

ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ ім. А.В. ДУМАНСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

РОМАНЮКІНА ІРИНА ЮРІЇВНА

УДК 544.77.022.82:544.77.535+577.356

ДИСЕРТАЦІЯ

ВПЛИВ ВМІСТУ ДЕЙТЕРІЮ НА ВЛАСТИВОСТІ ВОДИ

02.00.11 – колоїдна хімія

хімічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ І.Ю. Романюкіна

Науковий керівник Гончарук Владислав Володимирович, доктор хімічних
наук, академік НАН України

Київ – 2018

АНОТАЦІЯ

Романюкіна І.Ю. Вплив вмісту дейтерію на властивості води. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.11 "Колоїдна хімія". – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, 2018.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню взаємозв'язку кількості дейтерію у воді різного ізотопного складу з її властивостями, процесами структурування (асоціації) та параметрами її мембранного розділення. Проведено експериментальне визначення фізико-хімічних показників та структурних особливостей зразків води з різним вмістом дейтерію, а також його впливу на мембранний транспорт при баромембранному фільтруванні та в процесі прямого осмосу, а також запропоновано використання обробки вакуумним ультрафіолетовим (ВУФ) випромінюванням у якості методу дослідження процесів асоціації води різного ізотопного складу.

У роботі представлено аналітичний огляд теоретичних робіт та експериментальних досліджень властивостей, ізотопних та структурних особливостей води. Аналіз літературних джерел свідчить, що однією з найважливіших проблем сучасної науки є вивчення води у контексті «структура системи – властивості». Приведено дані, які свідчать про те, що вода є системою, здатною до самоорганізації. Наведено відомості про основні фактори, які можуть впливати на властивості та структуру води. Розглянуто існуючі методи, які використовуються для вивчення структурних особливостей води, проаналізовано їх переваги та недоліки. Показана важливість врахування ізотопного складу води при вивченні її фізико-хімічних, біологічних властивостей, а також структурних особливостей.

У дисертації представлено експериментальний матеріал, який розширює уявлення про воду як складну гетерогенну колоїдну систему, здатну до самоорганізації.

Отримано дані густини, кінематичної в'язкості та поверхневого натягу води з різним вмістом дейтерію при температурах 4 та 20 °С у широкому концентраційному діапазоні. Залежність цих властивостей від концентрації дейтерію нелінійна.

Було встановлено, що й криві залежності інших фізико-хімічних властивостей води від вмісту дейтерію мають подібний характер. Так, точки перегинів на концентраційних залежностях рН, питомої електропровідності, окисно-відновного та електрокінетичного потенціалів добре корелюють із точками перегинів для в'язкості, густини та поверхневого натягу.

Існування однакових точок перегинів на концентраційних залежностях зміни різних фізико-хімічних властивостей води в залежності від вмісту дейтерію розглядається в роботі як експериментальне підтвердження процесу самоорганізації води під впливом добавок дейтерію, тобто того, що вода є відкритою системою, здатною до самоорганізації. При цьому концентрацію дейтерію можна розглядати як керуючий параметр, а точки перегинів на концентраційних залежностях – як точки біфуркації. При подоланні деякого критичного значення керуючого параметра система спонтанно переходить у новий упорядкований стан.

Для підтвердження висунутих припущень було оптичними методами, заснованими на реєстрації дифракційної картини – методом динамічного світлорозсіювання (МДС) та малокутового розсіювання світла – досліджено вплив концентрації дейтерію на асоціацію води у різних розмірних діапазонах. Отримано дані розмірних характеристик оптичних неоднорідностей у зразках води, відмінних за концентрацією дейтерію. Перегини на цих структурних залежностях співпадають з точками концентраційних змін усіх інших досліджених властивостей води різного ізотопного складу. Тобто зміна структури води впливає на усі її властивості.

В роботі у рамках пошуку нових експериментальних підходів щодо встановлення існування та вивчення особливостей структурних неоднорідностей води, запропоновано використання обробки ВУФ-

опромінюванням зразків води (фотоліз) з різним вмістом дейтерію для вивчення процесів їх асоціації.

Отримано кінетичні криві утворення H_2O_2 під час опромінення вакуумним ультрафіолетом зразків з різним вмістом дейтерію. Показано, що кінетичні криві утворення пероксиду водню при ВУФ-фотолізі мають різний характер. Кінетичні криві утворення пероксиду водню проходять через точки максимуму. Зменшення концентрації H_2O_2 після досягнення максимальних значень обумовлено, ймовірно, його розкладом внаслідок окисно-відновних реакцій у водній системі під час ВУФ-опромінення.

Встановлено, що наявність електролітів може суттєво впливати на характер кінетичної кривої утворення H_2O_2 в процесі фотолізу води та на розподіл за розмірами оптичних неоднорідностей розчину. Показано, що не тільки природа іонів, але і їх концентрація впливають на вихід H_2O_2 . Представлено дані впливу $0,5 \text{ мг/дм}^3$ гідрокарбонатів натрію та калію на характер кінетичних кривих утворення H_2O_2 .

