

ИССЛЕДОВАНИЕ водных ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ методом фотонной корреляционной СПЕКТРОСКОПИИ

Проведено изучение вод из разных населенных пунктов Томской области: г. Томск, г. Новосибирск, г. Владивосток, вод природных (родниковых), а также минеральных вод, поступающих в продажу - методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС) в процессе нагревания. Для всех образцов наблюдается увеличение размеров частиц дисперсной фазы с ростом температуры. Аналогичная тенденция прослеживается и в модельных системах на основе солей CaSO_4 и MgSO_4 . Высказано предположение, что в качестве дисперсной фазы выступают частицы «солей жесткости».

Введение

Природная вода имеет исключительное значение для существования биосферы и жизни человека. Хозяйственная деятельность, осуществляемая на водосборах и руслах рек, оказывает влияние на качество поверхностных вод, внося в водные объекты значительное количество органических и минеральных загрязнений. В России большая часть поверхностных и подземных вод источников уже подвержена значительному антропогенному загрязнению. Кроме того, неудовлетворительное состояние водопроводных сетей делает невозможной подготовку питьевой воды в полном соответствии с санитарно-гигиеническими нормами [1-4]. С этим связано появление нового продукта – питьевой воды, поступающей в продажу в емкостях, для производства которой используется вода родников и артезианских скважин. Опрос населения, использующего воду из централизованных систем водоснабжения, показал, что 42-86 % респондентов связывают неблагоприятные изменения своего здоровья с качеством питьевой воды [5, 6]. При питьевом водоснабжении и производстве различных видов продукции существен-

Л.В. Цыро*,
кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии химического факультета, Томский государственный университет

Л.Н. Андреева,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт химии нефти СО РАН



ное значение имеет жесткость, которая вызывает ряд заболеваний и делает воду непригодной для хозяйственно-бытовых и производственных нужд.

В данной работе сделана попытка получить информацию по размерам частиц после их появления в воде при разных температурах в виде зачатков частиц, в дальнейшем укрупняющихся и выпадающих в осадок.

Материалы и методы исследования

В качестве метода исследования был использован метод фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС), который имеет ряд преимуществ перед традиционными методами измерения субмикронных частиц в жидких средах [7, 8]: он информативен, обладает высокой точностью и экспрессностью, не вносит возмущений в иссле-

* Адрес для корреспонденции: tsyro@xf.tsu.ru

дуемый объект. В основе метода ФКС лежит идея нелинейного преобразования оптических спектров [9]. В работе [10] показано, что метод ФКС является одним из наиболее информативных методов для исследования динамики процессов осаждения, протекающих в водных системах при нагревании.

Броуновское движение дисперсных частиц или макромолекул в жидкости приводит к флуктуациям локальной концентрации частиц. Результатом этого являются локальные неоднородности показателя преломления и, соответственно, флуктуации интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через такую среду [11].

Образец помещался в кварцевую кювету круглой формы объемом 4 мл. Эксперимент проводился на фотонном корреляционном спектрометре UNICOR-SP в режиме гомодинного детектирования: монохроматическое излучение He-Ne лазера (ЛГ-38, мощность излучения ~ 50 мВт, $\lambda = 632,8$ нм), проходя через кювету с образцом, рассеивалось частицами дисперсной фазы и фиксировалось фотодетектором, работающим в системе счета фотонов [12] (ФЭУ-136, $f_{\max} = 35$ МГц, уровень шума 10-40 имп/с), сигнал с которого поступал на многоканальный цифровой коррелятор PhotoCor-Sp, встроенный в один из разъемов материнской платы компьютера.

Оптимальные параметры эксперимента для водных сред, определенные эмпирическим путем: время выборки $26 \cdot 10^{-6}$ с; угол между лучом лазера, проходящим через кювету, и фотоприемным блоком – 90° .

С помощью программы «PhotoCor-Sp» осуществлялось наблюдение за процессом изменения и обработка результатов. Измерение заключалось в накоплении корреляционной

С.Я. Александрова,
кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии химического факультета, Томский государственный университет

Ф.Г. Унгер,
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии химического факультета, Томский государственный университет

функции, имеющей вид экспоненты и являющейся спектром рассеянного света, разложенного в ряд Фурье. Коэффициент трансляционной диффузии связан со спектральной характеристикой, поэтому при обработке корреляционной функции можно получить средний размер частиц для данной дисперсной системы (формула Стокса-Эйнштейна), коэффициент диффузии, распределение частиц по размерам и т.д. [13].

