

# Приготовление питьевой воды с отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом путём насыщения её водородом.

Пискарев И.М., Аристова Н.А., Туголуков С.Н.

## Содержание

**Аннотация.**

**Введение.**

**Часть I. Получение воды с отрицательным ОВП.**

**Методика эксперимента.**

*Особенности измерения величины ОВП в области отрицательных значений.*

*Процедура получения воды, насыщенной водородом, и измерения ОВП.*

**Результаты экспериментов.**

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

*Изменение ОВП в открытых сосудах.*

*Зависимость ОВП от объема водорода в бутылки.*

**Зависимость ОВП от состава водного раствора и концентрации соли.**

**Наблюдение восстановительных реакций в воде, насыщенной водородом.**

*Восстановление молекулярного иода.*

*Восстановление марганца в растворе перманганата калия.*

*Окисление металлического железа.*

**Оценка возможности бесконтактной активации воды.**

**Зависимость ОВП от места проведения анализа.**

**Часть II. Оценка механизма активации водорода.**

*Постановка задачи.*

*Установление ОВП при разных концентрациях растворённого кислорода.*

**Обсуждение.**

**Часть III. Релаксация окислительно-восстановительного потенциала жидкости.**

**Экспериментальная часть.**

*Приготовление проб.*

*Измерения.*

**Результаты экспериментов.**

*Водопроводная вода.*

*Чистая водка и отфильтрованная вода.*

*Раствор крахмала и газированная вода.*

*Пиво.*

**Обсуждение.**

*Кинетика отсчётов в измерительной цепи.*

*Причины медленного увеличения ОВП в открытом стакане.*

**Возможности практического применения полученных результатов.**

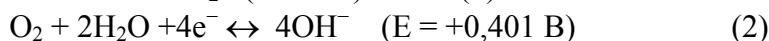
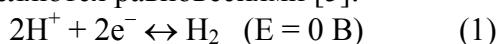
**Выводы.**

**Литература.**

**Аннотация.** Экспериментально изучено установление отрицательного окислительно-восстановительного потенциала в воде и в водных растворах солей при введении молекулярного водорода. В научных экспериментах использовался водород, получаемый электролизом. В промышленных экспериментах использовался водород из баллона. Минимально достижимая величина ОВП составляла - (500 ÷ 700) мВ и не зависела от способа получения водорода. Проанализирована кинетика установления ОВП и механизм активации (снижения ОВП до отрицательных значений) водного раствора водорода. Изучена кинетика релаксации (повышение до положительных значений), предложен механизм замедленной релаксации водных растворов.

**Введение.** Вода с отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП) и обладающая восстановительными свойствами обычно называется "активированной". Активированной называется также вода с большим положительным ОВП, обладающая заметно выраженными окислительными свойствами. Основной технологией получения таких видов воды является электролиз. Катодит и анолит обладают соответственно отрицательным и большим положительным ОВП. Принято считать, что процессы, приводящие как к снижению, так и повышению 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 атомарный водород, быстро превращающийся в молекулярный. Аналогично, на аноде образуется атомарный кислород, быстро соединяющийся в молекулы. Водород и кислород в отсутствие других соединений являются соответственно восстановителем и окислителем. Согласно уравнению Нернста, потенциал системы определяется соотношением концентраций восстановителя и окислителя. Потенциал, создаваемый водородом и кислородом, определяются равновесиями [5]:



Потенциалы получены в нормальных условиях при давлении газов 1 атм, концентрации ионов 1 моль/л, т.е. равновесие (1) получено при pH = 0, а равновесие (2) при pH = 14.

Равновесие (1) в общем случае является электродным, этот процесс протекает на поверхности платины, используемой для измерения ОВП, так как платина является катализатором превращения  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ .

Известно, что сам по себе молекулярный водород является малоактивным веществом. В газообразном состоянии он может длительное время храниться в замкнутом объеме без заметных изменений. При комнатной температуре водород инертен. Гремучая смесь водорода с кислородом может некоторое время находиться без изменений, пока не будет толчка к началу цепной реакции. Водород становится активным только при более высоких температурах, когда связь между атомами ослабевает. Если смешать водород с кислородом и оставить их в стеклянном сосуде при комнатной температуре, то даже через несколько лет в нём нельзя будет обнаружить следов воды. Через несколько дней образуется немного воды, если температура сосуда будет 300 °С, и только при 500 °С водород полностью соединится с кислородом за несколько часов. Реакцию можно ускорить введением катализатора (порошок платины).

В растворе молекулярный водород нейтрален, если в молекулярной форме он не может непосредственно вступить в реакцию. С этой точки зрения потенциал,

измеряемый платиновым электродом, может не иметь прямого отношения к окислительно-восстановительным процессам, протекающим в конкретном растворе.

В растворе с участием молекулярного водорода может осуществляться другое равновесие (при  $\text{pH} = 14$ ):



Это равновесие не предполагает разложение молекулярного водорода на атомы, поэтому оно может влиять на процессы в растворе, а не только на потенциал платинового электрода. Следует отметить, что если мы формально пересчитаем потенциал для равновесия (1) на случай, когда  $\text{pH} = 14$ , то получим практически то же значение  $E$ , что и для равновесия (3).

Водород быстро диффундирует в растворе, и если в газовой фазе над поверхностью воды его нет, водород должен мгновенно выделиться из раствора. Поэтому возможность активации воды молекулярным водородом отвергалась.

Когда в растворе одновременно присутствуют водород и кислород, результирующий потенциал будет определяться отношением их концентраций и величиной  $\text{pH}$ .

Интерес к активации водорода возник в связи с тем, что были обнаружены необычные свойства "живой" и "мёртвой" воды, католита и анолита, образующейся при электролизе [4]. Активные свойства воды сохранялись часами, а в закрытой посуде - и более. Величина окислительно-восстановительного потенциала воды (ОВП), достигаемая в католите при электролизе, оказалась существенно ниже той величины, которую можно ожидать исходя из образования на катоде водорода (восстановителя) [2 - 4]. Причины активации усматривались в образовании при электролизе радикалов различной природы, несмотря на то, что эти радикалы имеют очень малое время жизни (не более секунды). В работе [6] рассматривалась активация воды при введении в неё молекулярного водорода. Обнаружено достижение низких значений ОВП, близких к значениям, достижимым при электролизе, однако на установление потенциала требовалось время (сутки и более). В работе [7] исследовались причины медленного установления потенциала в воде, насыщенной водородом и анализировался механизм активации водорода, растворённого в воде.

В данной работе проводится обзор результатов по установлению потенциала в воде, насыщенной водородом, полученных авторами работы к настоящему времени, и обсуждаются возможные технологии, основанные на использовании наблюдаемых явлений. Рассматривается вопрос о причинах удержания низкого потенциала в течение длительного времени после открывания сосуда.

### **Часть I. Получение воды с отрицательным ОВП.**

#### **Методика эксперимента.**

*Особенности измерения величины ОВП в области отрицательных значений.*

При измерении ОВП в области отрицательных значений существует проблема, связанная с отсутствием надежно установленных и признанных электрохимиками эталонов. Любой раствор, приготовленный на воздухе, быстро поглощает кислород воздуха. Поглощение кислорода ведет к быстрому и неконтролируемому увеличению ОВП в сторону положительных значений. Эталоны ОВП существуют для положительных значений, где поглощение кислорода из воздуха не играет существенной роли.

Удобные в работе портативные коммерческие приборы (карандаши) изготовлены на основе электродов, секреты производства которых не раскрываются. Калибровка таких приборов по стандартным растворам красной и желтой кровяной соли в области положительных ОВП не дает никакой гарантии на правильность показаний при отрицательных ОВП. Использование платиновых электродов и стандартных электродов сравнения (например, хлор-серебряных), на первый взгляд гарантирует правильный результат.

Однако здесь большое значение имеет чистота платинового электрода. Измеряемой величиной является разность потенциалов между двумя электродами. Входное сопротивление измерительной цепи велико, но не бесконечно, оно составляет обычно  $10^{10} - 10^{12}$  Ом. При ЭДС = 0,1 В ток измерительной цепи составит  $\sim 10^{-13}$  А или  $10^{-13}$  кулон в секунду. Напомним, что заряд электрона равен  $1,6 \cdot 10^{-19}$  кулон. Т.е. в цепи при  $R = 10^{12}$  Ом протекает в секунду  $\sim 10^6$  электронов. Пусть наша "батарейка", один из электродов которой состоит из примесей, осевших на платине, может давать ток примерно 1 час. За это время в цепи пройдет около  $10^{10}$  электронов. Отсюда следует, что количество примесей было не менее  $10^{10} / 6,03 \cdot 10^{23} \approx 10^{-13}$  моль. Т.е. маленькая примесь способна в течение длительного времени влиять на показания прибора, измеряющего потенциал. Притом, чем более совершенен прибор, чем больше его входное сопротивление, тем меньшее количество примесей может влиять на результаты измерений. Поэтому, если нам предстоит измерять отрицательные значения потенциала, то калибровка прибора по стандартному раствору красной и желтой кровяной соли никак не характеризует состояние электродов и правильность измерений.

В ходе экспериментов нами принимались меры по поддержанию чистоты платинового электрода. В конце каждого рабочего дня платиновый электрод помещали в разбавленный раствор ОСЧ соляной кислоты (1:5), использовалась дважды дистиллированная вода. Утром перед измерениями электрод промывали дважды дистиллированной водой. Тем не менее, нельзя доказать, что такая процедура гарантированно обеспечивала чистоту электрода, так как отсутствует принятый репер для отрицательных значений ОВП. Например, эталонный раствор для положительного ОВП давал одни и те же показания даже в том случае, если измеряемый потенциал оказывался порядка +100 мВ вместо -200 мВ, получаемых после промывания электрода соляной кислотой и водой.

*Процедура получения воды, насыщенной водородом, и измерения ОВП.*

Водород получался в электролитической ячейке с никелевыми электродами. Электролит - 30% водный раствор КОН. Ток электролизера 5 А. Производительность по молекулярному водороду 2,1 л/ч. Сначала бутылка 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 электролитической ячейки. Какая-либо очистка водорода не проводилась. 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. Бутылку направляли таким образом, чтобы над поверхностью воды оставался пузырек газа не менее 10 мл. 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.

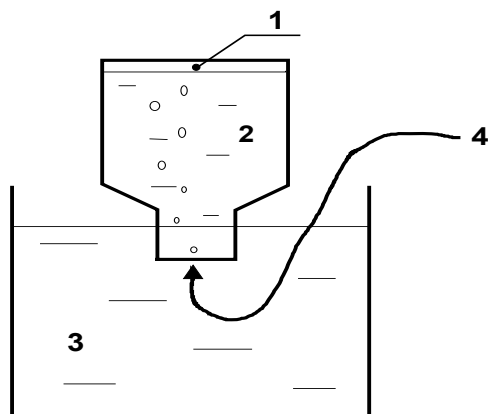


Рисунок 1. Заполнение бутылки с водой водородом. 1 - заполненная водородом полость; 2 - бутылка с водным раствором; 3 - ванна с водой; 4 - подача водорода.

После выдержки в таком положении в течение заданного времени пробку открывали, в специальный сосуд для измерения ОВП заливали примерно 250 мл испытуемой жидкости. Окислительно-восстановительный потенциал измеряли хлор-серебряным и платиновым электродами. В процессе измерений, при погружении электродов в исследуемый раствор, показания измерительного прибора сначала уменьшались, достигали минимума, потом увеличивались. Время достижения минимального отсчета составляло для разных растворов от 1 до 30 минут. Увеличение отсчета потенциала происходило намного медленнее, чем его уменьшение. Учитывалось, что собственный потенциал хлор-серебряного электрода относительно нормального водородного элемента (н.в.э.) согласно данным завода-изготовителя составлял + 201 мВ для 3М раствора КСl при 20°C. За величину потенциала принимался минимальный отсчет милливольтметра. Отсюда на основе соотношения  $ОВП = E \text{ (мВ)} + 201 \text{ мВ}$ , где  $E$  - потенциал, непосредственно измеренный прибором, получали значение ОВП (потенциал относительно н.в.э.). Концентрация кислорода, растворённого в воде, определялась электродом Кларка. Все измерения проводились прибором Эксперт-001 фирмы "Эконикс". Использовались стандартные хлор-серебряный и платиновый электрод.

