

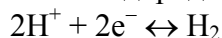
Окислительно-восстановительный потенциал воды, насыщенной водородом

Пискарев И.М. (piskarev@depni.sinp.msu.ru)(1), Ушканов В.А. (1),
Лихачев П.П. (2), Мысливец Т.С. (2)

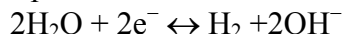
(1) НИИ ядерной физики им. Д.В.Скобелева МГУ им. М.В.Ломоносова,
(2) Нижнетагильский технологический институт (филиал) Уральского
государственного технического университета (УПИ)

Показано, что окислительно-восстановительный потенциал воды, насыщенной водородом, достигает минус (500 ÷ 700) мВ. Время установления потенциала составляет примерно 24 часа. Потенциал немного увеличивается с увеличением объема водорода, вводимого в емкость с водой, и практически не зависит от наличия в воде добавок при условии, что эти добавки не восстанавливаются водородом. При введении водорода рН воды не меняется. В стеклянной посуде с металлической крышкой, лежащей на боку, уменьшение потенциала за 2,5 месяца хранения не наблюдалось. В пластмассовых бутылках наблюдалось уменьшение содержания водорода, его практически полное исчезновение при хранении более 2 недель, и как следствие, возрастание потенциала через 2 недели до уровня, характерного для исходной воды. В открытой посуде потенциал сохраняется отрицательным в течение двух дней.

Введение. Вода с отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП) и обладающая восстановительными свойствами обычно называется "активированной". Основной технологией получения такой воды является электролиз. Принято считать, что процессы, приводящие к снижению ОВП, происходят в области границы с поверхностью электродов, где возможны большие напряженности электрического поля. Исследованию механизмов активации воды посвящен ряд работ [1-4]. В процессе электролиза на катоде образуется молекулярный водород, который является восстановителем. Поэтому естественно предположить, что отрицательное значение ОВП католита обусловлено растворением водорода в воде. В работах [1, 2] отмечалось, что при насыщении воды водородом не может быть получено наблюдаемое на опыте значение ОВП порядка минус 600 мВ. При анализе процесса в качестве механизма действия водорода рассматривалась реакция



стандартный потенциал которой относительно нормального водородного элемента (н.в.э.) при рН = 7 составляет минус 414 мВ [5]. В данной работе показано, что при насыщении воды водородом (концентрация $\sim 8 \cdot 10^{-4}$ моль/л) значения ОВП могут составлять минус (500 ÷ 700) мВ. Реакцией, которая обеспечит такой потенциал, можно рассматривать процесс



для которого стандартный потенциал относительно н.в.э. составляет минус 828 мВ. Таким образом, величина ОВП, достижимая при электролизе, может быть объяснена растворением водорода и диффузией его по всему объему жидкости.

Результаты экспериментов по активации жидкости в стакане из разного материала, помещенного в католит с отрицательным ОВП [4], также могут быть объяснены диффузией водорода. В работе [4] наблюдалось уменьшение ОВП воды в стакане, помещенном в католит, если стакан сделан из тонкой пластмассы или вода находится в мешке из полиэтилена. Изменение ОВП в стеклянном стакане при тех же условиях не наблюдалось.

Процедура получения воды, насыщенной водородом.

Водород получался в электролитической ячейке с никелевыми электродами. Электролит - 30% раствор КОН. Ток электролизера 5 А. Производительность по молекулярному водороду 2,1 л/ч. Сначала бутыль заполнялась исследуемым водным раствором доверху. Горлышко бутылки закрывали пробкой. Затем бутылку вверх дном опускали в ванну с водой 3 (см. рис. 1). Под водой пробку открывали, и через трубку в бутылку вводился водород из электролизной ячейки. Растворимость водорода составляет 1,78 мл в 100 мл воды при 20 °С. В объеме 0,5 л растворится 8,9 мл водорода, поэтому для получения воды, насыщенной водородом, в пол-литровую бутылку следует вводить не менее 9 мл водорода. После введения требуемого количества водорода бутылку снова под водой закрывали пробкой. Заполненную водородом бутылку извлекали из ванны, держали вверх дном либо на боку, но ни в коем случае не переворачивали вверх горлышком.

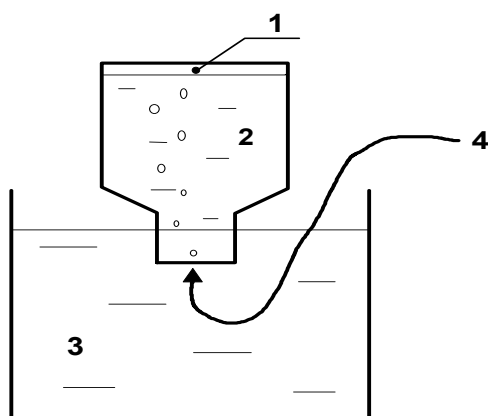


Рисунок 1. Заполнение бутылки с водой водородом. 1 - заполненная водородом полость; 2 - бутылка с водным раствором; 3 - ванна с водой; 4 - подача водорода.