Объектами исследования являлись пробы водопроводной воды из разных районов г. Томска, г. Новосибирска, г. Владивостока и населенных пунктов Томской области, а также некоторые природные воды и минеральная вода, поступающая в продажу. Кроме того, были получены результаты для водопроводной воды, прошедшей обработку через фильтры и очищенной методом замораживания. В работе была изучена тенденция изменения размеров частиц в этих пробах воды с ростом температуры. Температура исследуемого образца стабилизировалась с помощью термостата в течение 15 мин. Измерения проводились при комнатной температуре, 45, 70 и 90° .

Результаты и их обсуждение

Для всех образцов наблюдается увеличение средних размеров частиц дисперсной фазы с ростом температуры – об этом свидетельствуют данные, приведенные в *табл. 1, 2*. В случае некоторых проб водопроводной воды значения средних радиусов резко возрастают при нагревании (*табл. 1 – № 3, 4, 6, 8, 9*), для других образцов наблюдается плавный рост размеров частиц с температурой.

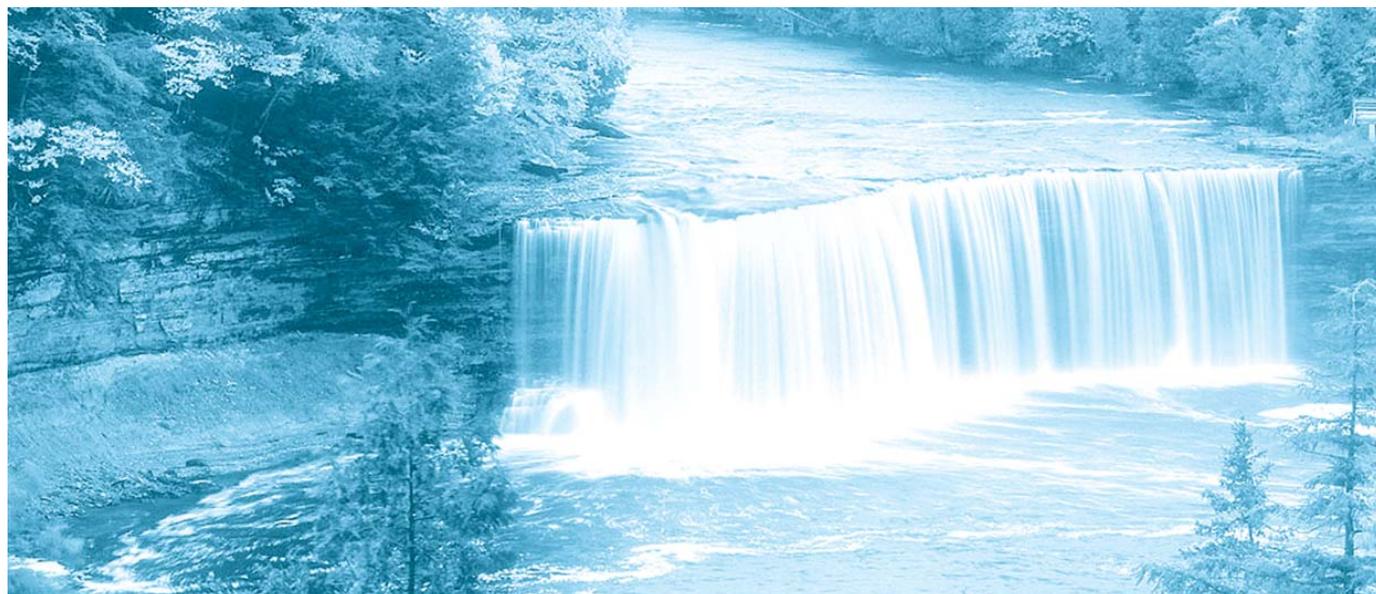


Таблица 1

Средние радиусы частиц в водопроводной воде г. Томска и населенных пунктов Томской области

№	Место отбора пробы	t, °	r, мкм	Время накопления, мин	№	Место отбора пробы	t, °	r, мкм	Время накопления, мин
	район Томск 1	21	0,02495±0.00249	180		Академгородок	22	не определен	180
		45	0.06583±	120			45	0,14810±	120
		70	0.08452±	60			70	0,15723±	120
		90	0.14726±	60			90	0,20411±	60
	район Черемошники	20	не определен	180		ул.А.Иванова	20	не определен	180
		45	0.14545±0.02040	90			45	0,18767±0,01254	90
		70	0.23093±0.03182	60			70	0,31221±0,02458	60
		90	0.31315±0.04293	60			90	0,50988±0,03258	60
	пл. Южная	20	0.01469±	180		Октябрьский район	20	не определен	180
		45	0.15076±	120			45	0,13548±	120
		70	0.18459±	120			70	0,34836±	60
		90	0.23167±	60			90	0,45963±	60
	с. Мельниково	22	0.03312±0.00645	120		п. Тегульдет	20	0,03089±	180
		45	0.06193±0.00766	60			45	0,13145±	120
		70	0.09506±0.01397	60			70	0,25380±	120
		90	0.10384±0.01637	60			90	0,32056±	120
	г. Колпашево	20	не определен	180		г. Северск	20	0,01011±	180
		45	0.057012±	120			45	0,028484±	120
		70	0.19625±	120			70	0,053446±	120
		90	0.315138±	120			90	0,117165±	120

