

## Влияние ионов и растворенного газа на рассеяние лазерного излучения водой

В.Ф. Коваленко, С.В. Шутов, А.Ю. Бордюк\*

*Херсонский национальный технический университет  
73008, г. Херсон, Бериславское шоссе, 24, Украина*

Поступила в редакцию 30.09.2009 г.

Изучено влияние ионизированных частиц и растворенного газа на рассеяние лазерного излучения образцами воды различного происхождения. Показано, что рассеивающие центры не являются пузырьками газа – бабстонами. Насыщение газом разрушает существующие в исходной негазированной воде рассеивающие центры.

*Ключевые слова:* рассеяние света, водные кластеры, полидисперсность; light scattering, water clusters, polydispersity.

В настоящее время существуют две точки зрения на природу водных кластеров. Одна из них заключается в представлении кластеров как структурно упорядоченных ассоциатов молекул воды со льдоподобной структурой. Имеющиеся модели [1] удовлетворительно описывают процессы формирования кластеров с числом молекул воды от десятков до сотен, размерами порядка  $10^{-3}$  мкм и временами «жизни»  $10^{-10}$  –  $10^{-9}$  с. Экспериментальные исследования обнаруживают наличие в воде долгоживущих образований размерами от десятых долей до десятков микрон, которые связываются с водными кластерами [2–5]. Однако теоретические модели кластеров таких размеров отсутствуют.

В работах [6, 7] развита теория бабстонных кластеров – скоплений стабильных пузырьков газа, возникающих в воде, согласно [7], даже при наличии ультрамалых следов электролитической диссоциации молекул воды. Исследование малоуглового рассеяния лазерного излучения водой обнаруживает наличие рассеивающих центров микронных размеров, что, по мнению авторов [8], косвенно подтверждает гипотезу об их бабстонной природе, но доказательств такого происхождения рассеивающих центров не приводится.

С целью выяснения достоверности теории бабстонной природы кластеров в настоящей статье приведены результаты изучения влияния ионов и растворенного газа на светорассеяние воды.

### Методика эксперимента

Измерялись угловые зависимости интенсивности рассеянного света  $I(\Theta)$  проб воды различного происхождения и способов приготовления в передней по-

луплоскости по направлению распространения лазерного луча в интервале углов рассеяния  $4^\circ \leq \Theta \leq 90^\circ$  с шагом  $2^\circ$ . В качестве источника излучения использовался полупроводниковый лазер с  $\lambda \approx 0,65$  мкм с диаметром луча 3 мм и мощностью  $P < 1$  мВт. Рассеянный свет регистрировался кремниевым фотодиодом с малой площадью фотоприемной поверхности ( $S \approx 1,5$  мм<sup>2</sup>), работающим в режиме фотоЭДС. Конструкция установки исключала возможность попадания внешней засветки, а также отраженного и рассеянного света на фотоприемник.

О содержании ионов в воде судили по величине ее удельного сопротивления, которое определялось кондуктометрическим методом. Для изучения влияния растворенного газа в воде на светорассеяние использовалась негазированная и газированная минеральная вода одного и того же происхождения различных марок.

### Определение размеров рассеивающих центров

Для определения размеров рассеивающих центров была использована методика Слоана–Арингтона, основанная на теории дифракции света на сферических или дискообразных частицах и широко применяемая для определения размеров коллоидных и биологических частиц в монодисперсных средах [9–12]. Суть ее заключается в измерении индикатрисы рассеяния  $I(\Theta)$  – зависимости интенсивности рассеянного света  $I$  от угла рассеяния  $\Theta$ , и построении графика:

$$\Theta^2 I(\Theta) = f(\Theta), \quad (1)$$

который имеет максимум при угловом положении  $\Theta_{\max}$ , соответствующем

$$r_{\Theta_{\max}} = 9-10 \text{ мкм} \cdot \text{град}, \quad (2)$$

\* Виктор Федорович Коваленко; Станислав Викторович Шутов (shutov\_sv@mail.ru); Алексей Юрьевич Бордюк.

где  $r$  — радиус рассеивающей частицы. По найденному графическим способом значению  $\Theta_{\max}$  определяется ее радиус с использованием соотношения (2). Согласно [9, 12] ошибка определения размера при этом не превышает 10% при  $\Theta \leq 60^\circ$ .