Для экспериментов по установлению потенциала использовали бутылки разного типа: а) пластиковые из-под питьевой воды объемом 0,5 л; б) стеклянные бутылки емкостью 0,5 л с закручивающимися металлическими пробками, имеющими тонкий пластиковый уплотнитель; в) стеклянные бутылки емкостью 1 л с полиэтиленовыми пробками; г) бутылки из фторопласта емкостью 1л. Во всех экспериментах использовалась вода, очищенная холодной плазмой на установке БЭР-49-М серии "Пилимин" [8]. Обработанная на этой установке вода очищалась от хлора, ионов тяжелых металлов, органики. Органические примеси разлагались до углекислого газа и воды. Исходное значение ОВП через сутки после очистки (к началу заправки проб жидкости водородом) составляло + (150 ÷ 250) мВ, рН = 7,3 ÷ 7,4. Перманганатная окисляемость воды составляла не более 1 мг О/л. Вода при обработке дезинфицировалась. Разливаемая в посуду вода содержала примерно 0,3 мг/л озона, что обеспечивало дезинфекцию посуды и находящихся в ней химических реактивов. В контрольных опытах использовалась дважды дистиллированная вода.

Сначала в бутылки вводилось вещество, раствор которого предполагалось исследовать. Затем бутылки доверху заливались 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, заполненный водородом.

### **Результаты экспериментов.**

*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 бутылей представлена на рисунках 2, 3. Сначала бутылки заполняли водопроводной водой, очищенной на установке БЭР-49-М без каких-либо добавок. Через сутки после разлива воды в бутылки вводили водород. Количество водорода составляло 40 - 50 мл и контролировалось по величине газового пузырька над поверхностью воды, который занимал не менее 40 см<sup>3</sup>. 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 бутылками проявляются отчетливые различия. В стеклянных бутылках ОВП сохранялся на уровне минус 600 мВ за ~ 3 месяца наблюдения (см. рис. 3). При хранении от 3 до 6 месяцев в отдельных пробах наблюдалось повышение ОВП, связанное с утечкой водорода через некачественную пробку. В пластиковой бутылке через 15 дней ОВП начинает возрастать, наблюдается сильный разброс экспериментальных точек, и через месяц ОВП достигает значения 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 бутылках 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, что свидетельствует о возможной утечке водорода через полиэтиленовую пробку.

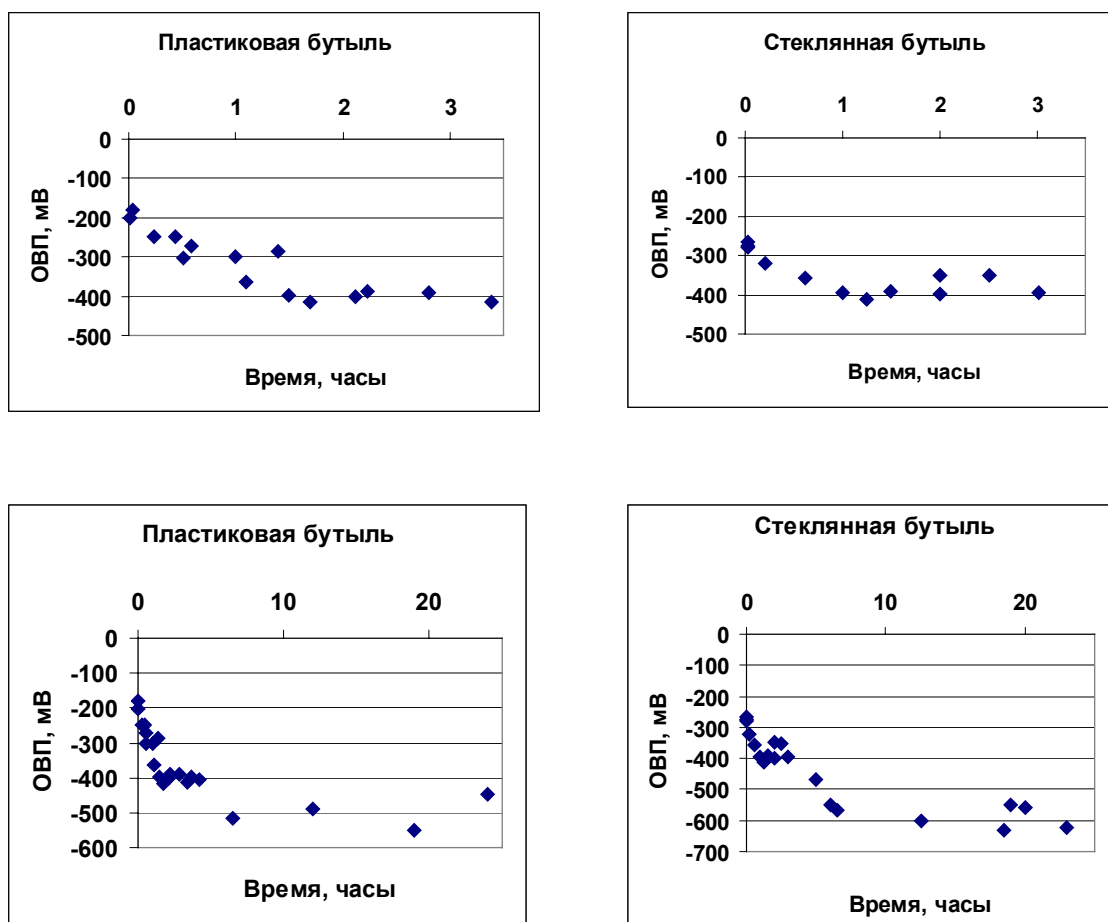


Рисунок 2. Установление ОВП в первые часы после введения водорода. Жидкость - вода, очищенная установкой БЭР-49-М. Количество вводимого водорода  $40 \div 50$  мл. Слева - пластиковая бутылка, справа - стеклянная. Объем бутылки 0,5 л. Слева - пластиковые бутылки, справа - стеклянные бутылки с закручивающимися металлическими пробками. Первая точка на всех графиках получена при времени выдержки бутылки с водородом 2 минуты.

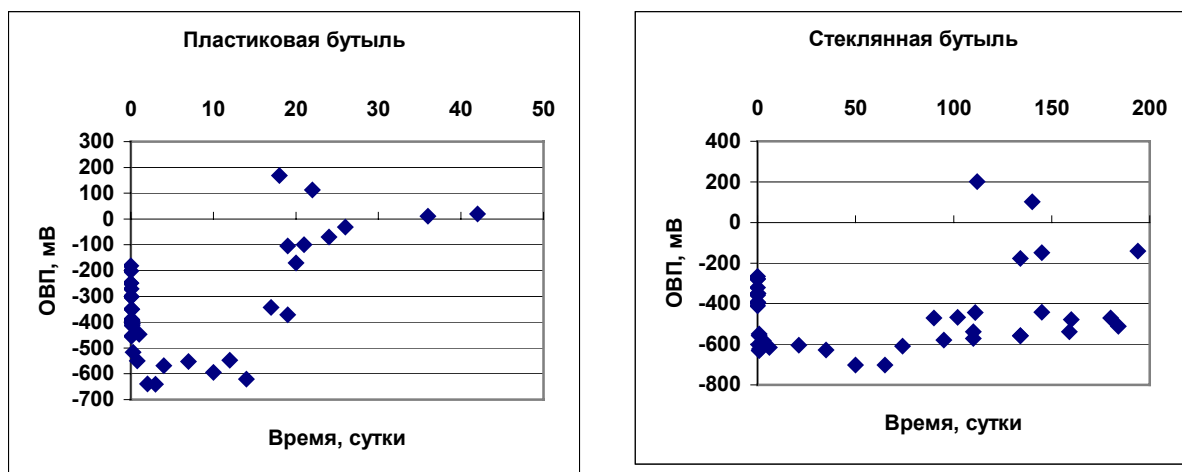


Рисунок 3. Сохранение величины ОВП в закрытой бутылки за длительное время после заправки водородом. Жидкость - вода, очищенная установкой БЭР-49-М. Слева - пластиковые бутылки, справа - стеклянные бутылки с закручивающимися металлическими пробками. Объем бутылей 0,5 л. Первая точка получена через 2 минуты после введения водорода. Газовый пузырёк в стеклянной бутылки остаётся всё время наблюдения 40 - 50 мл, а в пластиковой бутылки через неделю пузырёк начинает заметно уменьшаться.

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. Также при насыщении водородом никак не менялась электропроводность всех исследованных растворов.

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 ~ 3 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 примерно 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 ÷ 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.

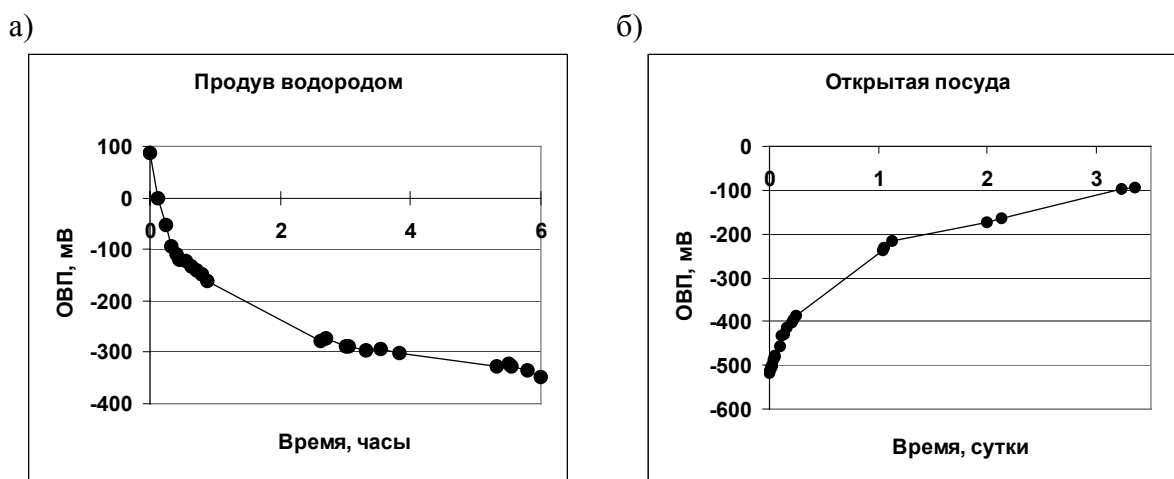


Рисунок 5. Изменения ОВП в открытой посуде.

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 бутылки.*

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.**

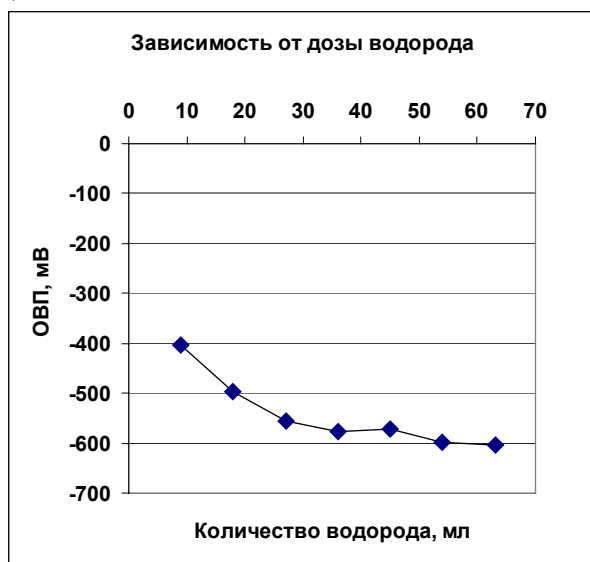
В опыте, аналогичном описанному выше, исследовалась зависимость ОВП водного раствора от концентрации соли. В качестве соли использовался серноокислый аммоний. Выбор соли обусловлен тем, что ни анион, ни катион не могут изменяться

при взаимодействии с водородом. Объем вводимого водорода составлял  $40 \div 50$  мл, концентрация соли от 1 до 64 г/л. Образцы растворов готовили следующим способом. В стеклянные бутылки вместимостью 0,5 л засыпали навеску сернистого 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 сернистого 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 сернистого 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  $\text{NH}_4\text{SO}_4$ ; 5 - раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 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.

