

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ НА СИЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫЕ ВОДНЫЕ СРЕДЫ

Л.В. Беловолова, М.В. Глушков, Е.А. Виноградов

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН
Вавилова ул., 38, Москва, Россия (lvbel@smp.gpi.ru, gmv@smp.gpi.ru)

В настоящее время можно считать доказанным, что молекулы воды и растворенных атмосферных газов могут подвергаться возбуждению и/или распаду вследствие действия различных факторов, а образующиеся продукты (так называемые активные формы кислорода и воды – АФК) могут вступать в дальнейшие реакции, накапливаться и влиять на состояние всей водной системы.

Здесь мы приводим экспериментальные результаты потенциометрических и оптических исследований чистой воды и воды с малыми добавками веществ, способных влиять на содержание АФК. Поскольку многие реакции с участием АФК сопровождаются излучением и поглощением света видимого и ультрафиолетового диапазона, их удобно изучать методами оптической спектроскопии. Метод потенциометрии позволяет наблюдать окислительно-восстановительные превращения при весьма малых концентрациях электронных переносчиков на границе раздела фаз вода – поверхность электрода.

Измерение окислительно-восстановительных потенциалов производили в процессе УФ-облучения одинаковых образцов отстоявшейся воды и регистрировали амплитуду скачка потенциала в ответ на включение и выключение облучения. Обнаружено, что такого рода отклик водной системы на УФ-облучения заметно изменяется в течение нескольких суток после очистки и зависит от предыстории водного образца. При этом имеют место как малые, так и существенные (вплоть до изменения знака) скачкообразные изменения параметров со временем.

В воде с повышенным, по сравнению с равновесными значениями, содержанием АФК наблюдаются долговременные колебания оптических параметров. При этом время от времени (с промежутком от минут до десятков минут) можно наблюдать спектры флуоресценции, отражающие лавинообразное образование и разрушение молекул перекиси водорода и появление свободно радикальных и возбужденных состояний молекул газов и паров воды. В частности, в воде, активированной электролизом, длительное время наблюдаются колебания рэлеевского светорассеяния воды, причем характер колебаний значительно различается в катодите и анолите. Амплитуда и частота колебаний светорассеяния существенно изменяются со временем (рис. 1 а и б).

Совокупность экспериментальных результатов позволяет рассмотреть следующие представления об основах взаимодействия растворенных газов с водным окружением:

- I. В воде непрерывно идут процессы возбуждения и разложения молекул H_2O и растворенных газов в результате действия природных и искусственных факторов. Часть энергии диссипирует в тепло, а часть затрачивается на образование АФК. Среди АФК наибольшее значение имеют гидроксильные радикалы и анион-радикалы супероксида, молекулы возбужденного (синглетного) кислорода, а также продукты их взаимодействия с примесными соединениями.
- II. Из части радикалов образуется перекись водорода (и органические пероксиды, если есть органические примеси). Некоторая доля АФК может адсорбироваться на границах раздела фаз (поверхность газовых пузырьков, твердых включений, стенок сосудов). Накопление адсорбированных радикалов и перекиси водорода зависит от свойств поверхностей раздела фаз и рН водной среды и способствует их изменению. Ионы металлов (в первую очередь железо и медь) при окислении кислородом воздуха образуют комплексы с переносом заряда (ион металла – супероксидный анион-радикал). Связывание с ионами металлов и адсорбция молекул радикалов на поверхностях ограничивает их подвижность и возможность переориентации, что затрудняет их дисмутацию в перекись водорода.
- III. Адсорбция анион-радикалов супероксида приводит к возникновению локальных электрических и магнитных полей и способствует смещению протонной плотности в окружающей системе водородных связей. Возникает особая зона приповерхностной воды, отличной от обычной объемной воды.