После выдержки в таком положении в течение заданного времени пробку открывали, в специальный сосуд для измерения ОВП заливали примерно 250 мл испытываемой жидкости. Окислительно-восстановительный потенциал измеряли хлор-серебряным и платиновым электродами с помощью прибора Эксперт-001 фирмы "Эконикс". При измерениях учитывалось, что собственный потенциал хлор-серебряного электрода относительно н.в.э. составлял + 201 мВ. Калибровка прибора осуществлялась по эталонному раствору.

Для экспериментов использовали бутылки разного типа: 1) пластиковые из-под питьевой воды объемом 0,5 л; 2) стеклянные бутылки емкостью 0,5 л с закручивающимися металлическими пробками, имеющими тонкий пластиковый уплотнитель; 3) стеклянные бутылки емкостью 1 л с полиэтиленовыми пробками; 4) бутылки из фторопласта емкостью 1л. Во всех экспериментах использовалась вода, очищенная на установке БЭР-49-М серии "Пилимин" [6]. Сначала в бутылку вводилось вещество, раствор которого предполагалось исследовать. Затем бутылку доверху заливали водой непосредственно с выхода установки БЭР-49-М. Заправка водородом производилась на следующие сутки после наполнения бутылки водой для того, чтобы озон, содержащийся в очищенной воде, успевал полностью распасться. После заправки водородом в бутылках оставался газовый пузырь.

Свойства воды, насыщенной водородом, и хранящейся в закрытых сосудах.

Зависимость ОВП от времени выдержки бутылки с момента заполнения водородом до откупоривания для пластиковых и стеклянных бутылок представлена на рисунках 2, 3. Бутылки заполняли водопроводной водой, очищенной на установке БЭР-49-М без каких-либо добавок. Количество вводимого водорода составляло 40 - 50 мл. Минимальное время выдержки бутылки с водородом составляло 2 минуты. За это время успевало установиться значение ОВП на уровне - (200 ÷ 250) мВ. В течение часа ОВП

уменьшалось примерно до - 400 мВ. Это значение практически не менялось в течение 4 ÷ 5 часов. Затем через 12 ÷ 15 часов после введения водорода ОВП достигало значения около - 600 мВ. Характер изменения ОВП от исходного до - 600 мВ в первые 15 суток примерно одинаков для пластиковых и стеклянных бутылей. При хранении более 15 дней между пластиковыми и стеклянными бутылями проявляются отчетливые различия. В стеклянных бутылях ОВП сохранялся на уровне минус 600 мВ за все время наблюдения (74 дня, см. рис. 3). В пластиковой бутылке через 15 дней ОВП начинает возрастать, наблюдается сильный разброс экспериментальных точек, и через месяц ОВП достигает значения, близкого к значению в исходной воде (0 ÷ 50 мВ). Пузырь газа в стеклянной бутылке с металлической пробкой за все время наблюдений остается неизменным. В пластиковой бутылке пузырь газа (водорода) постепенно уменьшается, бутылка сжимается. Изменение формы бутылки показано на рисунке 4. Когда пузырь водорода в пластиковой бутылке практически исчезает, ОВП возрастает примерно до нуля. Аналогично меняется ОВП во фторопластовой бутылке. Там пузырек водорода тоже постепенно уменьшается, бутылка сдавливается. В стеклянных бутылях объемом 1 л, закрытых полиэтиленовой пробкой, при хранении с водородом более 2 недель наблюдается сильный разброс ОВП, почти от 0 до минус (400 ÷ 500) мВ.