В табл. 2 приведены данные по размерам частиц для некоторых проб водопроводной воды до и после очистки с помощью бытовых фильтров. Размер частиц оказался меньше в пробах воды, очищенных фильтрованием, т.к. при прохождении через фильтр вода очищается от примесей, поэтому количество частиц дисперсной фазы заметно сокращается, следовательно, уменьшается энергия взаимодействия между ними, что отражается на снижении значений радиусов частиц дисперсной фазы для проб, прошедших очистку. На результаты эксперимента оказывает влияние качество фильтров, а также воды (местонахождение источника, степень очистки на водозаборной станции, состояние водопроводных сетей и т.п.).

Кроме фильтрования был использован метод замораживания для очистки водопроводной воды. Для такой воды наблюдается аналогичная тенденция в изменении размеров частиц дисперсной фазы. При очистке воды методом замораживания частицы дисперсной фазы коагулируют в отдельную область

и выпадают из системы в виде осадка при размораживании [14, 15].

Для сравнения в табл. 2 представлены данные по размерам частиц для проб природной воды и минеральной воды, поступающей в продажу. Для родниковой и минеральной воды «Шира» наблюдались низкие значения радиусов и плавный рост их с температурой. Значения радиусов для этих двух образцов практически не отличались, что может свидетельствовать о степени очистки воды, поступающей в продажу.

В дистиллированной воде размеры частиц не определялись ни при одной температуре.

Проанализировав полученные результаты, можно предположить, что наличие частиц дисперсной фазы определенного размера и рост размеров этих частиц с температурой зависят от содержания в водных системах компонентов, обуславливающих жесткость воды. В пользу этого говорит факт снижения растворимости солей жесткости с ростом температуры, что приводит к образованию осадка – «накипи». Эксперимент, проведен-

Таблица 2

Средние радиусы частиц в водопроводной воде до и после очистки через фильтр и замораживанием, а также в природной и минеральной водах

Место отбора пробы	t, °	г, мкм	Время накопления, мин	Место отбора пробы	t, °	г, мкм	Время накопления, мин
г. Новосибирск, ул. Железнодорожная	20	0,04102±	180	г. Новосибирск, ул. Железнодорожная, фильтр «Родничок»	20	0,02105±	180
	45	0,07518±	120		45	0,05426±	180
	70	0,09121±	120		70	0,08689±	120
	90	0,14332±	120		90	0,11473±	120
г. Владивосток	21	0,090160,00802	180	г. Владивосток, фильтр «Аквафор»	20	0,07623±	180
	45	0,14018±	120		45	0,08876±	120
	70	0,21481±	120		70	0,12917±	120
	90	0,29021±	120		90	0,14722±	120
с. Подгорное	26	0,12044±0,01200	120	с. Подгорное, фильтр «Мелеста»	23	не определен	180
	45	0,19284±0,02427	60		45	0,10144±	180
	70	0,28504±0,02427	60		70	0,15054±	120
	90	0,39500±0,03074	30		90	0,18677±	120
Родниковая вода	22	не определен	180	г. Томск, Кировский район, очищенная замораживанием	25	не определен	160
	45	0,02942±0,00224	180		45	0,04355±0,00761	90
	70	0,05338±0,00315	60		70	0,08619±0,01127	60
	90	0,08431±0,00367	60		90	0,11328±0,01421	60
Минеральная вода «Шира»	25	не определен	160	Эссендуки № 4	23	не определен	180
	45	0,06200±0,00619	60		40	0,6211±0,0150	41
	70	0,09160±0,00712	60		60	0,6211±0,0150	32
	90	0,12664±0,01109	60		75	0,9372±0,0112	19

ный с помощью метода ФКС, показал, что с ростом температуры происходит укрупнение частиц дисперсной фазы, которые при длительном нагревании (кипячении) выпадают в осадок [16]. Для проверки этой гипотезы был изучен ряд модельных систем, представляющих собой растворы солей, обуславливающих жесткость воды, в дистиллированной воде (CaSO₄, MgSO₄). Растворы были приготовлены исходя из рассчитанных значений жесткости (1,5; 3; 6; 10; 12 ммоль-экв./л). Для всех модельных систем наблюдалась аналогичная зависимость изменения размера частиц с ростом температуры, что и для других проб воды. В табл. 3 показаны результаты эксперимента для изученных модельных систем. В большинстве случаев при одной и той же температуре по мере повышения концентрации соли наблюдалось увеличение размеров частиц.