а)



б)

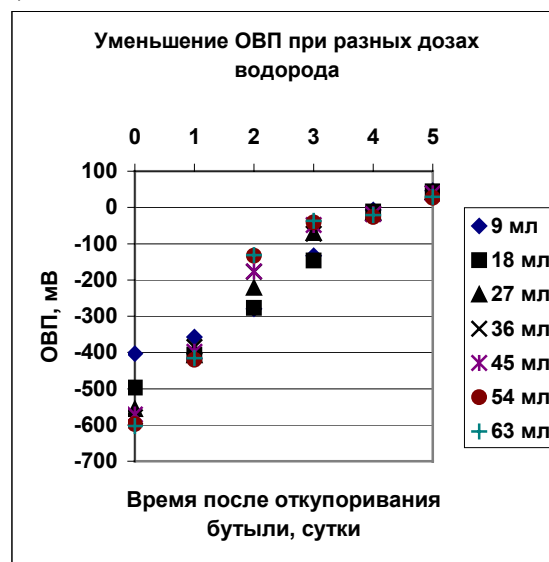
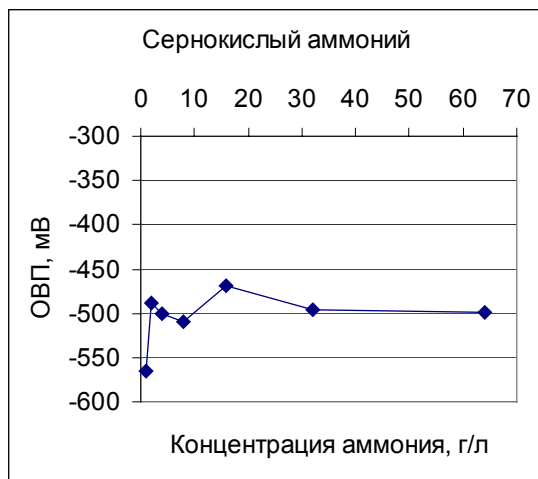


Рисунок 6.

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. Бутылки открывали при измерении ОВП, затем их снова закрывали.

а)



б)

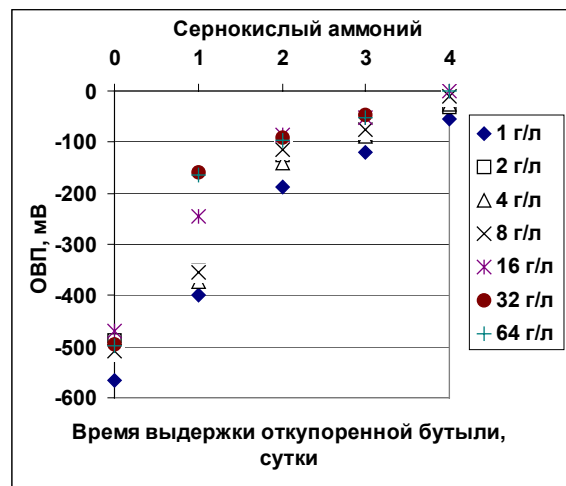


Рисунок 7.

а) Зависимость ОВП от концентрации сервокислого аммония через сутки после заправки бутылки водородом и сразу после откупоривания бутылки.

б) Зависимость ОВП водного раствора сервокислого аммония от времени после откупоривания бутылки (сутки) при концентрациях сервокислого аммония от 1 до 64 г/л. Бутылки открывали при измерении ОВП, затем их снова закрывали.

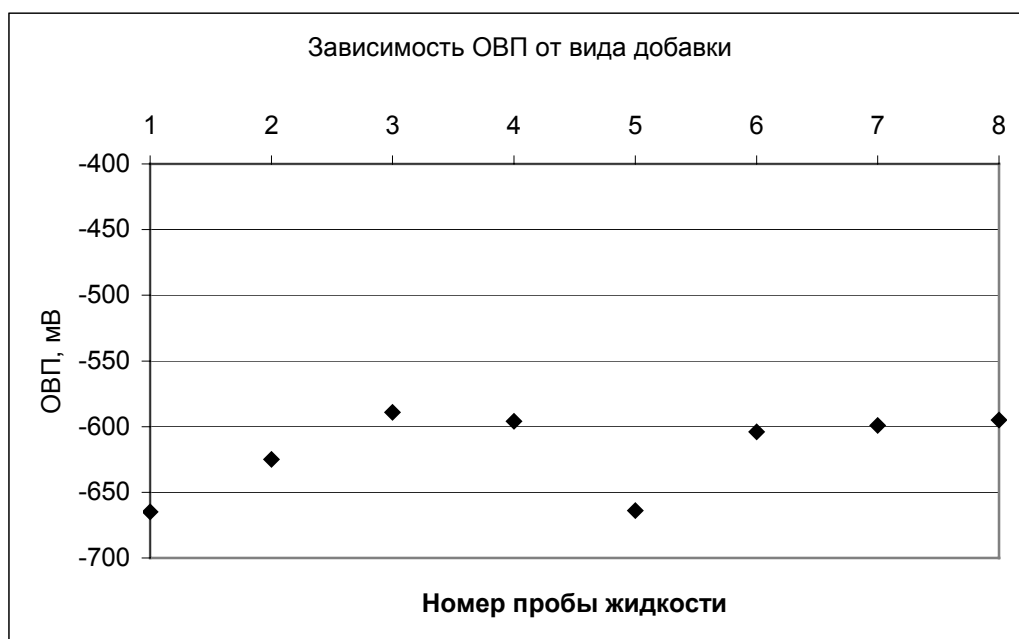


Рисунок 8. Зависимость ОВП через сутки после введения водорода от вида жидкости. Концентрация всех добавок 1 г/л. 1 - дистиллированная вода, 2 - вода, очищенная на установке БЭР-49-М, 3 - NaCl; 4 - NH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>, 5 - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 6 - KCl, 7 - KI, 8 - резорцин.

Зависимость ОВП от времени хранения после первого открывания бутылки для тех же жидкостей, что и на рис. 8, 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.

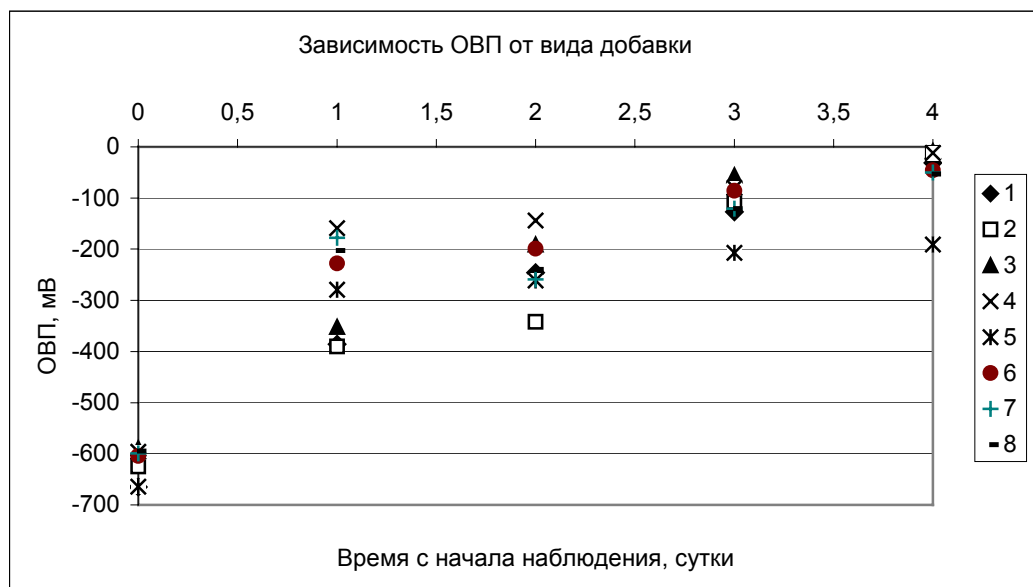


Рисунок 9. Зависимость ОВП при разном времени после откупоривания бутылей и начала наблюдения от вида добавки. Время наблюдения: 0 - начало измерений, 1 - первый день, 2 - второй день, 3 - третий день, 4 - четвертый день.

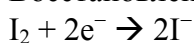
Вид добавки (концентрация всех добавок 1 г/л): 1 - дистиллированная вода, 2 - вода, очищенная на установке БЭР-49-М, 3 - NaCl; 4 - NH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>, 5 - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 6 - KCl, 7 - KI, 8 - резорцин.

### 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 доверху 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

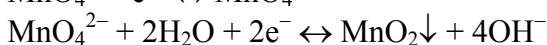
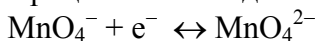
через сутки, когда потенциал достигает примерно минус 600 мВ, молекулярный иод восстанавливается и раствор становится бесцветным.

*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 объемом 0,5 л с розовым раствором марганцевки примерно 150 мл водорода (при этом через сутки 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 менялся. Когда водорода хватало с избытком, выпал осадок продуктов восстановления, и значение ОВП осталось отрицательным.

*Окисление металлического железа.*

Наблюдалось влияние водорода на окисление пластинок металлического железа в воде. В бутылки объемом 0,7 л помещали одинаковые железные пластинки размерами 10 x 30 мм толщиной 1 мм и заполняли их очищенной, отстоявшейся одни сутки водой. В одной бутылке оставляли воздушный пузырек примерно 50 мл. Вторую бутылку заполняли полностью и вводили 50 мл водорода. Обе бутылки лежали на боку. Бутылки лежали примерно три месяца. Раз в месяц газовая среда обновлялась, бутылку открывали и снова запускали туда воздух или водород. Следует подчеркнуть, что первоначально налитая в обе бутылки вода содержала кислород. На рисунке 10 приведены фотографии бутылей через три месяца. Разница в цвете осадка, образующегося в бутылках, была видна всегда. В бутылке, заправленной водородом, после первого месяца эксперимента тоже наблюдался красноватый осадок, но его было намного меньше, чем в бутылке с воздухом. После введения свежей порции водорода через месяц хранения осадок стал черным. После введения водорода на третий месяц цвет оставался черным и не менялся. Черный осадок лежал на дне, сама вода выглядела совершенно прозрачной. В бутылке с воздухом красный осадок постепенно увеличивался.



Рисунок 10. Наблюдение окисления металлического железа в воде. Слева - в газовой фазе воздух. Справа - в воду, первоначально содержащую растворенный кислород воздуха, вводился водород. Видно, что продукты окисления разные.

Отсюда видно, что продукты, образующиеся в среде водорода и без него, существенно различаются. Это указывает на химическую активность молекулярного водорода в условиях эксперимента.

#### **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 сосудами 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 могут 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  $40 \div 50$  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 1.

Таблица 1. ОВП воды в бутылках, лежавших на батарее с потенциалом минус 600 мВ и на расстоянии 2 метра от неё.

	Бутыли, лежавшие на батарее	Бутыли, 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. Бутыли 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.

Таким образом, зависимость ОВП от расстояния до батареи не наблюдалась, но остается неясной причина получения в этом эксперименте пониженного значения ОВП обработанной воды. Обычно при длительном хранении в лаборатории ОВП находится в пределах 70 ÷ 150 мВ. Нельзя исключить, что это проявление эффектов свехкогерентного излучения.