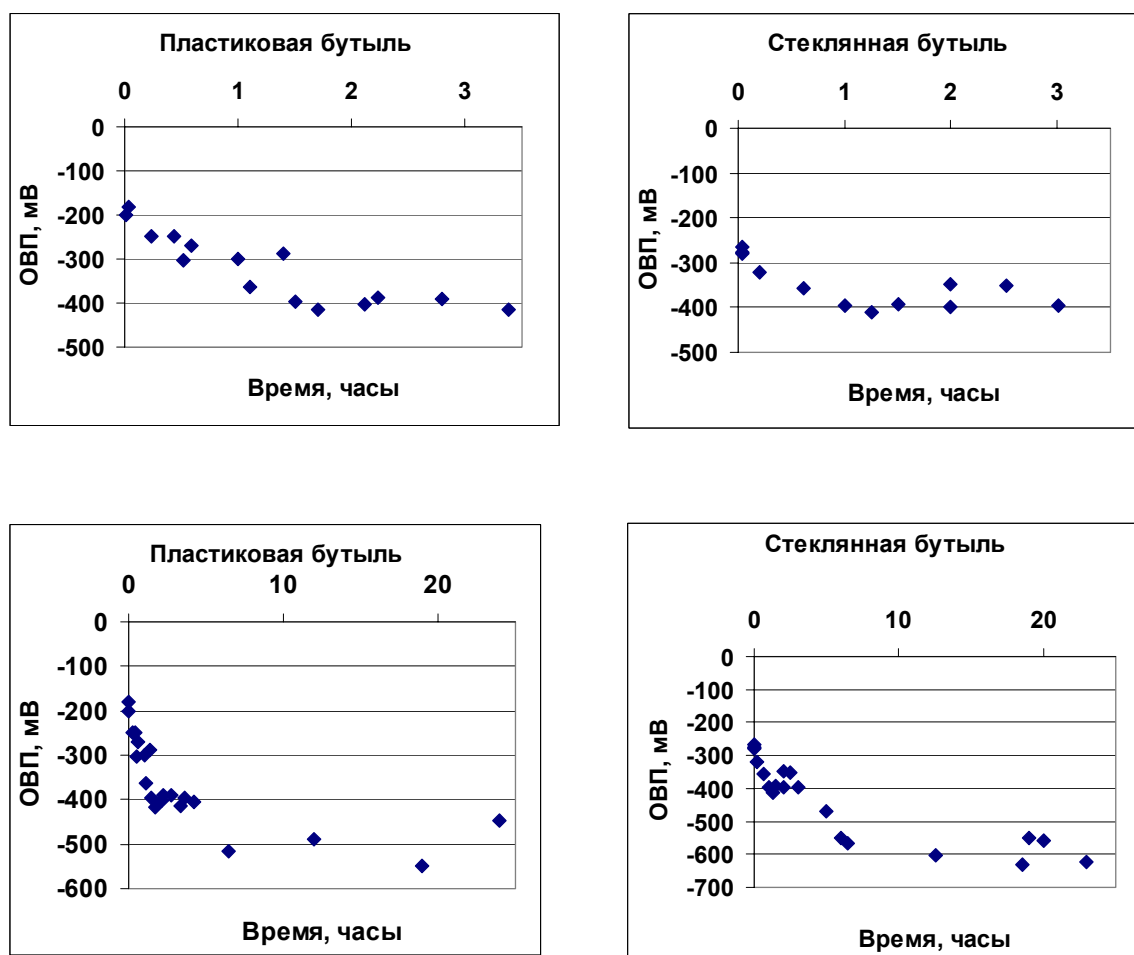


Рисунок 2. Установление ОВП после введения водорода. Жидкость - вода, очищенная установкой БЭР-49-М. Количество вводимого водорода 40 ÷ 50 мл. Слева - пластиковая бутылка, справа - стеклянная. Объем бутылки 0,5 л. Слева - пластиковые бутылки, справа - стеклянные бутылки с закручивающимися металлическими пробками.

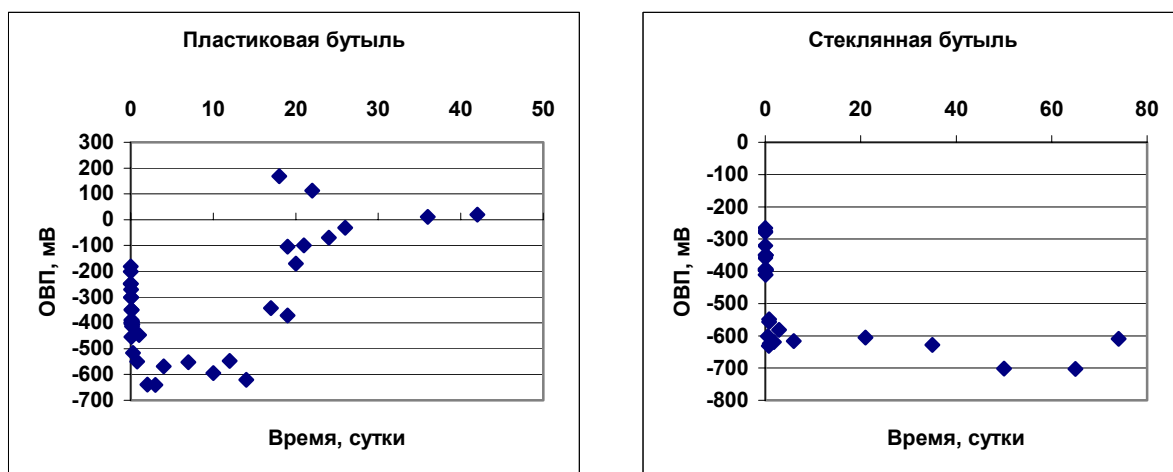


Рисунок 3. Сохранение величины ОВП в закрытой бутылки за длительное время после заправки водородом. Жидкость - вода, очищенная установкой БЭР-49-М. Количество вводимого водорода $40 \div 50$ мл. Слева - пластиковые бутылки, справа - стеклянные бутылки с закручивающимися металлическими пробками. Объем бутылей 0,5 л.

Значение рН воды при выдержке с водородом не меняется и остается равным $7,3 \div 7,4$ как в исходной воде до заполнения бутылей водородом.