На основании изложенного можно предположить, что чем выше жесткость воды, тем более крупные частицы образуются в системе. Для растворов CaSO₄ с высокой концент-

рацией соли (6, 10, 12 ммоль-экв./л) при 90 °С не представлялось возможным определить размеры частиц, что связано с процессами осаждения в системе, т.к. растворимость соли при нагревании уменьшается.

Заключение

Проведенные эксперименты, связанные с нагревом различных вод, по определению размеров частиц дисперсной фазы свидетельствуют об увеличении среднего радиуса частиц в них. Аналогичная тенденция наблюдается и в модельных системах на основе солей CaSO₄ и MgSO₄, которые, как известно, обуславливают постоянную жесткость воды. Увеличение размеров частиц с ростом температуры связано с понижением растворимости компонентов, обуславливающих «жесткость» воды, которые при длительном нагревании выпадают в осадок. Достаточно убедительное объяснение этих экспериментальных фактов, выходящих за

Таблица 3

Средние радиусы частиц в модельных системах – растворах CaSO₄ и MgSO₄

C _{CaSO₄} , ммоль-экв./л	t, °	г, мкм	Время накопления, мин	C _{MgSO₄} , ммоль-экв. К _T /л	t, °	г, мкм	Время накопления, мин
1,5	24	0,00767±0,00131	120	1,5	20	не определен	180
	45	0,04031±0,00783	100		45	0,00587±	160
	70	0,05879±0,01067	60		70	0,07091±	90
	90	0,94634±0,04057	60		90	0,31688±	60
3,0	24	0,01011±0,00157	180	3,0	21	0,00958±	120
	45	0,07030±0,00285	120		45	0,01946±	100
	70	0,11536±0,03664	120		70	0,11112±	90
	90	0,29670±0,07748	90		90	0,33786±	60
6,0	20	0,02143±0,00363	180	6,0	20	0,01957±	90
	45	0,07355±0,00419	150		45	0,05954±	90
	70	0,24691±0,02190	90		70	0,17667±	60
	90	не определен	60		90	0,31464±	60
10,0	22	0,01787±	140	10,0	20	0,01218±	90
	45	0,08144±	120		45	0,13346±	90
	70	0,26113±	90		70	0,25281±	60
	90	не определен	60		90	0,32450±	60
12,0	20	0,03498±0,00563	180	12,0	25	0,03380±0,00649	100
	45	0,11093±0,01623	120		45	0,15623±0,03364	90
	70	0,28524±0,03418	120		70	0,24328±0,03837	60
	90	не определен	120		90	0,36728±0,04937	60

рамки законов физической и коллоидной химии, может быть приведено через законы квантовой статистики. Среда воды представляет ячейки фазового пространства бозонов, молекулы которых даже при термической диссоциации распадаются на бозоны (ионы гидроксидов и протоны), не покидающих это фазовое пространство. Если в этой среде имеются бозоны, диссоциирующие на радикалы, то возникающие фермионы (продукты диссоциации) обязаны покинуть это фазовое пространство и образовать свои ячейки, в которых может накапливаться сколько угодно фермионов с различными наборами квантовых чисел. Так происходит укрупнение фазового пространства фермионов, вплоть до размеров частиц, выпадающих в осадок (во всяком случае не находящихся в среде бозонов воды). Если в такой ячейке фермионов появляется пара совершенно одинакового химического состава с антипараллельным направлением спина (заметим, их набор квантовых чисел отличается), происходит образование димера этих радикалов, уже

представляющего собой бозон, который обязан покинуть эту ячейку фазового пространства фермионов. Равновесие диссоциации–рекомбинации зависит от температуры, и при более высоких температурах этот процесс сдвигается в сторону более частого образования частиц, выпадающих в осадок (за пределы фазового пространства бозонов), поэтому обратная рекомбинация из-за недоступности частиц, выпавших в осадок, менее вероятна.