В [5] была обоснована применимость данной методики для определения характеристик светорассеяния воды, расширены ее информативные возможности и установлена природа рассеивающих центров воды.

Было показано, что индикатрисы рассеяния воды представляют собой убывающие функции с увеличением угла рассеяния. Согласно [13] вытянутость индикатрис вперед свидетельствует о том, что малоугловое ( $\Theta < 60^\circ$ ) рассеяние обусловлено дифракцией на центрах, линейный размер которых  $d = 2r$  по порядку величины сравним с длиной волны  $\lambda$  рассеиваемого излучения. Характер спада  $I(\Theta)$  мог изменяться от плавного (рис. 1) до флуктуирующего (рис. 2) в зависимости от происхождения и приготовления воды, времени выдержки перед повторным измерением.

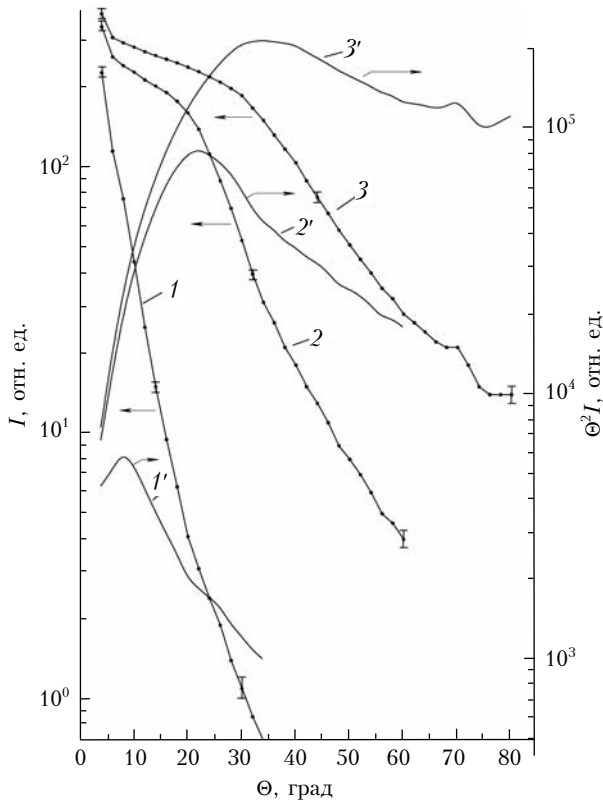


Рис. 1. Индикатрисы рассеяния (1–3) и соответствующие им расчетные зависимости  $\Theta^2 I = f(\Theta)$  (1'–3') одной из проб дистиллированной воды, измеренные при различных интенсивностях падающего излучения  $J$ : 1 –  $0,2J_{\max}$ ; 2 –  $0,6J_{\max}$ ; 3 –  $J_{\max}$

Для плавных индикатрис соответствующие им зависимости (1) представляют собой гладкие функции с одним максимумом и формой, характерной для методики Слоана–Арингтона, что позволяет использовать ее для определения размеров рассеивающих центров воды (см. рис. 1).