Обнаруженное увеличение ОВП в пластиковых бутылках через 15 дней после заправки водородом можно объяснить утечкой водорода. Водород легко диффундирует через пластмассу. Азот и кислород, содержащиеся в атмосферном воздухе, диффундируют обратно намного медленнее, поэтому после утечки водорода бутылка оказывается сдавленной (см. рис. 4). В стеклянных бутылках, закрытых металлическими пробками с тонкими пластмассовыми уплотнениями, уменьшение газового пузыря за 2,5 месяца хранения не наблюдалось. Пузырь водорода во фторопластовой бутылки также постепенно уменьшался, и бутылка сдавливалась. В стеклянных бутылках, закрытых полиэтиленовой пробкой, изменения размера пузыря газа не наблюдалось, однако через пробку могла быть утечка водорода. Давление в стеклянной недеформируемой бутылки при этом сильно падает, и возможен подсос атмосферного воздуха. Из-за этого значение ОВП могло сильно меняться.



Рисунок 4. Бутылки объемом 1,5 л после хранения в течение 20 дней.

1 - бутылка была заправлена водородом;
2 - бутылка заправлена воздухом.

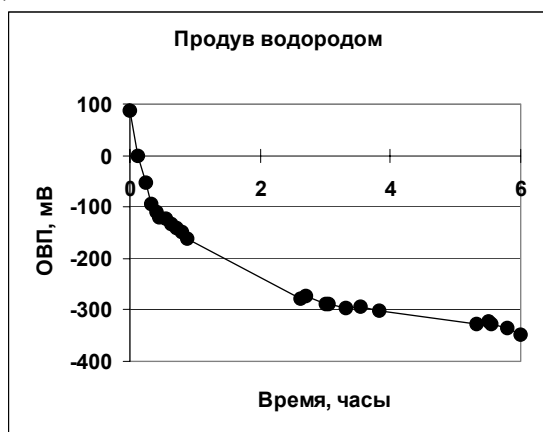
Водород диффундировал из бутылки 1, в результате она оказалась сдавленной. Значение ОВП воды в обеих бутылках одинаково и составляет $50 \div 70$ мВ.

Изменение ОВП в открытых сосудах.

Кинетика установления ОВП в открытом сосуде объемом 1 л при пробулькивании водорода через поверхностный слой толщиной $3 \div 4$ мм, представлена на рисунке 5а. Скорость подачи водорода составляла 1 л/ч. Из рисунка видно, что через час после начала продува ОВП достигает значения минус 150 мВ, через $2,5 \div 3$ часа примерно минус 300 мВ. Через сутки продува устанавливается ОВП = - 450 мВ.

Кинетика возрастания ОВП при хранении насыщенной водородом воды в открытом сосуде объемом 250 мл представлена на рис. 5б. Начальное значение ОВП минус 520 мВ. За 6 часов ОВП возрастает до минус 380 мВ. Далее в течение трех суток ОВП возрастает до минус 100 мВ.

а)



б)



Рисунок 5. Изменения ОВП в открытой посуде.

а) Уменьшение ОВП при продуве водородом через верхний слой воды, полный объем воды 1 л. Скорость продува водородом 1 л/ч. Через 24 часа ОВП становится равным минус 450 мВ.

б) Увеличение ОВП, насыщенной водородом, при хранении в открытой посуде объемом жидкости 250 мл.

Зависимость ОВП от объема водорода в бутылке.

Зависимость ОВП воды, очищенной на установке БЭР-49-М, от объема водорода, вводимого в стеклянную бутылку 0,5 л, через сутки после введения водорода представлена на рис. 6а. Объем водорода от 9 до 63 мл. Из рисунка видно, что с увеличением объема водорода ОВП уменьшается от минус 400 до минус 600 мВ. При введении 120 мл водорода через сутки ОВП достигало минус 790 мВ. После измерения ОВП жидкость выливали обратно в бутылку, пробка закрывалась. Закрытая бутылка лежала на боку сутки, после чего процедуру измерения ОВП повторяли. Зависимость ОВП воды, первоначально насыщенной разными объемами водорода, от времени хранения после первого откупоривания бутылки представлена на рис. 6б. Из этого рисунка видно, что значения ОВП при хранении воды в откупоренных после заправки водородом бутылках увеличивались, через трое суток они составляли от минус 50 до минус 150 мВ, через 5 суток $30 \div 50$ мВ.

Зависимость ОВП от состава водного раствора и концентрации соли.

В опыте, аналогичном описанному выше, исследовалась зависимость ОВП водного раствора от концентрации соли. В качестве соли использовался сернокислый аммоний. Выбор соли обусловлен тем, что ни анион, ни катион не могут изменяться при взаимодействии с водородом. Объем вводимого водорода составлял $40 \div 50$ мл, концентрация соли от 1 до 64 г/л. Образцы растворов приготавливали следующим

способом. В стеклянные бутылки вместимостью 0,5 л засыпали навеску сернокислого аммония. Затем бутылки заправляли водой, очищенной на установке БЭР-49-М. На следующие сутки после заливки воды вводился водород. Через сутки после введения водорода бутылки открывали и производили первое измерение ОВП.