#### **Зависимость ОВП от места проведения анализа.**

В этом эксперименте сравнивались пробы одной и той же воды в Москве и в Нижнем Тагиле. В первой серии экспериментов пробы воды из разных источников Нижнего Тагила доставляли в Москву и измеряли ОВП. Пробы той же воды анализировались на месте (в Нижнем Тагиле). Оказалось, что в Нижнем Тагиле ОВП всех проб на 150 ÷ 200 мВ меньше. Аналогичным образом, пробы воды из Москвы доставлялись в Нижний Тагил и анализировались. И в этом случае ОВП московской воды, измеренный в Нижнем Тагиле, оказался на 100 ÷ 200 мВ меньше.

Во второй серии экспериментов ОВП воды измеряли одним и тем же прибором с теми же электродами (платиновым и хлор-серебряным). Оказалось, что ОВП московской воды, измеренный тем же прибором в Нижнем Тагиле, на 100 ÷ 200 мВ меньше, чем в Москве. ОВП проб нижнетагильской воды, измеренный на месте московским прибором, совпадал с показаниями нижнетагильского прибора.

В числе причин обнаруженного эффекта можно указать наличие в уральском воздухе молекулярного водорода. Известно, что в районах разломов земной коры из недр в атмосферу выделяется водород, и его концентрация в воздухе этих районов заметно выше, чем в других районах, где разломов коры нет. Таким образом, и в этом случае понижение ОВП воды может быть объяснено наличием в атмосфере газов, обладающих восстановительными свойствами.

Проведенные эксперименты позволяют предположить, что для исследованных процессов основную роль в понижении ОВП жидкости играет газ, обладающий восстановительными свойствами, в первую очередь, водород. Другие явления могут играть роль, но их вклад в понижение ОВП намного меньше.

## Часть II. Оценка механизма активации водорода.

### *Постановка задачи.*

Для этого исследовалась связь между содержанием кислорода и его активных форм на величину ОВП после введения водорода и влияние ионизирующего излучения радиоактивных источников.

Эксперимент проводился ранней весной, когда температура водопроводной воды составляла  $4 \div 5$  °С. Вода насыщалась кислородом до предела растворимости при данной температуре, концентрация кислорода в воде составляла  $\sim 13$  мг/л. Воду наливали в бутылки так, чтобы практически не оставался воздушный пузырёк, и закрывали. В закрытой посуде концентрация кислорода сохранялась длительное время после того, как температура воды повышалась до комнатной.

Содержание активных частиц (окислителей) в воде определялось с помощью раствора КJ по стандартной методике. Концентрация окислителей сразу после обработки холодной плазмой в пересчёте на озон составляла  $0,3 \pm 0,02$  мг  $O_3$ /л. После выдержки в закрытом сосуде в течение суток концентрация активных частиц уменьшалась до  $0,05 \pm 0,02$  мг  $O_3$ /л. Активные частицы практически полностью пропадали (до уровня меньше предела обнаружимости) после выдержки в закрытой посуде не менее недели.

Для экспериментов использовалась вода четырёх видов:

- 1) Свежеприготовленная непосредственно с выхода прибора для очистки воды, (ОВП = 570 мВ,  $[O_3] = 0,3 \pm 0,02$  мг/л,  $[O_2] = 13$  мг/л,  $T = 4 \div 5$  °С).
- 2) Отстоявшаяся в закрытой посуде сутки, (ОВП = 250 мВ,  $[O_3] = 0,05 \pm 0,02$  мг/л,  $[O_2] = 12 \div 13$  мг/л,  $T = 20 \div 21$  °С).
- 3) Отстоявшаяся в закрытой посуде не менее недели (ОВП = 130  $\div$  150 мВ,  $[O_3] < 0,02$  мг/л,  $[O_2] = 10 \div 12$  мг/л,  $T = 20 \div 21$  °С).
- 4) Дистиллированная вода, отстоявшаяся в стеклянной 20 л бутылки неделю (ОВП =  $360 \pm 30$  мВ,  $[O_2] = 8 \pm 0,5$  мг/л,  $T = 20 - 21$  °С). В ней содержание кислорода меньше, активных форм кислорода не должно быть. Воду разливали в стеклянные бутылки ёмкостью 0,5 л с металлической заворачивающейся пробкой и пластиковой прокладкой. В каждую бутылку вводили водород, образующийся в электролизёре. Для заправки бутылки её горлышко помещали в воду, пробку в воде отворачивали. После введения через фторопластовую трубку водорода бутылку под водой закрывали и оставляли в лежачем положении на боку или вверх дном, чтобы водород не мог улетучиваться через уплотнение пробки. Водород не подвергали какой-либо очистке или сушке. Длина трубки, по которой подавали водород из электролизёра, составляла 50 см, внутренний диаметр трубки 3 мм, скорость подачи водорода 1 л/ч. Заправка проводилась таким образом, чтобы над поверхностью воды образовался пузырёк водорода объёмом  $10 \pm 1$  мл.

После выдержки в заданных условиях бутылку открывали, определяли окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) и концентрацию растворенного кислорода. Величина рН во всех экспериментах оставалась постоянной и составляла  $pH = 7,2 \div 7,3$ .

Для каждого условия эксперимента готовили 6 бутылок воды (6 проб). Ошибка результатов, приводимая далее в таблицах, характеризует разброс измеряемых величин в разных пробах.

В отдельном опыте бутылки, заправленные водородом, облучали гамма-излучением и нейтронами, после чего измеряли значения ОВП и концентрацию



растворённого кислорода. Облучение проводилось гамма-источниками  $\text{Cs}^{137}$  (энергия гамма-квантов 662 кэВ) с разными активностями и нейтронным Ra- $\alpha$ -Be источником. Поток гамма-квантов в бутылки составлял 320 и 480  $(\text{см}^2 \cdot \text{с})^{-1}$ . Поток быстрых нейтронов также в районе бутылки составлял 430  $(\text{см}^2 \cdot \text{с})^{-1}$ . Ошибка определения потока гамма-квантов и нейтронов не превышала 20%.

*Установление ОВП при разных концентрациях растворённого кислорода.*

Результаты измерений характеристик воды, приготовленной в перечисленных выше (1 - 4) условиях, представлены в таблице 2. В не заправленной водородом воде (1) содержание растворённого кислорода уменьшается за 40 суток от 13 до 7,9 мг/л, потенциал уменьшается от 570 до 120  $\div$  150 мВ. В воде, заправленной сразу (2), содержание кислорода уменьшается сильно, через 40 суток кислорода почти не остаётся, ОВП падает до -350 мВ. В отстоявшейся воде (3) концентрация растворённого кислорода также уменьшается, но при большом времени выдержки (11 - 40 суток) кислорода в растворе остаётся заметно больше. ОВП сразу заправленной водородом воды уменьшается медленнее, чем в отстоявшейся воде, хотя достигает примерно тех же значений. В отстоявшейся дистиллированной воде (4), отличающейся тем, что в ней меньше концентрация растворённого кислорода, и при её обработке нет стадий, когда могут образовываться активные частицы, уже через 1 час (0,041 суток) ОВП уменьшился до -170 мВ, хотя концентрация растворённого кислорода ещё не изменилась. В ней отчётливо проявляется тенденция более быстрого уменьшения ОВП и достижения более низких значений потенциала. Обращает на себя внимание тот факт, что в обработанной холодной плазмой воде (3) после длительного отстаивания (40 суток) концентрация растворённого кислорода в воде почти такая же, как и в дистиллированной (4), хотя потенциал намного меньше. За 5 часов (0,21 суток) в первых трёх видах воды уменьшение потенциала составило 250 - 350 мВ, в то время как в дистиллированной воде (4) потенциал уменьшился на  $\sim$ 700 мВ.

Изменения потенциала воды, заправленной водородом, под действием источников ионизирующего излучения представлены в таблице 3. Исходная вода относилась к категории (3) - долго отстаивавшаяся вода, в которой должны были распаться активные формы кислорода. После заправки водородом во всех бутылках происходило уменьшение ОВП и  $[\text{O}_2]$ , поэтому сравнивали ОВП в облучённой и необлучённой бутылках, приготовленных одновременно в одинаковых условиях. При использовании источника малой интенсивности влияние излучения не было обнаружено: изменение ОВП по сравнению с необлучённой водой не наблюдалось, концентрация кислорода не изменилась. Для гамма-источника, имеющего в 1,5 раза большую интенсивность, изменения ОВП и  $[\text{O}_2]$  после облучения по сравнению с необлучённой водой стали заметны: после облучения ОВП уменьшился на 80 мВ, а концентрация кислорода уменьшилась на 1 мг/л. При облучении нейтронами эффект стал более заметен: за то же время (30 мин) ОВП уменьшился на 240 мВ по сравнению с необлучённой водой, концентрация растворённого кислорода уменьшилась на 2,6 мг/л по сравнению с контрольным необлучённым образцом. Большая разница ОВП и  $[\text{O}_2]$  в отдельных сериях контрольных необлучённых образцов обусловлена разницей во времени доставки образцов к месту облучения и обратно при работе с радиоактивными источниками разного типа. Проводилось облучение отстоявшейся воды источником  $\text{Co}^{60}$  с интенсивностью,

Таблица 2. Значения концентрации растворённого кислорода  $[O_2]$  (мг/л) и окислительно-восстановительного потенциала ОВП (мВ) для разных партий воды: 1) Без водорода - вода непосредственно с выхода установки для очистки воды через разные промежутки времени. Вода разливалась в стеклянные бутылки с закручивающимися пробками, пробки после заправки воды закрывали. 2) Заправлена сразу - водород вводили сразу после заполнения бутылки свежеработанной водой с выхода установки. 3) Отстоявшаяся - бутылки заправляли водой сразу из установки и выдерживали в закрытом виде сутки. После этого вводили водород. 4) Дистиллированная - дистиллированная вода хранилась в стеклянной бутылки 20 л неделю, после этого воду заливали в бутылки 0,5 л и заправляли водородом. Водород вводили так, что после заправки оставался пузырёк водорода объёмом  $10 \pm 1$  мл.

t, сутки	1) Без водорода		2) Заправлена сразу		3) Отстоявшаяся		4) Дистиллированная	
	$[O_2]$ , мг/л	ОВП, мВ	$[O_2]$ , мг/л	ОВП, мВ	$[O_2]$ , мг/л	ОВП, мВ	$[O_2]$ , мг/л	ОВП, мВ
0	$13 \pm 0,5$	$570 \pm 50$	$13 \pm 0,5$	$570 \pm 50$	$11 \pm 1$	$220 \pm 20$	$8 \pm 0,5$	$360 \pm 30$
0,041	$12 \pm 0,5$	$490 \pm 20$	$10,2 \pm 0,5$	$140 \pm 40$	$10,6 \pm 1$	$80 \pm 20$	$8 \pm 0,5$	$-170 \pm 40$
0,21	$11,2 \pm 0,4$	$370 \pm 15$	$9,6 \pm 0,3$	$50 \pm 20$	$10,1 \pm 1$	$-110 \pm 30$	$5,1 \pm 0,4$	$-360 \pm 50$
0,75	$10,2 \pm 0,4$	$245 \pm 20$	$6,4 \pm 0,3$	$-120 \pm 20$	$6,9 \pm 1$	$-200 \pm 60$	$4,7 \pm 0,4$	$-390 \pm 60$
1,83	$10,8 \pm 0,4$	$210 \pm 20$	$5,4 \pm 0,3$	$-140 \pm 20$	$6,1 \pm 1$	$-250 \pm 50$	$4,0 \pm 0,4$	$-380 \pm 60$
3	$10 \pm 0,4$	$110 \pm 20$	$5 \pm 0,5$	$-200 \pm 20$	$5,1 \pm 0,5$	$-270 \pm 50$	$3,5 \pm 0,4$	$-400 \pm 50$
7	$9,7 \pm 0,4$	$135 \pm 15$	$4 \pm 0,7$	$-250 \pm 50$	$4 \pm 0,7$	$-320 \pm 50$	$1,7 \pm 0,3$	$-390 \pm 50$
11	$8,7 \pm 0,4$	$155 \pm 15$	$2,1 \pm 0,7$	$-260 \pm 40$	$2,8 \pm 0,5$	$-280 \pm 50$	$1,4 \pm 0,2$	$-340 \pm 30$
17	$8,2 \pm 0,4$	$155 \pm 15$	$0,75 \pm 0,2$	$-350 \pm 50$	$2,9 \pm 0,5$	$-300 \pm 50$	$1,2 \pm 0,2$	$-350 \pm 40$
40	$7,9 \pm 0,4$	$120 \pm 15$	$0,2 \pm 0,1$	$-350 \pm 40$	$0,9 \pm 0,2$	$-340 \pm 30$	$1,5 \pm 0,2$	$-270 \pm 40$

Таблица 3.