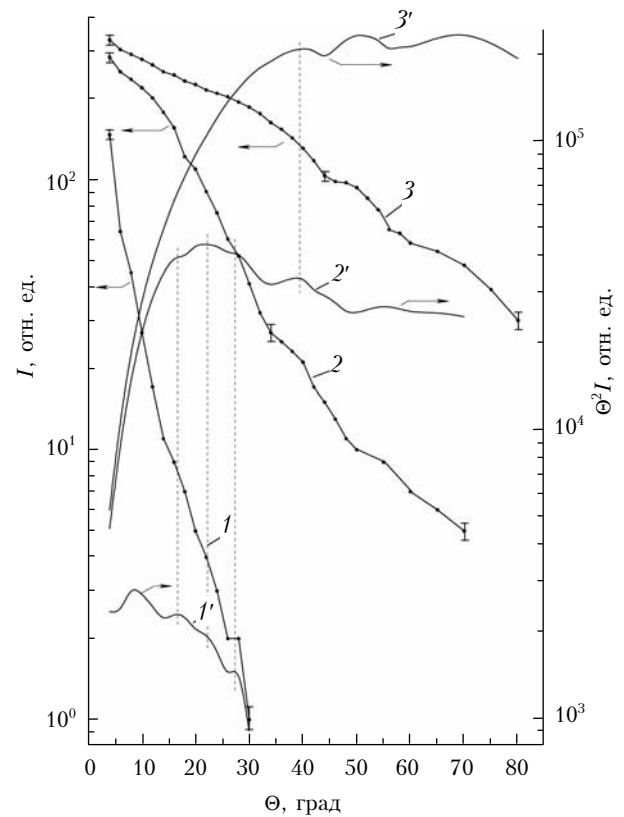


Рис. 2. Индикатрисы рассеяния (1–3) и соответствующие им расчетные зависимости  $\Theta^2 I = f(\Theta)$  (1'–3') родниковой воды, измеренные при различных  $J$ : 1 –  $0,2J_{\max}$ ; 2 –  $0,6J_{\max}$ ; 3 –  $J_{\max}$ . Штриховые линии показывают соответствие максимумов тонкой структуры на кривых  $\Theta^2 I = f(\Theta)$  при различных  $J$

Кривые 1, соответствующие зависимостям  $I(\Theta)$  с флуктуациями интенсивности рассеянного света, характеризуются наличием тонкой структуры — на высокоугловом спаде основного, как правило, наиболее интенсивного максимума проявлялось несколько дополнительных неэквидистантных максимумов (см. рис. 2). Наличие основного максимума на зависимостях (1) с тонкой структурой даст основание распространить методику Слоана–Арингтона на немотонные индикатрисы.

Было обнаружено, что скорость спада индикатрис и положение максимума соответствующих им кривых 1 в большинстве случаев зависят от интенсивности падающего излучения  $J$ . С увеличением  $J$  индикатрисы становятся более пологими, а максимум кривых 1 смещается в сторону больших углов рассеяния (см. рис. 1). Для индикатрис с флуктуациями  $I$  основной максимум зависимости (1) занимает при смещении не произвольное положение, а позиционируется на месте одного из следующих за ним максимумов (см. рис. 2). Последнее обстоятельство, во-первых, свидетельствует об участии и сопоставимом вкладе в рассеяние центров с различными фиксированными размерами, во-вторых, указывает на возможность определения всего дискретного спектра радиусов рассеивающих центров исследуемой воды

посредством измерения  $I(\Theta)$  при различных интенсивностях падающего излучения.

Зависимость индикатрис рассеяния и кривых  $I$  от  $J$  обусловлена, по нашему мнению, особенностями дифракции на рассеивающих центрах с размерами, сопоставимыми с дифракционным пределом  $r_{\min} \approx \lambda/4$ . Связь между  $r$  и  $J$  можно объяснить, если ввести параметр «эффективность дифракции»  $W$ , который возрастает с увеличением размера  $r$  при  $r \geq r_{\min}$ , т.е.  $W \sim r$ . В приближении однократного рассеяния интегральная интенсивность рассеянного света  $I_{\Sigma}$  ( $I$  рассеяния во всем угловом интервале) центрами определенного размера  $r$ , кроме «эффективности дифракции», пропорциональна также концентрации рассеивающих центров  $N$  и интенсивности падающего излучения:

$$I_{\Sigma} = \beta W N J \sim \beta d N J, \quad (3)$$

где  $\beta$  – коэффициент, учитывающий угловую апертуру фотоприемника, его спектральную чувствительность, многократность процесса рассеяния.

Как следует из выражения дифракционной угловой расходимости параллельного луча [14]:

$$\sin \Theta = \alpha \frac{\lambda}{2r} \quad (4)$$

( $\alpha$  – коэффициент, учитывающий порядок дифракционного максимума), с уменьшением размеров рассеивающих центров угол дифракции возрастает, т.е. диаграмма направленности рассеянного света становится менее вытянутой вперед, что соответствует экспериментальным данным при увеличении  $J$ . Отсюда следует, что сдвиг основного максимума кривой  $I$  с ростом  $J$  связан с преобладанием доли рассеянного света частицами с меньшими значениями  $r$ , концентрация которых, однако, больше, чем крупномасштабных. Вклад в рассеяние мелкомасштабных центров при малых значениях  $J$  крайне мал из-за меньшей «эффективности дифракции».