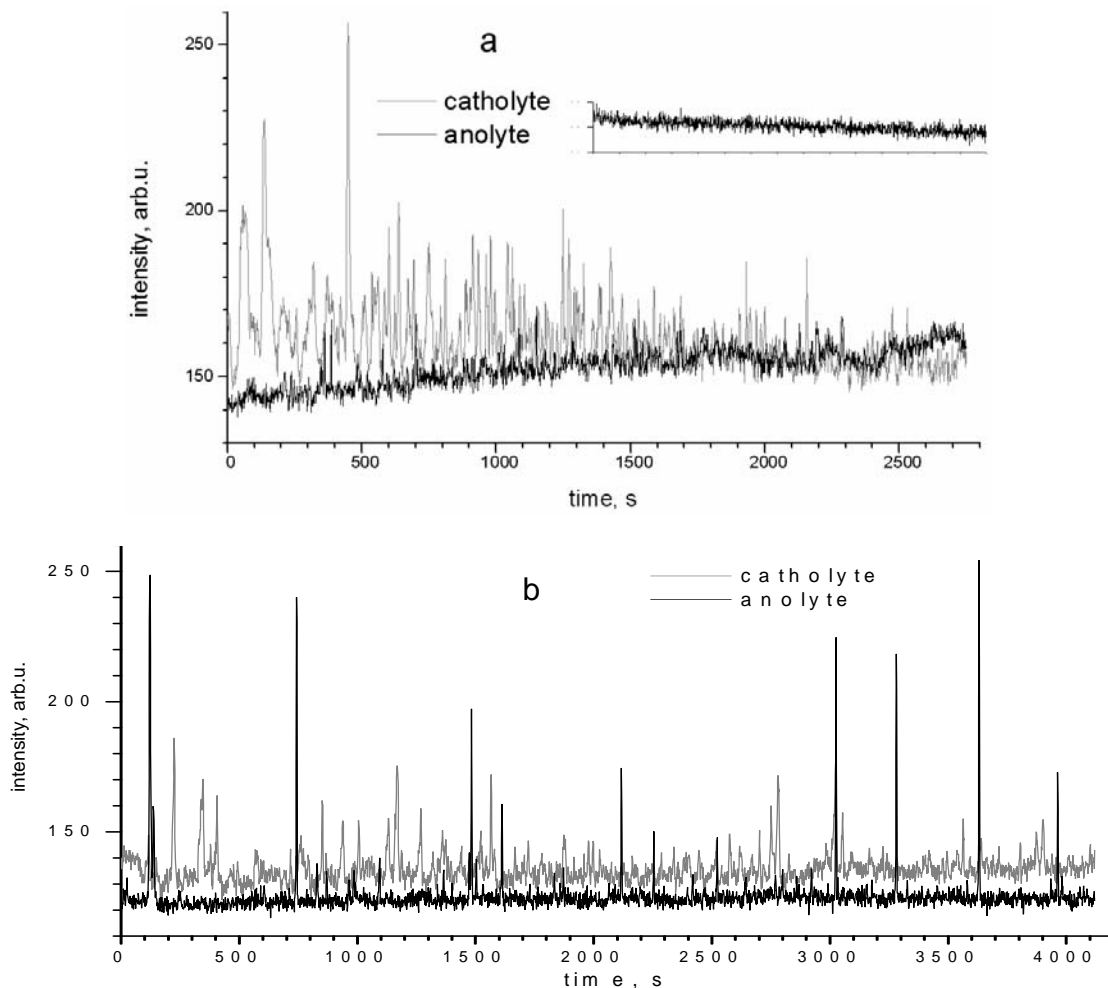


Рис. 1. Кинетика рассеяния на длине волны возбуждения 260 нм воды через сутки после 11 минут электролиза без добавок (а); через двое суток (б). На врезке показан сигнал от контрольной рассеивающей пластинки (масштаб тот же)

- IV. При накоплении радикалов на поверхностях раздела фаз растут напряженности локальных полей вблизи поверхности (возможно, что также растет число и заряд газовых пузырьков). При механических воздействиях на воду центры отрицательных и положительных зарядов вследствие их разной подвижности расходятся, что приводит к появлению дипольных образований, влияющих на состояние ближайших к ним протонов молекул воды. Взаимодействие таких дипольных образований друг с другом, различные времена релаксации для электромагнитных, тепловых и упругих характеристик системы, а также высокая эффективность переноса возбуждений между молекулами воды, приводят к постепенному упорядочиванию структуры и динамики водного окружения около поверхностей раздела фаз. Это может быть причиной экспериментально наблюдаемых долговременных осцилляций параметров светорассеяния, флуоресценции и хемилюминесценции водной среды и растворенных в ней газов после прекращения воздействия. Более того, при определенных критических значениях параметров этого диполь-дипольного взаимодействия возможна когерентизация колебаний в значительном объеме образца. По-видимому, могут иметь значение процессы взаимодействия электронных спинов адсорбированных на поверхности раздела свободных радикалов и ядерных спинов ближайших к ним протонов воды.
- V. Напряженность локальных электромагнитных полей ограничивается ростом вероятности образования радикалов HO_2 и их дисмутации в перекись водорода ($\text{pK}_a \sim 4.8$). В определенных условиях система становится неустойчивой и чувствительной к внешним возмущениям и внутренним флуктуациям, в том числе низкоинтенсивным или низкоэнергетическим.
- VI. Вблизи критических условий упорядоченность системы легко нарушается, а накопленная энергия излучается. На этой стадии происходит лавинообразное образование и последующее разрушение перекиси водорода, а также свободнорадикальных и возбужденных состояний молекул воды и растворенных газов.

Параллельно изменяется рН водной среды и характер процессов, протекающих вблизи границ раздела фаз. Дальнейшая эволюция системы зависит от многих факторов, в частности от вида и концентрации молекул АФК, органических примесей, газовых пузырьков и твердых включений. Опыт показывает, что со временем возможно усиление упорядоченности колебаний параметров водной системы и преобладание высокоамплитудных низкочастотных возмущений (например, сравнение рис. 1а и 1б)

INFLUENCE OF DISSOLVED GASES ON HIGHLY DILUTED AQUEOUS MEDIA

L.V. Belovolova, M.V. Glushkov, E.A. Vinogradov

A.M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences Vavilova str. 38, Moscow, Russia (lvbel@smp.gpi.ru, gmv@smp.gpi.ru)