Полученная зависимость ОВП от концентрации сернокислого аммония представлена на рис. 7а. Сравнивая с ОВП чистой воды, измеренной в аналогичных условиях (минус 580 мВ, см. рис. 4) видим, что при концентрации соли 1 г/л значение ОВП (минус 570 мВ) примерно такое же, как в чистой воде. При увеличении концентрации соли до 2 г/л и более ОВП увеличивается до минус 500 мВ и практически не зависит от концентрации сернокислого аммония. Также, как в случае с водородом без добавок соли, после измерения ОВП раствор заливали обратно в бутылку, закрывали пробку. Закрытая бутылка лежала на боку сутки, после чего процедуру измерения ОВП повторяли (рис. 7б). Также, как в чистой воде с водородом, наблюдалось увеличение ОВП практически до нуля за четыре дня.

Зависимость ОВП при откупоривании бутылей через сутки после введения водорода от вида жидкости представлена на рис. 8. Цифрами обозначены: 1 - дистиллированная вода; 2 - вода, очищенная на установке БЭР-49-М, без каких-либо добавок; 3 - раствор NaCl; 4 - раствор NH_4SO_4 ; 5 - раствор Na_2CO_3 ; 6 - раствор KCl; 7 - раствор KI; 8 - раствор резорцина. Использовались химически чистые реактивы, концентрация всех добавок была 1 г/л. Из рисунка 8 видно, что при открывании бутылки через сутки после введения водорода ОВП практически не зависит от вида жидкости и составляет минус (600 ÷ 670) мВ.

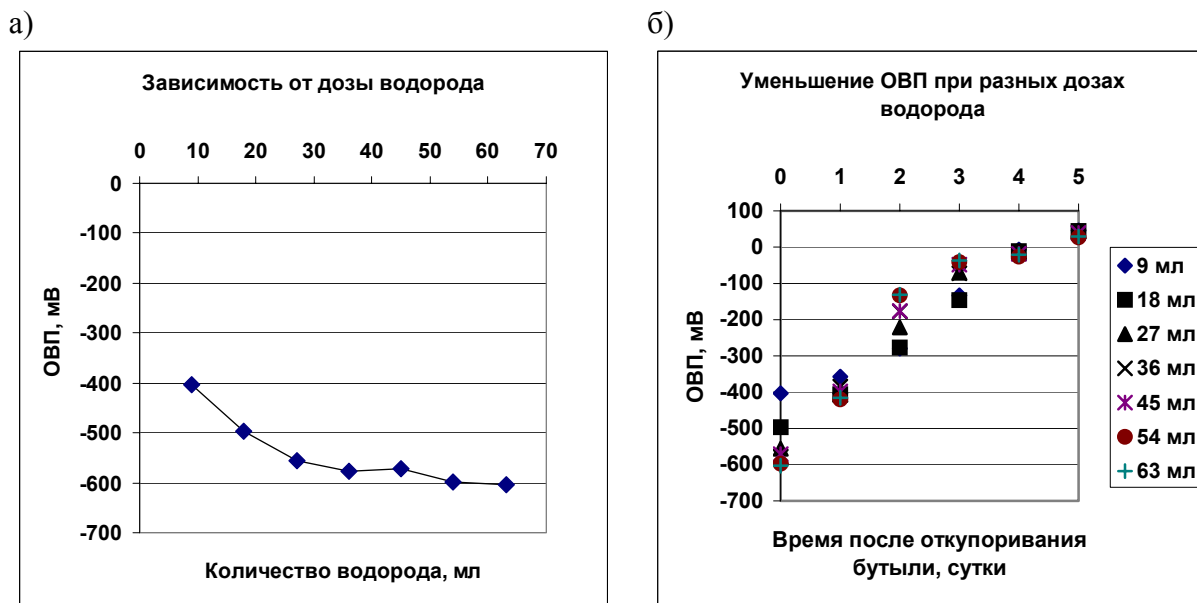


Рисунок 6.

а) Зависимость ОВП от количества водорода, вводимого в стеклянную бутылку объемом 0,5 л, при откупоривании бутылки через сутки после введения водорода.

б) Изменения ОВП воды, насыщенной разными объемами водорода (от 9 до 63 мл), при хранении после откупоривания бутылки. Бутылки были заправлены водородом за сутки до начала измерений.