Наличие на кривой  $I$  нескольких максимумов одновременно обусловлено сопоставимым вкладом в рассеяние центров различных размеров с параметрами

$$r_1 > r_2 > r_3 > \dots > r_q; \quad (5)$$

$$N_1 < N_2 < N_3 < \dots < N_q,$$

удовлетворяющими соотношению

$$r_1 N_1 J \approx r_2 N_2 J \approx r_3 N_3 J \approx \dots \approx r_q N_q J, \quad (6)$$

где  $q$  – число максимумов на зависимости (1) при определенной интенсивности падающего излучения  $J$ . При выполнении условия (5) увеличение  $J$  приводит к смещению по ряду (6) вправо, т.е. позволяет обнаруживать все более мелкомасштабные центры рассеяния.

При условии

$$r_1 N_1 > r_2 N_2, r_3 N_3, \dots, r_q N_q, \quad (7)$$

а также в случае монодисперсности воды, т.е. наличия в ней рассеивающих центров только одного

размера, скорость убывания функции  $I(\Theta)$  с ростом  $\Theta$  и положение максимума зависимости (1) не изменяются с увеличением  $J$ .

Наличие на кривой  $I$  одного максимума (см. рис. 1) соответствует случаю преобладания одного из членов ряда (6) над остальными при данном значении  $J$ . При этом с учетом (3) по значениям интегральных интенсивностей рассеянного света  $I_{\Sigma 1}$  и  $I_{\Sigma 2}$  (значение  $I_{\Sigma}$  равно площади под кривой  $I(\Theta)$  и измеряется в относительных единицах), соответствующим двум различным интенсивностям падающего излучения  $J_1$  и  $J_2$ , можно судить об отношении концентраций  $N_1$  и  $N_2$  рассеивающих центров различных размеров  $r_1$  и  $r_2$ , используя выражение

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{r_2 J_2 I_{\Sigma 1}}{r_1 J_1 I_{\Sigma 2}}. \quad (8)$$

Для индикатрис с флуктуациями интегральная интенсивность рассеяния  $I_{\Sigma}$  отражает суммарную концентрацию центров различных размеров, при этом, как видно из рис. 2, при наименьшей интенсивности падающего излучения наибольший вклад в  $I_{\Sigma}$  дает рассеяние на крупномасштабных центрах, в меньшей мере – на среднемасштабных. Основной вклад в  $I_{\Sigma}$  при среднем значении  $J$  дает рассеяние на крупно- и среднемасштабных центрах и в меньшей мере – на мелкомасштабных. При максимальной используемой интенсивности падающего излучения  $J$  доля рассеянного света на мелкомасштабных центрах увеличивается и  $I_{\Sigma}$  в наибольшей степени отражает суммарную концентрацию рассеивающих центров всех размеров.

Таким образом, рассмотренная методика позволяет определять размеры рассеивающих центров, судить об их концентрации и степени полидисперсности (под степенью полидисперсности подразумевается количество типов рассеивающих центров, различающихся размерами) воды при использовании различных интенсивностей падающего излучения.

## Влияние ионов и растворенного газа на светорассеяние

Для выяснения влияния ионов на светорассеяние воды была изучена зависимость ее интегральной интенсивности рассеянного света  $I_{\Sigma}$ , пропорциональная концентрации рассеивающих центров, от удельного сопротивления  $\rho$ , обратно пропорционального содержанию в воде ионов.

Согласно теории [7] количество бабстонных кластеров с увеличением содержания ионов должно возрастать, следовательно должна увеличиваться интегральная интенсивность рассеянного света.

В табл. 1 приведены значения  $\rho$ ,  $I_{\Sigma}$  и  $r$  проб воды различного происхождения и приготовления. Видно, что деионизированная вода имела наиболее высокие значения удельного сопротивления, интегральной интенсивности рассеянного света и степени полидисперсности. Ее параметры  $\rho$  и  $I_{\Sigma}$  превышали значения этих параметров водопроводной воды, где

они были наименьшими, в 250 и 1,6 раза соответственно. Интегральные интенсивности светорассеяния остальных проб были близки к интенсивности  $I_{\Sigma}$  водопроводной воды и не коррелировали с изменениями  $\rho$  в них.