Изменение характеристик воды при активации излучением радиоактивных источников

Источник	$\Delta t$ мин	ОВП(необл) мВ	ОВП(обл) мВ	[O <sub>2</sub> ](необл) мг/л	[O <sub>2</sub> ](обл) мг/л
Cs <sup>137</sup> , фотоны I = 320 (см <sup>2</sup> ·с) <sup>-1</sup>	30	-40 ± 30	-45 ± 30	9,6 ± 1	9,6 ± 1
	60	-60 ± 30	-55 ± 30	10 ± 1	10 ± 1
Cs <sup>137</sup> , фотоны I = 480 (см <sup>2</sup> ·с) <sup>-1</sup>	30	+2 ± 20	-80 ± 30	10,4 ± 1	9,4 ± 1
Ra- $\alpha$ -Be, нейтроны I = 430 (см <sup>2</sup> ·с) <sup>-1</sup>	15	-140 ± 30	-280 ± 50	5,3 ± 0,7	4,1 ± 0,5
	30	-10 ± 30	-250 ± 40	8,2 ± 0,6	5,6 ± 0,6

в три раза большей, чем воды с водородом. Никаких изменений ОВП и концентрации кислорода, растворённого в воде, за 29 дней облучения не было обнаружено.

Дополнительно измеряли УФ-спектр поглощения дистиллированной воды, насыщенной водородом. Никаких изменений (никакого поглощения) в области спектра 200 - 350 нм не обнаружено. Этот свидетельствует о том, что перекись водорода при активации водорода не образуется. Верхний предел концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> составляет 10<sup>-5</sup> мг/л.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Растворимость водорода составляет 1,78 мл в 100 мл воды при 20°C. Водород вводился в бутылку до насыщения (образования газового пузырька), поэтому концентрация растворённого в воде водорода равна 7,9·10<sup>-4</sup> моль/л или ~4·10<sup>-4</sup> моль в бутылки 0,5 л. Содержание водорода в газовом пузырьке объёмом 10 мл ~4,5·10<sup>-4</sup> моль. Таким образом, всего в бутылки содержится ~8·10<sup>-4</sup> моль водорода.

Наибольшая концентрация кислорода в воде, полученная в данном эксперименте, составляла 13 мг/л, что соответствует мольной концентрации ~4·10<sup>-4</sup> моль/л или 2·10<sup>-4</sup> моль в бутылки 0,5 л.

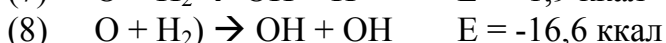
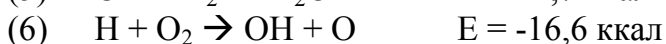
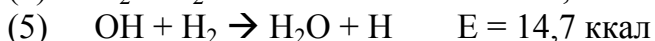
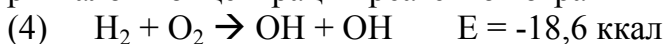
При наличии в воде растворённого водорода и кислорода суммарный ОВП будет определяться равновесиями (2) и (3).

Когда в системе устанавливаются равновесия (2) и (3), исходные вещества не расходуются и концентрации веществ в процессе установления стационарного состояния не меняются. Поэтому величина рН воды, насыщенной водородом и кислородом, не меняется.

В отличие от этой ситуации, при электролизе на электродах образуется кислород и водород, которые удаляются из жидкости. Этот процесс необратимый, поэтому величина рН в районе электродов, откуда выделялся кислород и водород, (анолит и католит) меняется. Окислительно-восстановительный потенциал системы определяется величиной рН, стандартным потенциалом red-ox системы и соотношением концентраций окислителя и восстановителя. Поскольку при введении водорода и кислорода рН воды не меняется, а при электролизе меняется (в католите рН увеличивается), то вполне естественно, что при электролизе уменьшение ОВП католита будет существенно сильнее (на величину  $58\text{мВ} \cdot \Delta\text{рН}$ ), чем этого следует ожидать исходя только из образования водорода на катоде, что и наблюдалось экспериментально [1, 4].

Наличие в системе кислорода, особенно его активных форм, препятствует снижению ОВП. При расходе кислорода на окисление водорода при избытке водорода относительное содержание кислорода в жидкости уменьшается, и ОВП всё больше определяется водородом, т.е. тоже уменьшается.

При насыщении воды водородом и кислородом и установлении равновесия потенциал раствора будет определяться суммой потенциалов равновесий  $\varphi_1^0(\text{рН}=7) + \varphi_2^0$ , которая близка к нулю. С понижением концентрации кислорода ОВП раствора будет уменьшаться. Содержание кислорода уменьшается при его расходе на окисление водорода. Реакция горения водорода и кислорода в газовой фазе описана в работе [9]. В жидкой фазе при малой концентрации реагентов ограничимся следующими реакциями:



Стадия иницирования (4) требует расхода энергии, поэтому она протекает медленно. В газовой фазе самопроизвольное горение не происходит, так как нет источника энергии. В жидкой фазе источником энергии для иницирования этой реакции может быть космическое излучение. Вероятность ионизации среды возрастает с увеличением плотности вещества, через которое проходит излучение (она пропорциональна  $e^{\rho x}$ , где  $\rho$  - плотность вещества,  $x$  - длина пути, проходимого частицей). Поэтому в газе вероятность иницирования мала, а в жидкости она примерно на три порядка больше. Роль ионизирующего излучения высокой энергии подтверждается экспериментом по облучению воды, насыщенной водородом, радиоактивными источниками.

Стадии (6,7,8) тоже требуют затрат энергии, поэтому при малой интенсивности воздействия излучением (космическое излучение, слабый радиоактивный источник) процесс ограничивается реакциями (4) и (5). С повышением интенсивности излучения появляется заметная вероятность того, что рядом с первой частицей, где осуществилась стадия иницирования (4), пройдёт вторая частица и потеряет энергию, которая может быть израсходована на иницирование реакций продолжения цепи (6,7,8). Тогда начинается цепной процесс, и скорость окисления намного возрастает. Активные формы кислорода, которые могут быть в растворе, могут останавливать цепной процесс, так как их

взаимодействие с радикалами Н и О, обеспечивающими продолжение цепи, не требует затрат энергии, и константы скорости реакций намного больше, чем для тех же продуктов, но с нейтральными молекулами.

Отсутствие каких-либо изменений в облучённой воде, не содержащей водорода, связано с протеканием в облучённой воде обратных реакций [10].

Наблюдавшаяся нами значительная разница ОВП воды, обработанной генератором холодной плазмы, и отстоявшейся дистиллированной при одинаковой концентрации кислорода может быть обусловлена разницей в структуре воды. Поскольку вода является полярной жидкостью и её молекулы имеют дипольный момент, диполи могут притягиваться и "прилипать" друг к другу, образуя группы молекул (кластеры). Свойства кластеров будут отличаться от свойств одиночных молекул. Это явление хотя и возможно, но не поддается точному научному описанию [11].

Таким образом, можно говорить о том, что медленное установление потенциала при наличии в воде растворённого кислорода и водорода обусловлено расходом кислорода в реакции с водородом. Если количество растворённого водорода больше, чем нужно на реакцию с кислородом, то после расходования всего кислорода в воде остаётся водород, который определяет величину окислительно-восстановительного потенциала. Следует подчеркнуть, что если вода насыщена водородом и кислородом до предела растворимости, водорода всегда хватит на полное расходование кислорода, и отрицательный ОВП будет получен.

В случае электролиза растворённый кислород мгновенно реагирует на катоде с атомарным водородом, и концентрация кислорода в катодите равна нулю. Образование ионов  $\text{OH}^-$  в катодите повышает величину рН, поэтому при электролизе ОВП катодита будет всегда меньше, чем просто при насыщении водородом, и эта разница может быть порядка 400 мВ, если электролизу подвергалась нейтральная вода.

Наблюдение восстановительных реакций в водных растворах, насыщенных водородом, в частности, восстановление молекулярного иода, марганца, соединений железа показывает, что измеряемая величина потенциала обусловлена не только электродными процессами на платине, но реальными свойствами раствора. На восстановление соединений, находящихся в растворе, расходуется водород. Процесс восстановления прекращается после полного расходования водорода, если его недостаточно для восстановления всех веществ, и ОВП раствора не меняется. Когда концентрация водорода с гарантией превышает стехиометрически необходимое для восстановления количество, водород остаётся, и потенциал раствора снижается.

Оценка возможности бесконтактной активации воды в сосудах, расположенных на разных расстояниях от батареи бутылок с низким ОВП не дала однозначного результата, так как зависимость от расстояния до батареи не была обнаружена. Однако, ОВП во всех бутылках, хранящихся в это время в помещении, оказался на  $50 \div 100$  мВ меньше, чем в случае, когда батареи с низким ОВП в помещении не было.

Обнаружена зависимость ОВП одного и того же вида воды от места, где проводятся измерения. С точки зрения химии, это может быть связано с разным содержанием водорода в атмосфере над различными в геологическом отношении местностями.

Зависимость ОВП от объёма газового пузырька, остающегося над поверхностью воды после введения водорода, можно объяснить уменьшением парциального давления водорода, расходуемого на реакцию с кислородом. Как было показано, процесс расходования кислорода медленный, может занимать несколько суток и более. Поэтому парциальное давление первоначально введённого водорода постепенно уменьшается, и чем большего объёма был первоначальный пузырёк, тем слабее сказывается уменьшение количества водорода в пузырьке, и давление падает меньше. Концентрация кислорода, растворённого в воде, в опытах по нахождению зависимости ОВП от объёма газового пузырька была во всех пробах одинакова, а абсолютное количество кислорода в пробе уменьшалось с увеличением пузырька водорода, т.к. уменьшался объём воды.

### **Часть III. Релаксация окислительно-восстановительного потенциала жидкости.**

*Введение.* Как было показано выше, отрицательные значения ОВП воды определяются наличием в ней восстановителя - растворённого водорода. При насыщении воды водородом значение ОВП, определяемое соотношением концентраций растворённого водорода и кислорода, устанавливается за 1 - 2 минуты. При сохранении насыщенной водородом воды в герметично закрытой стеклянной посуде, последующее медленное уменьшение ОВП определяется расходом кислорода в реакции с водородом (при избытке водорода), инициируемым внешними факторами, в частности, космическим излучением. Время медленного уменьшения ОВП до минимального значения достигает нескольких суток. В закрытой посуде время сохранения отрицательного значения ОВП определяется скоростью утечки водорода. Хорошая герметизация посуды обеспечивает сохранение достигнутой величины ОВП не менее года.

Если бутыл с водой, насыщенной водородом, открыть, и воду вылить в стакан, то водород, растворённый в воде, должен быстро диффундировать из воды, так как в воздухе над поверхностью воды водорода нет. Значение ОВП должно быстро возрасти за 1 - 2 минуты, т.е. за то же время, за которое ОВП достиг отрицательного значения при насыщении воды водородом. Однако этого не происходит. Время возрастания ОВП до положительных значений составляет от нескольких часов до нескольких суток в зависимости от свойств воды.

Данный раздел посвящён анализу условий, определяющих время релаксации ОВП.