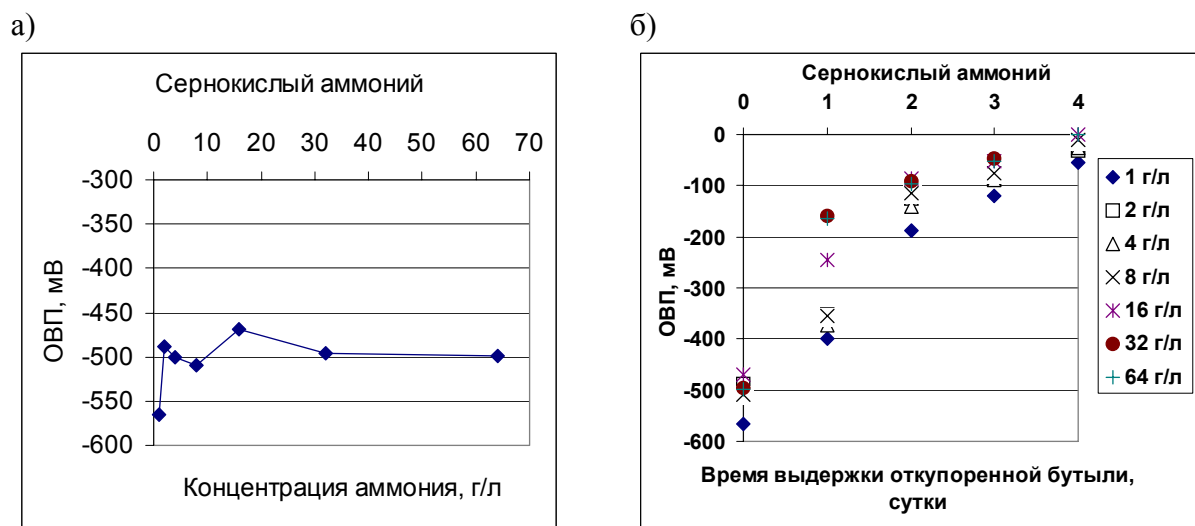


Рисунок 7.

- а) Зависимость ОВП от концентрации сернокислого аммония через сутки после заправки бутылей водородом и сразу после откупоривания бутылки.
- б) Зависимость ОВП водного раствора сернокислого аммония от времени после откупоривания бутылки (сутки) при концентрациях сернокислого аммония от 1 до 64 г/л.

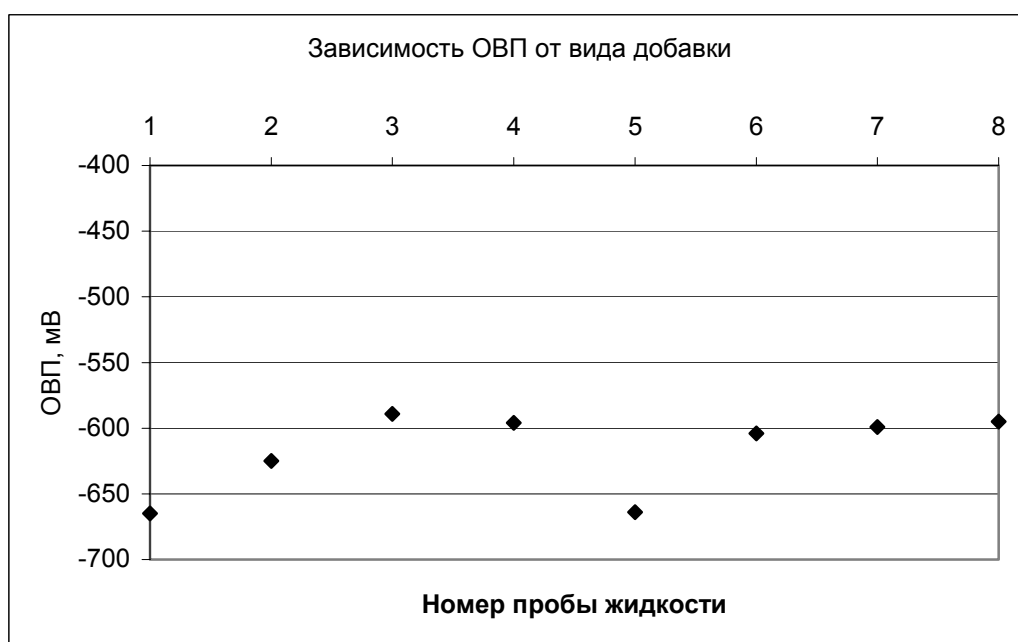


Рисунок 8. Зависимость ОВП через сутки после введения водорода от вида жидкости. Концентрация всех добавок 1 г/л. 1 - дистиллированная вода, 2 - вода, очищенная на установке БЭР-49-М, 3 - NaCl; 4 - NH_4SO_4 , 5 - Na_2CO_3 , 6 - KCl, 7 - KI, 8 - резорцин.

Зависимость ОВП от времени хранения после первого открывания бутылки представлена на рис. 9. Для всех жидкостей, кроме раствора углекислого натрия, ОВП увеличивается до значений 0 ÷ минус 50 мВ. В растворе углекислого натрия ОВП

увеличивается до величины примерно минус 200 мВ, равной значению ОВП в исходном растворе при концентрации 1 г/л.