Таким образом, следует ожидать, что масса частиц, выпадающих в осадок в виде «солей жесткости», представляет собой концентрат молекул, содержащих неспаренные электроны, то есть свободные радикалы, которые могут быть зарегистрированы методом электронного спинового резонанса, что подтверждается экспериментом [17]. Если говорить о последствиях наличия димеров таких соединений в воде и характеризовать так называемые «антиоксиданты», на самом деле представляющих собой ингибиторы радикальных реакций в организмах живых

сущест, как очень полезные вещества, то эти димеры представляют собой «оксиданты» (промоторы радикальных реакций), несомненно очень вредные для живых организмов.

Литература

1. Таубе П.Р. Химия и микробиология воды / П.Р. Таубе, А.Г. Баранова. М.: Высшая школа, 1985. 324 с.
2. Шпагина А.Н. Стоимостная оценка водных ресурсов как национального богатства России / А.Н. Шпагина, Н.В. Куприянов, М.П. Даньков // Водное хозяйство России. 2001. Т. 39. Вып. 3. с. 25-34.
3. Никаноров А.М. Гидрохимия. Учебное пособие / А.М. Никаноров, Е.В. Посохов. Ленинград: Гидрометеоздат, 1985. 233 с.
4. Откуда водичка? // Химия в России. 2000. Вып. 4. с. 13.
5. Москаленко А.П. Экономические аспекты реализации политики коммерческого обеспечения населения кондиционной питьевой воды / А.П. Москаленко, С.А. Москаленко // Водное хозяйство России. 2001. Т. 3. Вып. 2. с. 123-127.
6. Ткачев Б.П. Проблемы охраны водных ресурсов г. Ишина // Водное хозяйство России. 2001. Т. 3. Вып. 5. с. 45-57.
7. Бенуэл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1985. 384 с.
8. Анисимов М.А. Измерение размеров субмикронных частиц в малопрозрачных сильнопоглощающих средах методом фотонной корреляционной спектроскопии / М.А. Анисимов, И.А. Дмитриева, И.К. Юдин // Прикладная спектроскопия. 1988. Т. 49. вып. 1. с. 144-146.
9. Спектроскопия оптического смещения и корреляция фотонов / Под ред. Г. Камминса и Э. Пайка. М: Мир, 1978. 365 с.

Ключевые слова:

вода,
фотонная
корреляционная
спектроскопия,
размер частиц

10. Тихонова М.В. Возможности и преимущества метода фотонной корреляционной спектроскопии для изучения процессов осаждения в водных системах / М.В. Тихонова, Л.В. Цыро, Л.Н. Андреева, С.Я. Александрова, Ф.Г. Унгер // Перспективные материалы. 2007. № 4. С. 92-98.
11. Слоним И.Я. Определение размера частиц по светорассеянию // Оптика и спектроскопия. 1960. Т. 8. вып. 1. с. 98-108.
12. Перцов А.И. Одноэлектронные характеристики ФЭУ и их применение / А.И. Перцов, А.М. Писаревский. М.: Атомиздат, 1971. 254 с.
13. Multifunctional Correlator UNICOR – SP. User's Manual. – 41 с. (информацию о приборе и методе можно посмотреть на веб-сайте: www.photocor.ru)
14. Лаврик Н.Л. Исследование эффективности очистки воды от частиц дисперсной фазы методом полного замораживания // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Вып. 9. с. 727-730.
15. Лаврик Н.Л. Возможность очистки воды от растворимых примесей CaCO₃ с помощью метода перекристаллизации // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. Вып. 11. с. 863-867.
16. Унгер Ф.Г. Особенности природных водных систем и их осадков / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева, С.Я. Александрова, Л.В. Цыро // Полифункциональные химические материалы и технологии: Материалы Российской научно-практической конференции, 2004, Томск: ТГУ, 2004. С. 119-120.
17. Унгер Ф.Г. О спиновой природе процесса образования и осаждения частиц в водных системах / Ф.Г. Унгер, Л.В. Цыро, М.В. Тихонова, С.Я. Александрова, Д.А. Афанасьев, А.Ф. Унгер, Л.Н. Андреева // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С. 77-81.



L.V. Tsiro, L.N. Andreeva, S.Ya. Aleksandrova, F.G. Unger

WATER DISPERSE SYSTEM INVESTIGATION BY PHOTONIC CORRELATION SPECTROSCOPY

There has been made analysis of different waters in Tomsk Region (Tomsk, Novosibirsk and Vladivostok towns). Natural and mineral water has been analyzed by photonic correlation spectroscopy

during their heating. For all samples particle up sizing takes place while temperature increases. The tendency is the same in model systems based on CaSO₄ and MgSO₄ salts. «Hardness salts»

were suggested to act as dispersed phase.

Key words: water, photonic correlation spectroscopy, size of particles