Таблица 1  
Значения электрофизических параметров и параметров рассеяния исследованных проб воды

Вода	$I_{\Sigma}$ , отн. ед.	$\rho$ , кОм	$r$ , мкм
Водопроводная	14340	4	~1,2; ~0,53; 0,30;
Водопроводная после очистки угольным фильтром	18536	5	~1,2; ~0,42; 0,23; ~0,19
Дистиллированная	14800	300	~1,06; 0,59; 0,30; 0,24; 0,18; 0,16
Родниковая	18150	7	~1,12; 0,48; 0,32; 0,19; 0,16; 0,14
Деионизированная	23190	1000	1,19; 0,53; 0,30; 0,23; 0,20; ~0,18; ~0,16; ~0,14

Наибольшая  $I_{\Sigma}$  деионизированной воды свидетельствует о наиболее высокой суммарной концентрации рассеивающих центров в ней по сравнению с другими исследованными пробами. Полученные данные противоречат представлениям бабстонной теории, в соответствии с которой вода с минимальным содержанием ионов должна иметь наименьшую концентрацию пузырьков газа и, следовательно, минимальную величину  $I_{\Sigma}$ . Отсюда следует, во-первых, что, рассеивающими центрами не являются пузырьки газа, т.е. бабстонные кластеры, во-вторых, что ионы разрушают рассеивающие центры либо препятствуют их формированию, о чем свидетельствует более высокая полидисперсность деионизированной воды.

Изучение влияния растворенного в воде газа  $\text{CO}_2$  на характеристики ее светорассеяния производилось на негазированной и газированной воде одного и того же происхождения. На рис. 3 приведены индикатрисы рассеяния воды «Вонаква» без газа и насыщенной газом, а также соответствующие им расчетные зависимости (1), а в табл. 2 представлены химический состав, значения удельного сопротивления, интегральной интенсивности рассеянного света и радиусов рассеивающих центров этих проб воды.

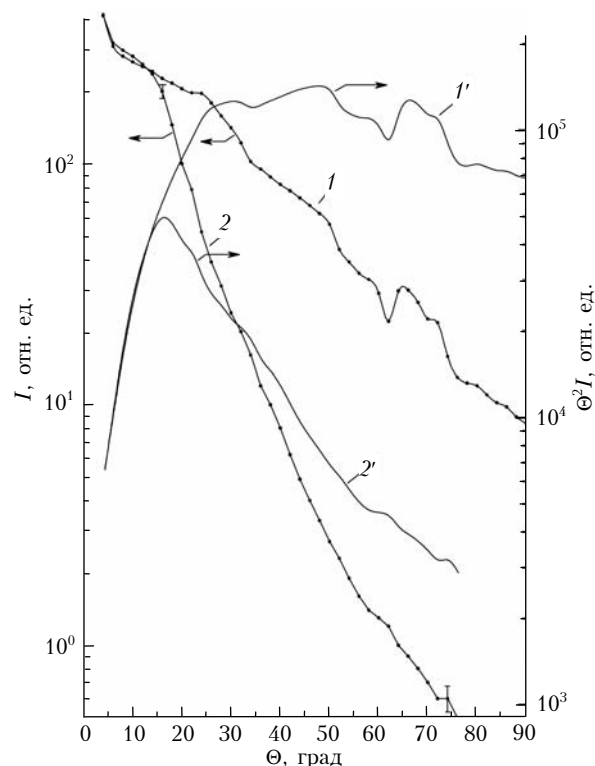


Рис. 3. Индикатрисы рассеяния (1, 2) и соответствующие им расчетные зависимости  $\Theta^2 I = f(\Theta)$  (1', 2') негазированной (1, 1') и газированной (2, 2') минеральной воды «Вонаква», измеренные при  $J_{\max}$

Из рис. 3 и табл. 2 видно, что, несмотря на идентичность химического состава исследуемых проб, в газированной воде происходит существенное уменьшение  $I_{\Sigma}$  и степени ее полидисперсности. Это, очевидно, связано с разрушением растворенным газом рассеивающих центров, преимущественно средних и мелких (с радиусами менее 0,9 мкм). Качественно аналогичное влияние растворенного газа на светорассеяние воды наблюдалось также и для исследованных проб других марок минеральных вод.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют, во-первых, о несостоятельности теории бабстонных кластеров, во-вторых, о том что насыщение газом разрушает существующие в исходных образцах негазированной воды рассеивающие центры, являющиеся, согласно [5], водными кластерами.