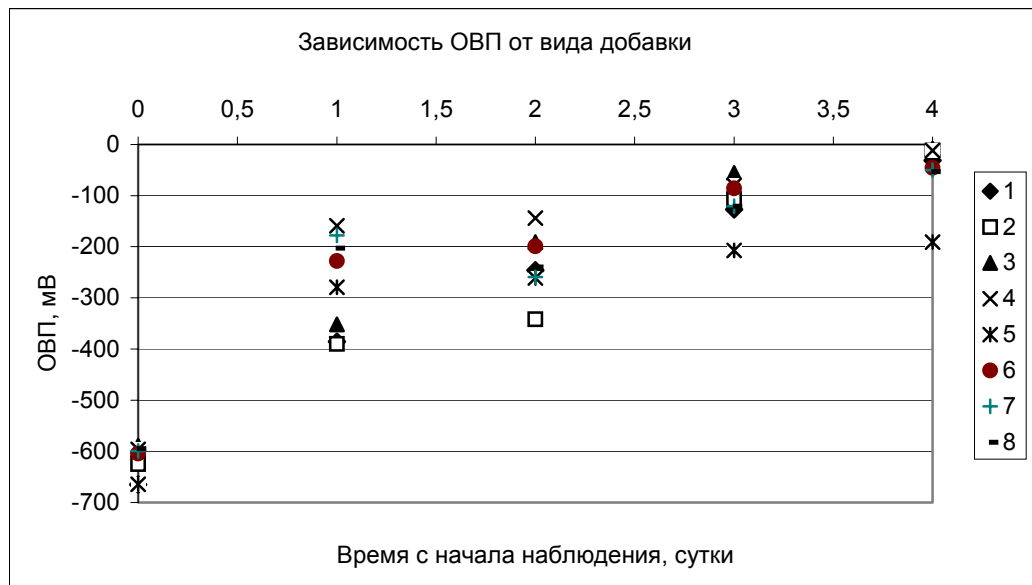


Рисунок 9. Зависимость ОВП при разном времени после откупоривания бутылей и начала наблюдения от вида добавки. Время наблюдения: 0 - начало измерений, 1 - первый день, 2 - второй день, 3 - третий день, 4 - четвертый день.

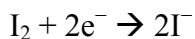
Вид добавки (концентрация всех добавок 1 г/л): 1 - дистиллированная вода, 2 - вода, очищенная на установке БЭР-49-М, 3 - NaCl; 4 - NH₄SO₄, 5 - Na₂CO₃, 6 - KCl, 7 - KI, 8 - резорцин.

Наблюдение восстановительных реакций в воде, насыщенной водородом.

Восстановление молекулярного иода.

В пластиковую бутылку объемом 1 л налили 10 мл раствора KI концентрацией 0,1М. Затем бутылку заполнили до верха водой непосредственно с выхода установки БЭР-49-М. Так как эта вода содержит озон (0,3 мг/л), то раствор сразу пожелтел. После этого в бутылку ввели 50 мл водорода. Бутылку положили на бок. Сразу никаких изменений не наблюдалось, однако на следующий день раствор стал бесцветным. Бутылку была открыта, значение ОВП = - 606 мВ.

Восстановление иода описывается реакцией:



Стандартный потенциал этой реакции $E = + 536$ мВ, поэтому восстановление возможно при ОВП < -536 мВ. В первые часы после введения водорода, как было показано выше, ОВП на уровне минус 300 ÷ 400 мВ, значение потенциала до минус 600 мВ устанавливается примерно через сутки. Поэтому сразу после введения водорода, когда потенциал уменьшился ещё недостаточно, изменений цвета раствора не видно, а через сутки, когда потенциал достигает примерно минус 600 мВ, молекулярный иод восстанавливается и раствор становится бесцветным.

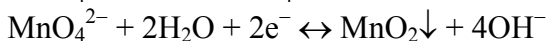
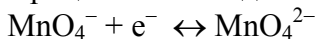
Восстановление марганца в растворе перманганата калия.

ОВП раствора перманганата калия концентрацией 1 г/л не менялся при введении водорода и составлял плюс 330 мВ и никаких изменений в растворе при введении водорода не происходило. Исходный раствор имел ОВП = + 330 мВ, после заполнения

водородом и выдержки в течение нескольких суток значение ОВП оставалось прежним, цвет раствора не менялся.

Когда взяли бледный раствор марганцевки (концентрация не более 0,01 г/л), ситуация изменилась. При введении в бутылку с розовым раствором марганцевки объемом 0,5 л примерно 150 мл водорода (при этом ОВП падало до минус 790 мВ) раствор начал менять цвет. Через сутки раствор стал прозрачным, а на дне бутылки образовался осадок окиси марганца.

Процесс может идти в две стадии



Стандартный потенциал первой реакции составляет +540 мВ, второй + 580 мВ. Значение ОВП раствора после выпадения осадка составило минус 530 мВ. Таким образом, когда количество введенного водорода было недостаточным для восстановления всего вещества, находящегося в бутылке, ОВП не менялось. Когда водорода хватило с избытком, выпал осадок продуктов восстановления, и значение ОВП осталось отрицательным.

Оценка возможности бесконтактной активации воды.

