2. Берлинер, Л. Метод спиновых меток. Теория и применение [Текст] / Л. Берлинер. – М.: Мир, 1979. – 400с.