#### **Экспериментальная часть.**

*Приготовление проб.* Образцы воды разливались в стеклянные бутылки объёмом 0,5 л, жидкость наливали по горлышко. Затем из бутылки с помощью пипетки отбирали 25 мл воды, чтобы освободить место для водорода. Дальнейшую обработку проводили в разливочном полуавтомате. Сначала создавали разрежение - 0,9 атм, чтобы практически убрать воздух, затем подавали водород из баллона. Создавали давление 4 атм и закупоривали стандартной пробкой. Некоторые образцы закупоривали при атмосферном давлении водорода. Степень герметичности пробок была хорошей, поэтому бутылки оставляли храниться горлышком вверх.

Использовали следующие жидкости:

обычная водопроводная (из водопроводной сети г. Челябинск),  $\text{pH} = 8,5$ ;

тёмное пиво;

газированная углекислым газом вода (Бон Аква);

0,1% раствор крахмала в водопроводной воде;

хорошо очищенная в заводских условиях водка;

деионизованная вода, пропущенная через фильтр с порами размером не более 0,1 микрона.

*Измерения.* Измерения проводили следующим образом. Бутыль с испытываемым раствором открывали, её содержимое выливали в стакан. ОВП измеряли платиновым и хлор-серебряным электродами. В перерыве между измерениями хлор-серебряный электрод держали в 3М растворе KCl, платиновый - в 3,5 М растворе соляной кислоты. При введении электродов в жидкость показания милливольтметра сначала уменьшались, достигая минимума, затем увеличивались. На графиках приводятся либо минимальные значения ОВП во время наблюдения, либо потенциал в данный момент времени. Условия отсчёта показаний даны в пояснениях к рисункам.

### **Результаты экспериментов.**

*Водопроводная вода.* При откупоривании бутылки образование пузырьков в объёме жидкости не наблюдалось. Половина содержимого была вылита в сосуд, вторая половина осталась в бутылке. Когда воду наливали в стакан, выделение газа из объёма жидкости также не наблюдалось, однако на стенке стакана появились пузырьки газа (см. рис. 11, левый стакан). В бутылке, где осталась вторая половина воды, пузырьки на стенке не появились. Для сравнения на рисунке справа помещён такой же стакан, но с обычной водой. Наблюдения за водой и измерения ОВП продолжались три дня. Через сутки количество пузырьков заметно уменьшилось, на третьи сутки они совсем исчезли. На рис. 12 приведено фото стакана с водой, насыщенной водородом также при давлении 4 атм, но из работы [12]. Видно, что там при разливе в стакан имеет место интенсивное выделение пузырьков газа в объёме воды.

Измерения ОВП в первом стакане проводились ежедневно по 5 - 6 часов. Через сутки оставшуюся в бутылке воду вылили во второй стакан. Образование пузырьков газа на стенке сосуда уже не наблюдалось. Значение ОВП в вылитой из бутылки воде оказалось +180 мВ, в то время, как в первом стакане отрицательное значение ОВП сохранялось до исчезновения пузырьков газа на стенках. Результаты измерений ОВП в первом и втором стакане приведены на рис. 13.

Пробы воды рассматривали под микроскопом. Для этого воду наливали в кювету диаметром 20 мм и высотой 10 мм. Освещение кюветы осуществлялось снизу и сбоку. Фотографии проб приведены на рис. 14. Видно, что во всех пробах в воде наблюдаются пузырьки газа диаметром 10 - 100 микрон. Эти пузырьки удерживаются и не всплывают. На рис 14г пузырьки газа прилипли к частичкам взвеси. Причиной удержания пузырьков газа в остальных случаях может быть прилипание к большим кластерам воды. Когда ОВП возрастает до положительных значений, пузырьки в жидкости исчезают.

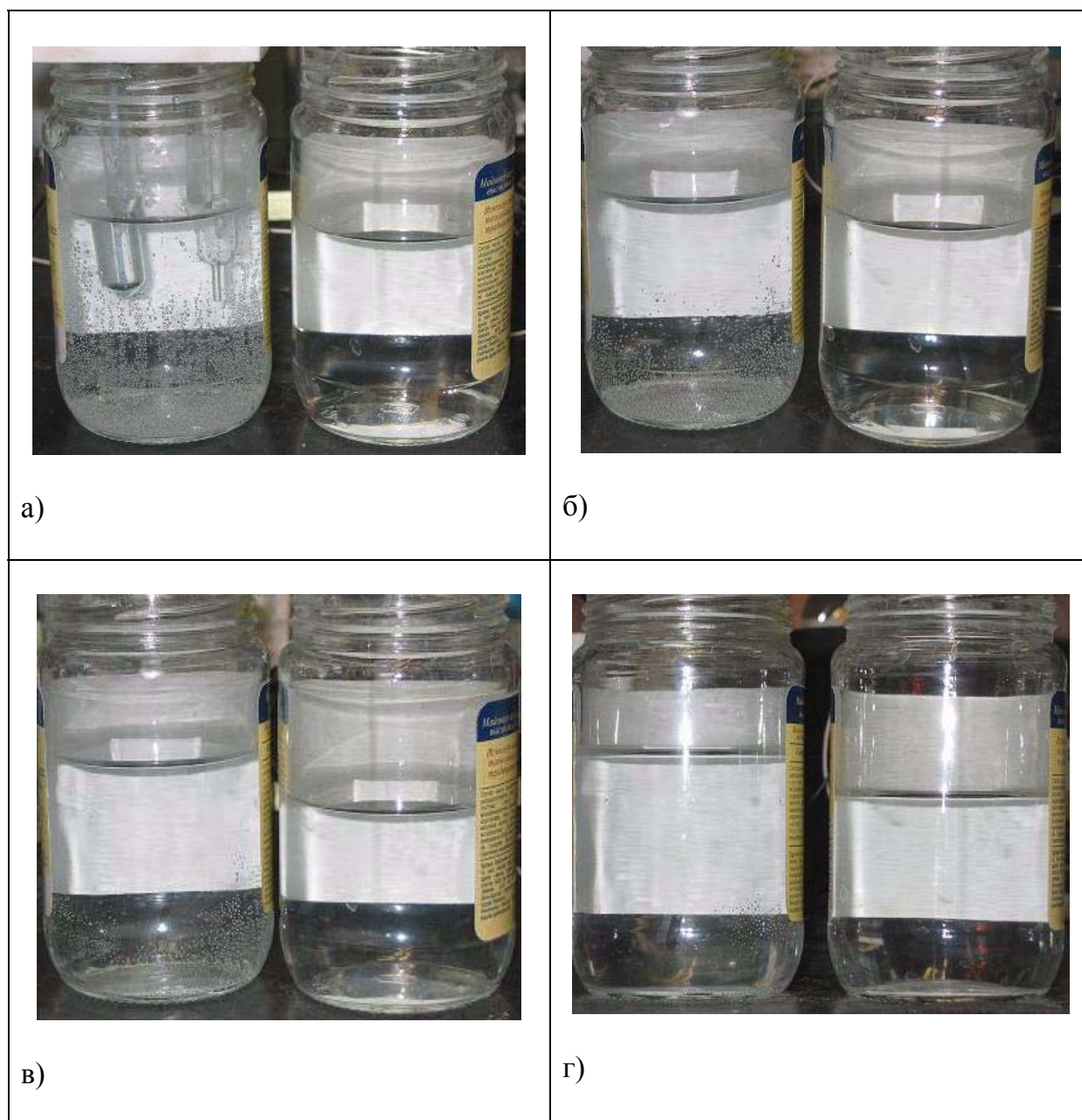


Рис. 11. Фото стаканов с испытываемыми жидкостями. Левый стакан - водопроводная вода, насыщенная водородом при давлении 4 атм после предварительного разрежения - 0,9 атм. Правый стакан - обычная вода. а) Сразу после разлива воды из откупоренной бутылки; б) на следующий день; в) через два дня; г) через три дня. Видно, что через три дня пузырьков в левом стакане не осталось.





The white bubbles that can be seen here are hydrogen.

Рис. 12. Вода, насыщенная водородом при давлении 4 атм сразу после разлива в стакан. Данные работы [12].  
<http://www.h4o.co.jp/e/story/index.php>

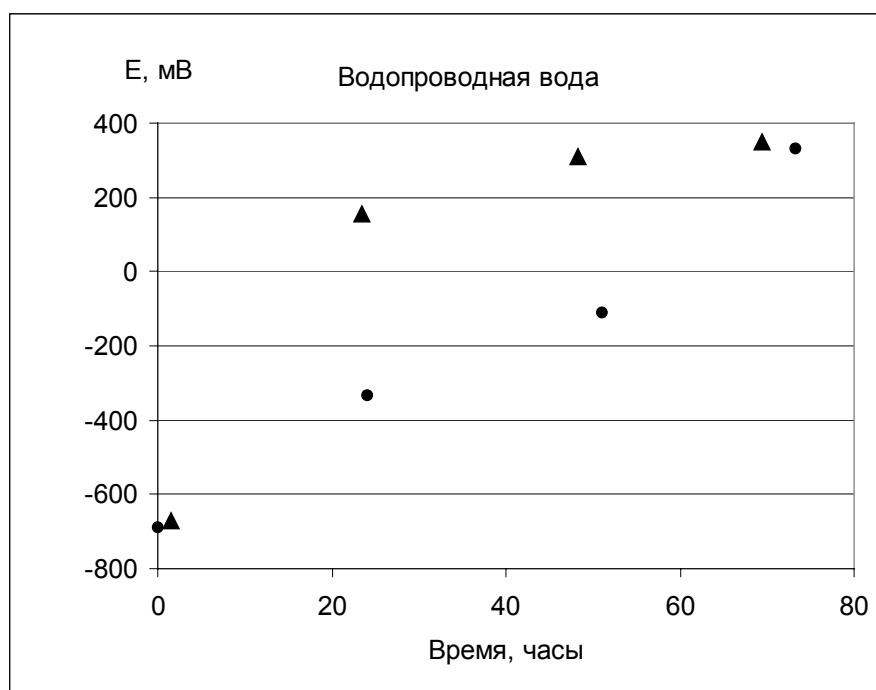


Рис. 13. Измерения ОВП водопроводной воды, насыщенной водородом при давлении 4 атм. Точки относятся к измерениям в стакане, при наполнении которого появились газовые пузырьки; треугольники - пузырьков на стенках нет. Каждая точка - минимальное значение потенциала, полученного во время сеанса измерений.