В работах, выполненных первооткрывателями активированной воды [4], исследовались изменения ОВП воды, находящейся в стакане, погруженном в катодит. Наблюдалось уменьшение ОВП воды, налитой в полиэтиленовый мешок или в тонкостенный пластиковый стакан. Изменения ОВП воды, налитой в стеклянный стакан, не зарегистрированы. Обнаруженное изменение ОВП было названо бесконтактной активацией. Термин "бесконтактная" был использован в связи с тем, что жидкости не могли обмениваться молекулами. Проведенные нами исследования показывают, что результаты этих работ можно объяснить диффузией водорода через тонкую пластмассовую перегородку. Диффузия водорода через стекло намного менее вероятна, поэтому изменения ОВП воды в стеклянном стакане, погруженном в жидкость с меньшим ОВП, не наблюдалось.

Нами исследована возможность изменения ОВП в случае, когда диффузия водорода между сосудах с разным ОВП исключена, а геометрия опыта аналогична случаю, когда стакан погружен в жидкость. Если изменения ОВП связано со "сверхкогерентным" излучением, о существовании которого сообщается в ряде работ, то эти изменения должны быть обнаружены в описанном ниже опыте.

Эксперимент выполнялся следующим образом. Была набрана "батарея" из 24 стеклянных бутылей емкостью 0,5 л. Бутыли заполняли очищенной водой и вводили по 40 ÷ 50 мл водорода в каждую. Бутыли с водородом укладывались на бок. В этих условиях ОВП воды в каждой бутылке составлял порядка минус 600 мВ.

Очищенную воду наливали доверху в пластиковые бутылки того же объема, пузырек воздуха практически отсутствовал. Эти бутылки положили на батарею так, чтобы каждая бутылка с простой водой была окружена со всех сторон бутылками с отрицательным ОВП. Кроме того, в батарею поместили пластиковые бутылки, заполненные водородом, как стеклянные. Такие же бутылки с простой очищенной водой в пластиковых бутылках поместили на расстоянии 2 метра от батареи.

Через 7 дней измерили ОВП воды в бутылках, лежавших на батарее и на удалении от неё. Результаты приведены в таблице.

Таблица. ОВП воды в бутылках, лежавших на батарее с потенциалом минус 600 мВ и на расстоянии 2 метра от неё.

	Бутылки, лежавшие на батарее	Бутылки, удаленные от батареи
ОВП, мВ	+ 38 мВ + 39 мВ + 42 мВ	+ 37 мВ + 35 мВ + 34 мВ + 36 мВ

Из таблицы видно, что разницы ОВП в бутылках, лежавших на батарее, и удаленных от неё, не наблюдается. В пластиковых бутылках, заправленных водородом и лежавших в батарее, пузырек газа (водорода) постепенно уменьшался и через месяц пропал совсем. Бутылки стали сдавленными, как показано на рис. 4. Значение ОВП, в первые дни равное минус 500 ÷ 600 мВ, через месяц оказалось в пределах 50 ÷ 100 мВ.

Основные результаты экспериментов.

1. Время установления потенциала в бутылки с водой, наполненной водородом, составляет примерно 1 сутки.
2. Величина установившегося потенциала зависит от количества введенного водорода: потенциал растет при увеличении объема водорода в бутылки и имеет тенденцию к выходу на плато.
3. Величина pH дистиллированной воды, просто очищенной воды и всех исследованных водных растворов при насыщении водородом не меняется.
4. Величина потенциала, установившегося через сутки, мало зависит от вида растворенного вещества и его концентрации, если растворенное вещество не взаимодействует с водородом.
5. Увеличение ОВП при хранении первоначально насыщенного водородом раствора связано с утечкой водорода из объема. Если утечки водорода нет, увеличения потенциала не наблюдается.
6. Бесконтактная активация растворов, когда раствор с отрицательным ОВП и контрольный раствор находятся в разных бутылках, не наблюдалась.

Литература

1. Петрушанко И.Ю., Лобышев В.И. Неравновесное состояние электрохимически активированной воды и её биологическая активность.// Биофизика. - 2001. - Т. 46 - Вып. 3. - С. 389-401.
2. Петрушанко И.Ю., Лобышев В.И. Физико-химические свойства водных растворов, полученных в мембранном электролизере.// Биофизика. - 2004. - Т. 49. - Вып. 1. - С. 22-31.
3. Клосс А.И. Электрон-радикальная диссоциация и механизм активации воды.// ДАН СССР. - 1988. - Т. 303. - №6. С. 1403 - 1407.
4. Леонов Б.И., Прилуцкий В.И., Бахир В.М. Физико-химические аспекты биологического действия электрохимически активированной воды. - М.: ВНИИИМТ, 1999. - с. 244.
5. Добош Д. Электрохимические константы. - М.: Мир. 1980. - С. 230.
6. Аристова Н.А., Пискарев И.М. Новый подход к задаче очистки и обеззараживания питьевой воды на основе генератора озono-гидроксильной смеси.// С.О.К. (Сантехника. Отопление. Кондиционирование.) № 9. 2005 г. С. 26 - 28.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации НШ-1619.2003.2.