Таблица 2  
Химический состав и значения параметров светорассеяния минеральной воды «Вонаква»

Вода	Химический состав, мг/дм <sup>3</sup>		$\rho$ , кОм	$I_{\Sigma}$ , отн. ед.	$r$ , мкм
	Катионы, не менее	Анионы, не менее			
Негазированная	Кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ) – 15	Гидрокарбонаты ( $\text{HCO}_3^-$ ) – 400	6	24220	0,68; 0,40; 0,32;
	Магния ( $\text{Mg}^{2+}$ ) – 15	Сульфаты ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) – 250			
	Натрия ( $\text{Na}^+$ ) – 4	Хлориды ( $\text{Cl}^-$ ) – 250			
					~0,14; 0,13
Газированная	То же	То же	6	12600	1,19; 0,59; 0,43; 0,30; 0,23; 0,16
	Общая минерализация $\leq 1$ г/дм <sup>3</sup>				

1. Саркисов Г.Н. Структурные модели воды // Успехи физ. наук. 2006. Т. 176. № 8. С. 833–845.
2. Сеницин Н.И., Петросян В.И., Елкин В.А., Девятков Н.Д., Гуляев Ю.Д., Бецкий О.В. Особая роль системы «миллиметровые волны – водная среда» в природе // Биомед. радиоэлектрон. 1999. № 1. С. 3–21.
3. Зенин С.В., Полануер Б.М., Тяглов Б.В. Экспериментальное доказательство наличия фракций воды // Гомеопатическая медицина и акупунктура. 1997. № 2. С. 37–42.
4. Смирнов А.Н., Лапшин В.Б., Бальшев А.В., Лебедев И.М., Гончарук В.В., Сыроежкин А.В. Структура воды: гигантские гетерофазные кластеры воды // Химия и технология воды. 2005. № 2. С. 11–37.
5. Коваленко В.Ф., Левченко П.Г., Шутов С.В. Кластерная природа светорассеяния воды // Биомед. радиоэлектрон. 2008. № 5. С. 36–45.
6. Бункин Н.Ф., Картов В.Б. Оптическая кавитация прозрачных жидкостей при широкополосном лазерном облучении // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 52. № 1. С. 669–673.
7. Бункин Ф.В., Бункин Н.Ф. Бабстоны: стабильные микроскопические газовые пузыри в слабых растворах электролитов // Ж. эксперим. и теор. физ. 1992. Т. 101. Вып. 2. С. 512–527.
8. Бункин Н.Ф., Суязов Н.В., Ципенюк Д.Ю. Малоугловое рассеяние лазерного излучения на стабильных образованиях микронного масштаба в дважды дистиллированной воде // Квант. электрон. 2005. Т. 35. № 2. С. 180–184.
9. Fiel R.J. Small angle light scattering of bioparticles. I. Model systems // Exper. Cell Res. 1970. V. 59. P. 413–420.
10. Fiel R.J., Mark E.H., Munson B.R. Small angle light scattering of bioparticles. III. Vaccinia Virus // Arch. Biochem. Biophys. 1970. V. 141. P. 547–551.
11. Fiel R.J., Scheintaub H.M. Small angle light scattering from bioparticles. IV. Spleen cells and liver nuclei // Arch. Biochem. Biophys. 1973. V. 158. P. 164–171.
12. Livesey P.J., Billmeyer F.W., Jr. Particle-size determination by low-angle light scattering: new instrumentation and a rapid method of interpreting data // J. Colloid and Interface Sci. 1969. V. 30. P. 447–458.
13. Хюлст Ван де. Рассеяние света малыми частицами. М.: ИЛ, 1961. 536 с.
14. Ландсберг Г.С. Оптика. 6-е изд. М.: Физматлит, 2006. 848 с.

*V.F. Kovalenko, S.V. Shutov, A.Yu. Bordyuk. Effect of ions and dissolved gas on laser radiation scattering by water.*

The study of influence of the ionized particles and the dissolved gas on scattering of laser radiation by water of a various origin is described. It is shown, that the scattering centres are not gas bubbles. Saturation by gas destroys existing in original fresh water scattering centers.