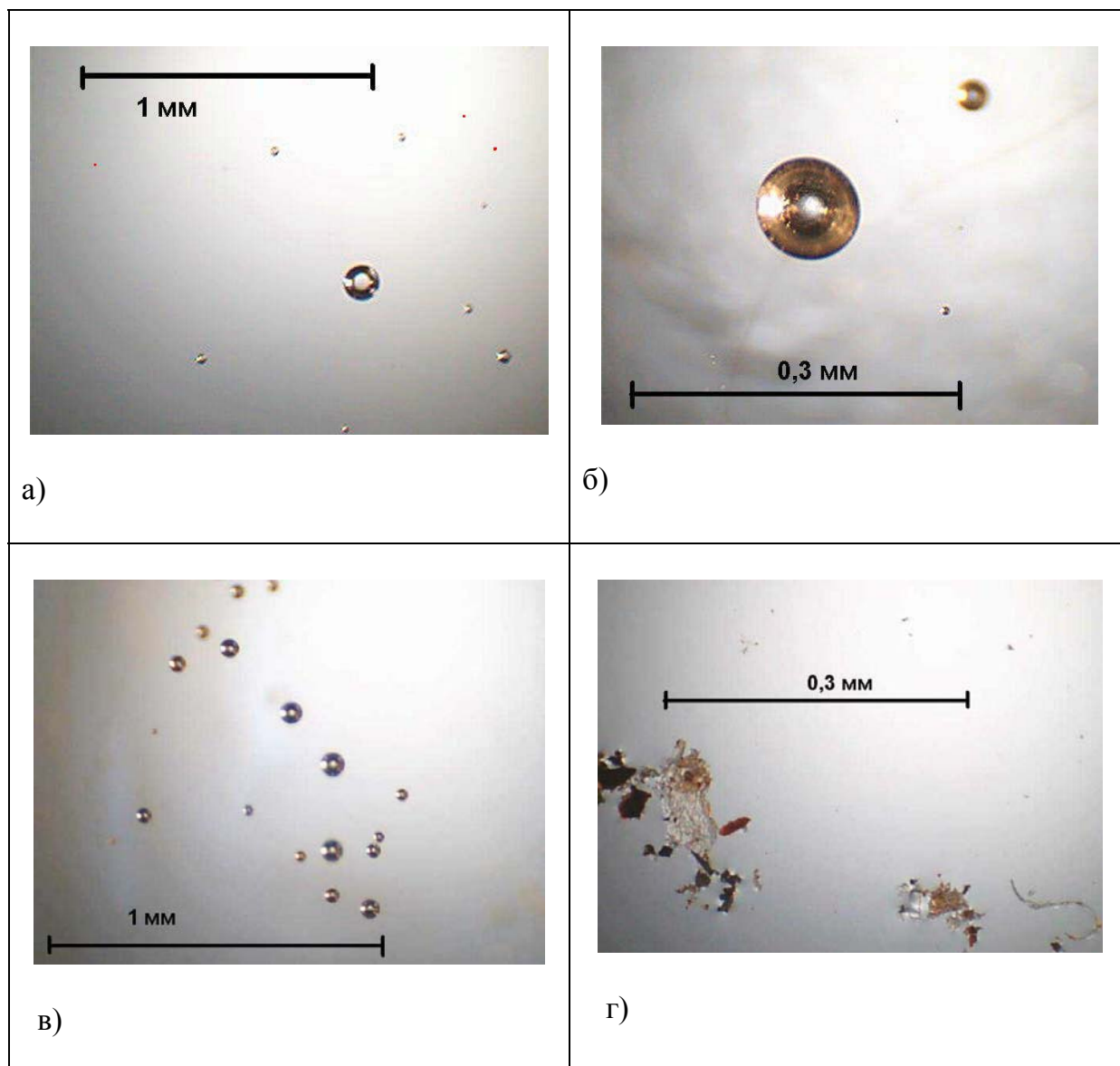


Рис. 14. Пробы воды, насыщенной водородом. Условия наблюдения - см. текст. ОВП всех проб в пределах минус (300 - 400) мВ. Масштаб указан на каждом фото. а) Водопроводная; б) дистиллированная; в) деионизованная отфильтрованная; г) водопроводная с частичками взвеси. Пузырьки водорода удерживаются внутри воды и не всплывают.

*Чистая водка и отфильтрованная вода.* При открывании водки и отфильтрованной воды в бутылки наблюдается образование пузырьков. Вылитая в стакан жидкость становится белёсой от мелких пузырьков газа. Стакан выглядит так же, как на рис. 12. Пузырьки газа быстро поднимаются на поверхность и лопаются. На стенках прилипание пузырьков не наблюдается. Минимальное значение потенциала установилось за 1 минуту, затем ОВП увеличивался, и через сутки его значение стало таким же, как у исходной жидкости до насыщения водородом. Зависимость ОВП водки от времени измерений показано на рис. 15. Здесь приводятся непосредственно измеренные значения потенциала в данный момент времени. Деионизованная вода, пропущенная через фильтр с порами не более 0,1 микрона, ведёт себя также.

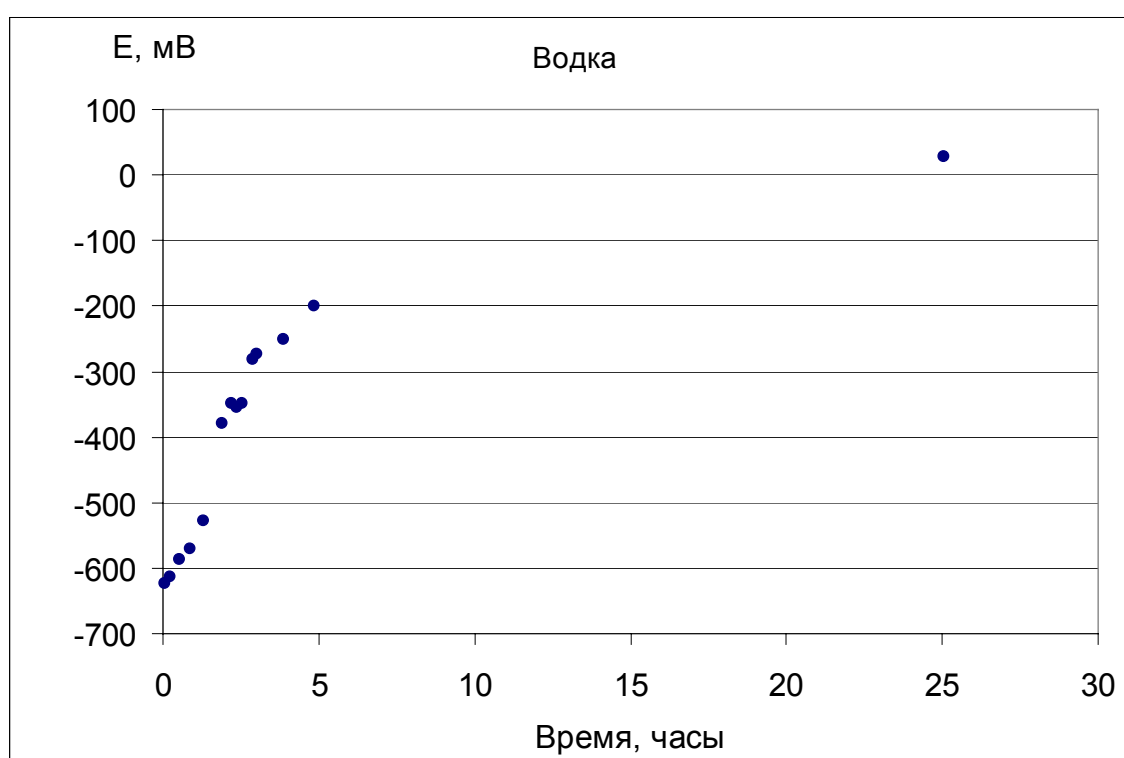
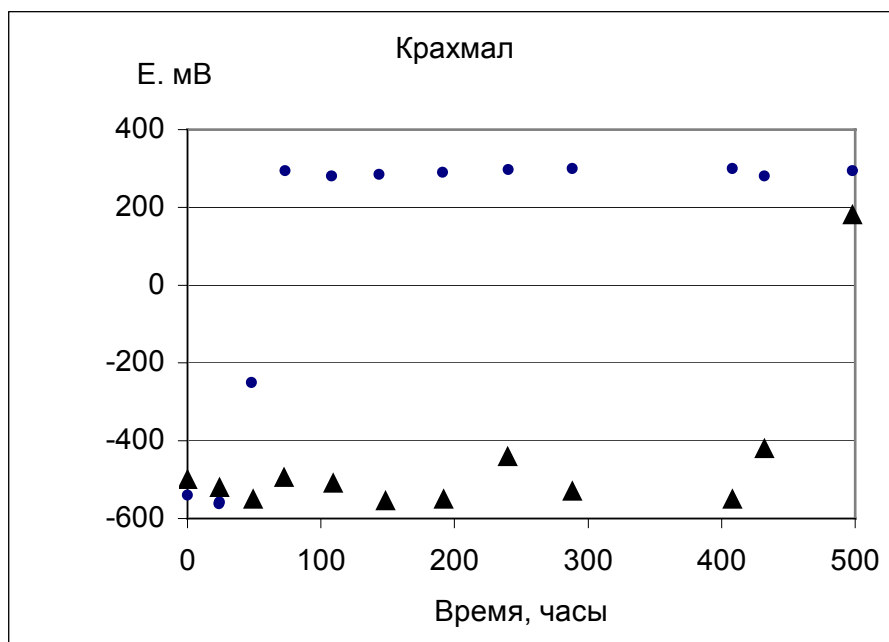


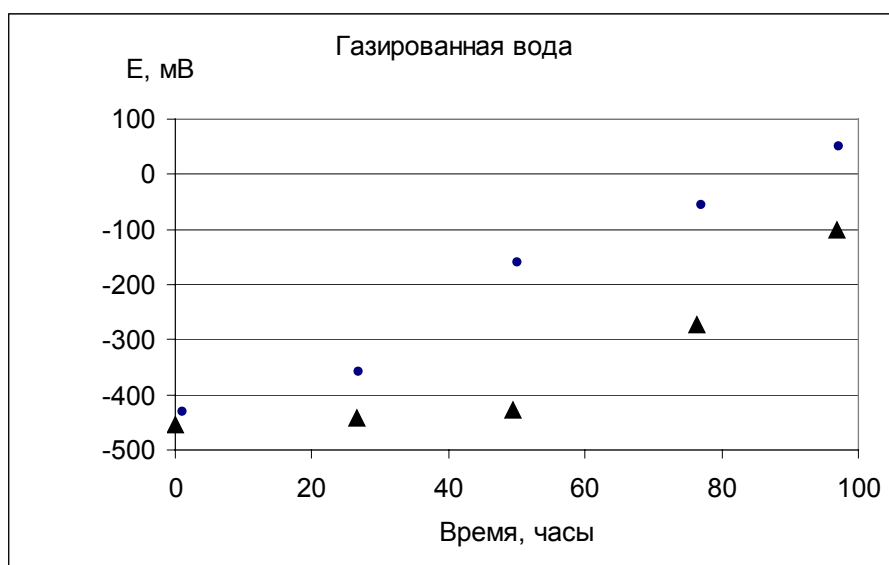
Рис. 15. Зависимость ОВП водки от времени измерений. Приводятся значения потенциала, непосредственно отсчитываемого милливольтметром в данный момент времени.

*Раствор крахмала и газированная вода.* Раствор крахмала в водопроводной воде концентрацией 0,1% заправляли водородом в стеклянной посуде при атмосферном давлении. Газированную воду Бон Аква переливали в стеклянную бутылку 0,5 л и заправляли водородом под давлением 4 атм. В обоих случаях в бутылках оставляли объём газа (водорода) 25 мл. После выдержки в закрытом состоянии в течение 30 дней каждую бутылку открывали и жидкость разливали в два стакана. В первом стакане измерения ОВП проводили по 5 - 6 часов в день, во втором - только до установления равновесия (получения минимального отсчёта ОВП), т.е. в течение 10 - 15 минут. Для обоих случаев за результат принималось минимальное значение потенциала, достигнутое во время наблюдений.

Эти данные представлены на рис. 16. Видно, что для газированной воды отрицательные значения ОВП в открытом стакане сохранялись примерно 90 часов, причём в стакане, где проводились длительные измерения, ОВП уменьшался быстрее, чем в другом стакане, где измерения проводили кратковременно. Для крахмала разница изменений ОВП для кратковременных и длительных измерений ещё более заметна. При длительных измерениях ОВП достиг положительных значений примерно через 70 часов, а при кратковременных измерениях отрицательные значения сохранялись до 450 часов. Увеличение ОВП в стакане, где платиновый электрод находился длительное время, сопровождалось уменьшением рН раствора. Значения рН измерялись в обоих стаканах в конце измерений. для газированной воды в первом стакане, где платиновый электрод находился длительное время, рН = 6,4, а во втором стакане, где измерения проводились кратковременно, рН = 7,2. Для раствора крахмала через трое суток, когда ОВП в первом стакане увеличился до положительных значений, рН = 3,5, а во втором стакане, где ОВП остался отрицательным, рН = 3,54.



а)



б)

Рис. 16. Зависимость от времени ОВП испытываемых жидкостей: а) 0,1% раствор крахмала, б) газированная вода. Точки - регулярные измерения по 5 - 6 часов в день; треугольники - кратковременные измерения до установления равновесия (10 - 15 минут в день). Каждая точка - минимальные показания милливольтметра во время сеанса наблюдений.

*Пиво.* Измерения ОВП проводили в одном стакане. После сеанса измерений, продолжавшегося 6 - 8 часов, электроды из стакана убирали. Результаты измерений представлены на рис. 17. В этом эксперименте характерной особенностью является то, что во время измерений значения потенциала уменьшались, однако на следующий день начальное значение потенциала было намного меньше того, на котором измерения были прерваны в прошлый день.

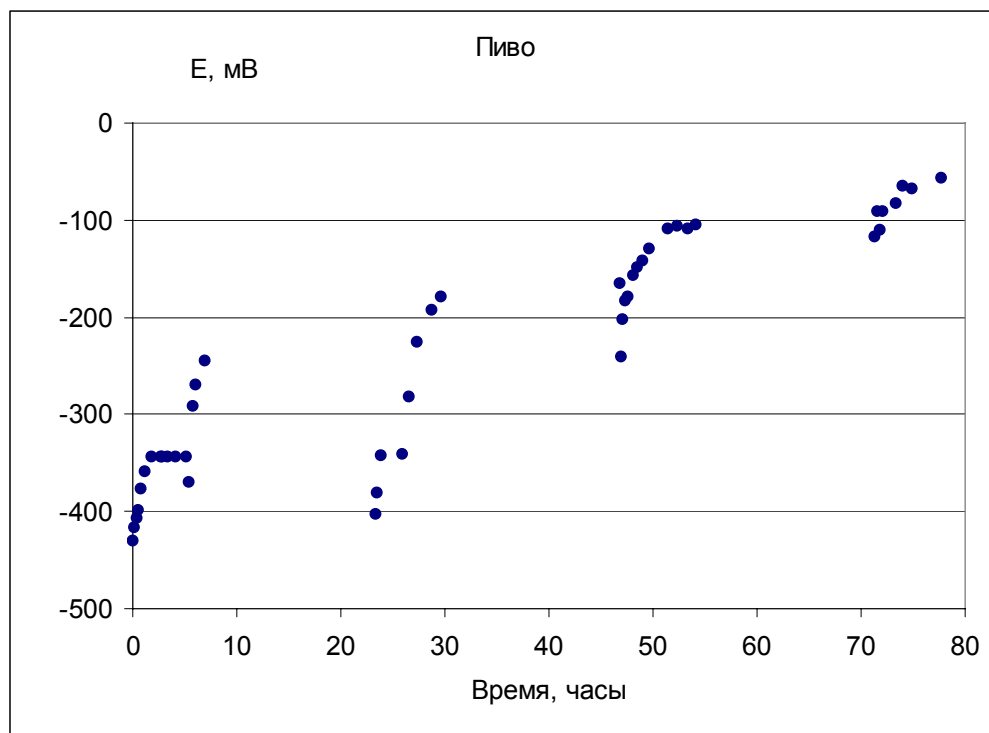


Рис. 17. Пиво. Приводятся значения потенциала, непосредственно отсчитываемые в данный момент времени.

#### Обсуждение.

##### *Кинетика отсчётов в измерительной цепи ОВП.*

При введении электродов в испытываемый раствор на платиновом электроде начинает устанавливаться равновесие, определяемое составом раствора. На равновесие влияют любые загрязнения электрода, поэтому важно, чтобы он был чистым. Сначала показания милливольтметра уменьшаются, достигают минимума, затем начинают увеличиваться. Начальный спадающий участок кривой обусловлен осаждением веществ, растворённых в воде, на платину и установлением равновесия. Возрастающий участок после достижения минимума может быть связан с утечкой восстановителя (водорода), загрязнением электрода, каталитическим разложением молекулярного водорода на платине, диффузией в раствор окислителя (кислорода). Каталитическое разложение молекулярного водорода должно сопровождаться образованием ионов  $H^+$  и уменьшением pH.

Протекание процесса каталитического разложения водорода подтверждается данными рисунка 16, где, при длительном нахождении

платинового электрода в растворе, потенциал увеличивался заметно быстрее. К тому же наблюдалось уменьшение pH в этом стакане по сравнению со стаканом той же жидкости, где электрод находился кратковременно.

Тот факт, что для пива на следующий день после измерений потенциал оказывался много меньше того, при котором измерения были прерваны вчера (рис. 17), можно объяснить загрязнением электрода. Пиво имеет сложный состав, и каждое вещество, входящее в его состав, может оседать на электроде и устанавливать равновесие, давая вклад в потенциал. Делались контрольные эксперименты. По окончании сеанса измерений в пиве платиновый электрод промывали в соляной кислоте 10 минут. Затем ополоснутый дистиллированной водой электрод вводили обратно в раствор. Всякий раз потенциал оказывался заметно ниже того значения, при котором измерения были прерваны.

*Причины медленного увеличения ОВП в открытом стакане.* При насыщении воды водородом ОВП уменьшается на 400 мВ за 2 минуты. Так как это связано с растворением водорода в воде, то обратный процесс, т.е. увеличение ОВП на сотни милливольт при заливании воды в открытый стакан, должен произойти за то же время. Водород - очень подвижный газ, и он должен быстро диффундировать из раствора. Однако минимальное время увеличения ОВП на 400 мВ, зафиксированное для водки и чистой отфильтрованной воды, составляет 5 часов (см. рис. 15). Для других жидкостей это время существенно больше. Например, в неочищенной водопроводной воде это время порядка 40 часов.

Медленное увеличение ОВП в открытом стакане может быть связано с накоплением водорода выше предела растворимости в воде в виде пузырьков, которые показаны на рис. 14. Пузырьки образуются при взбалтывании и перемешивании жидкости в бутылки, которое неизбежно происходит после заправки бутылки водородом и её перемещении. Пузырьки газа прилипают к поверхности микроскопических частичек взвеси, находящихся в воде. Эти пузырьки, постепенно уменьшаясь, поддерживают концентрацию водорода в воде, несмотря на утечку водорода через открытую поверхность. Пузырьки могут прилипнуть к большим кластерам воды. В воде, очищенной от частичек взвеси, время увеличения потенциала на 400 мВ намного меньше, чем в воде сложного состава. В очищенной воде время увеличения ОВП на 400 мВ составляет 5 часов, в то время как в водопроводной воде - порядка 40 часов. Аналогичная ситуация имеет место, когда пузырьки водорода образуются на поверхности стакана. Здесь отрицательные значения ОВП сохраняются до тех пор, пока на стенке стакана есть пузырьки. Когда вода очень чистая, пузырьки водорода выделяются быстро (см. рис. 12), и ОВП возрастает быстрее.

### **Возможности практического применения полученных результатов.**

Полученные результаты были использованы для создания технологии производства воды с отрицательным ОВП, патенты РФ [13, 14].

В одном случае вода в большом баке продувается водородом достаточно длительное время, после чего разливается в бутылки.

В другом случае водород всасывается в поток воды эжектором, водородо-газовая смесь выбрасывается в промежуточную ёмкость, где избыток водорода отделяется от воды и засасывается обратно в эжектор для смешивания с новыми порциями воды. Из промежуточной ёмкости вода поступает на разлив. Унос водорода, растворённого в воде, компенсируется введением в промежуточную ёмкость свежего водорода. При производительности разливочной линии 500 л/ч скорость подачи водорода составляет примерно 10 л/ч.

Для длительного хранения вода разливается в стеклянные бутылки объёмом 0,5 л, закрывающиеся металлической пробкой с пластиковой прокладкой. Бутылки хранятся на боку либо вверх дном. Гарантийный срок хранения - 6 месяцев. Насыщенную водородом воду можно разливать в бутылки 19 л. В такой бутылки, установленной на офисном кулере, вода сохраняет отрицательный потенциал в течение недели.

Если прокладка под пробку высококачественная, и закупорка производится плотно, то стеклянная бутылка может храниться в любом положении до года.

В промышленных экспериментах использовался водород из баллона. С использованием этого газа повторялись некоторые точки, полученные с электролизным водородом. Во всех случаях достигались одинаковые значения ОВП.

Напитки, насыщенные водородом (пиво, фруктовая вода, газированная вода, сок) сохраняют отрицательное значение ОВП значительно дольше, чем чистая вода. Даже в открытом состоянии напитки сохраняют ОВП несколько дней и не портятся, их вкус не ухудшается. Поэтому водород можно использовать как экологически чистый и абсолютно безвредный консервант в пищевой промышленности.



## Выводы.

1. При введении в воду молекулярного водорода в воде устанавливается отрицательный окислительно-восстановительный потенциал, величина которого может достигать - (500 ÷ 700) мВ. Величина рН раствора при этом не меняется. Электропроводность воды также не меняется. Время установления потенциала при введении водорода – не менее суток. В случае электролиза ОВП католита может быть существенно меньше из-за увеличения рН раствора. Эта разница может достигать 400 мВ для исходно нейтральной воды.
2. Наличие в растворе солей влияет на ОВП в том случае, если эта соль сама участвует в окислительно-восстановительных реакциях. Нейтральная соль на ОВП практически не влияет.
3. Кислород, растворённый в воде, препятствует установлению отрицательного ОВП. Кислород расходуется в реакции с водородом, эта реакция может инициироваться космическим излучением. Минимальное значение ОВП достигается после полного расходования кислорода. Расходование водорода на реакцию с кислородом снижает парциальное давление водорода в пузырьке газа над поверхностью воды в сосуде, что влияет на минимально достижимое значение ОВП в данной пробе.
4. Наблюдаемое значение ОВП не связано только с электродными процессами, а подтверждается протеканием восстановительных реакций в растворе. Водород расходуется на восстановление веществ, поэтому его содержание в пробе должно быть больше стехиометрически необходимого, для того, чтобы изменение ОВП при введении водорода было заметным.
5. В эксперименте проявлялся в первую очередь химический механизм установления ОВП. Эффект дальнего действия, который может быть связан со сверхкогерентным излучением, также наблюдался, однако его роль в конкретных условиях была существенно меньше.
6. Результаты экспериментов использованы для создания технологии производства воды с отрицательным ОВП.
7. Разница в эффектах, создаваемых водородом из электролизёра и водородом из баллона не обнаружена.
8. Кинетика увеличения ОВП воды, насыщенной водородом и вылитой в открытый стакан, определяется наличием в воде пузырьков газа. Пузырьки могут прилипать к частичкам взвеси, к стенке стакана, и, вероятно, к большим кластерам воды. Когда пузырьки исчезают, ОВП возрастает до положительных значений. Аналогичная ситуация может иметь место при насыщении воды кислородом. Если в жидкости после обработки остаются пузырьки кислорода, то его концентрация в воде может заметно превышать концентрацию при данной температуре, достижимую на воздухе.

## Список литературы.

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. Пискарев И.М., Ушканов В.А., Лихачев П.П., Мысливец Т.С.//Электронный журнал "Исследовано в России", 023, С. 230 - 239, 2007. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/023.pdf>
7. Аристова Н.А., Пискарев И.М. Активация молекулярного водорода, растворенного в воде. // "Вода: химия и экология" №1 (2009), с.27-32.
8. 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. Сайт <http://depni.sinp.msu.ru/~piskarev>
9. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: "Наука". 1974. С. 420.
10. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиоллиз газов и жидкостей. М.: "Наука". 1986 г. С. 439.
11. Маленков Г.Г. //Журнал структурной химии. 2006. Т. 47. С. S5-S35.
12. <http://www.h4o.co.jp/e/story/index.php>
13. Пискарев И.М., Туголуков С.Н., Милявский М.А., Волков Л.С. Патент на полезную модель № 71331. Устройство для получения жидкой среды с отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом путём насыщения её водородом. Зарегистрирован 10 марта 2008 г.
14. Пискарев И.М., Туголуков С.Н., Милявский М.А., Волков Л.С. Патент на полезную модель № 71332. Устройство для получения жидкой среды с отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом путём насыщения её водородом. Зарегистрирован 10 марта 2008 г.