Отримана залежність утворення H_2O_2 при ВУФ-обробці зразків води від концентрації дейтерію не характеризується плавною поступальною зміною контрольованого параметра. При цьому спостерігаються стрибкоподібні відхилення з вираженими екстремумами при 150 – 200 ppm, 40000 та 90000 ppm. Ці дані підтверджуються характеристиками оптичних неоднорідностей зразків води з різною концентрацією дейтерію, отримані за допомогою методу МДС. Встановлені критичні точки можуть вказувати на перехід системи від одного структурного стану до іншого. Експериментально встановлено розміри оптичних неоднорідностей досліджених зразків води при різних концентраціях дейтерію.

У роботі вивчено вплив температури на ступінь асоціації води з різним вмістом дейтерію. Шляхом поєднання методів ВУФ-опромінення та МДС встановлено, що зростання температури призводить до нелінійного збільшення концентрації H_2O_2 з чітко вираженими критичними точками. Візуально виділено чотири умовних температурних інтервали, які, можливо,

характеризують різний ступінь структурування води: (4 – 10); (15 – 30); (35 – 60) та (> 70) °C. Отримано залежність ефективного гідродинамічного діаметру оптичних неоднорідностей води від температури.

Також встановлено, що кінетика утворення H_2O_2 у процесі ВУФ-опромінення зразків води залежить від способу обробки води. Отримано дані про вплив попередньої обробки на температурну залежність структурних особливостей зразків води (кип'ятіння, пропускання крізь зворотноосмотичну мембрану, використання іонного обміну).

Нелінійний характер отриманих залежностей є однією з ознак, характерних для систем, здатних до самоорганізації, підтверджуючи тим самим припущення про те, що асоціати молекул води можна розглядати як найбільш дрібні й нестабільні системи, що самоорганізуються в природі.

Отже, використання ВУФ-опромінення і МДС наочно демонструють різну ступінь структурування води в досліджених зразках із різним вмістом дейтерію в залежності від температури. Встановлені критичні температурні точки для води з різним вмістом дейтерію $\sim (4, 36, 45$ та $60 - 70)^\circ C$.

Для систем, що здатні до самоорганізації, інші фізико-хімічні властивості повинні також стрибкоподібно залежати від температури, що підтверджується експериментальними температурними залежностями для рН, електропровідності і величини окисно-відновного потенціалу. Критичні точки для даних властивостей знаходяться в тих же температурних інтервалах.

Також в роботі представлено результати вивчення мембранного транспорту зразків води з різним вмістом дейтерію – досліджено іонну проникність мембран при ультрафільтраційній обробці води зі зниженим та природним вмістом дейтерію та вплив мінералізації води зі зниженим вмістом дейтерію на гідродинамічну проникність мембран.

Експериментально встановлено вплив ізотопного складу води на об'ємний потік ультрафільтраційних мембран.

Встановлено, що при фільтруванні води з природним вмістом дейтерію іонна проникність мембран залежить від енергії гідратації (ΔH), молекулярної маси іонів (м.м.) та хімічної природи поверхні мембран. Кардинально змінюється іонна проникність розглянутих двовалентних іонів при фільтруванні збідненої за дейтерієм води. Іонна проникність кобальту і цинку знижується в 1,5 – 2 рази, берилію – в 2 – 4 рази. Практично повністю нівелюється роль хімічної природи поверхні мембран. Можна припустити, що зростання селективності і водопроникності мембран при фільтруванні збідненої за дейтерієм води зумовлено її структурними особливостями (наприклад, значно вищою гідратуючою здатністю). Отримані результати можуть представити практичний інтерес при використанні мембранних процесів для отримання води високої чистоти.

Оцінено вплив іонного радіусу елементів Me^{2+} та їх електрохімічних потенціалів на ступінь затримання Me^{2+} мембраною ПС-20. Показано залежність селективності Me^{2+} від їх іонного радіусу та встановлено взаємозв'язок між іонною селективністю мембрани та електрохімічним потенціалом Me^{2+} .

В роботі представлено результати експериментальних досліджень впливу легкої та важкої води на структуру полімерного каркасу ультрафільтраційних мембран (УПМ-20, УПМ-50, ПС-20, ПС-50) методом диференційної скануючої колориметрії (ДСК). Встановлено, що при контакті мембран з легкою і важкою водою стан води в мембранах змінюється. Ступінь цих змін залежить структури мембран, що досліджувалися, типу полімерів, які використовувались при їх синтезі, часу контакту з водою. Наведені спроби пояснити експериментальні результати участю дейтерію у формуванні структурних неоднорідностей води різних розмірів.

Досліджено вплив мінералізації легкої води на гідродинамічну проникність мембран, а також встановлені та проаналізовані дані по іонній проникності ультрафільтраційних мембран при підвищеній мінералізації водного зразка.

В дисертаційній роботі представлені результати вперше дослідженого осмотичного переносу ізотопологів води крізь полімерну напівпроникну мембрану, яка розділяє зразки води з різним вмістом дейтерію, методом прямого осмосу.

Розглядаючи осмос, як процес, який наближує систему до рівноваги шляхом вирівнювання концентрацій з обох боків мембрани, отримані результати дозволяють дійти висновку, що в умовах осмосу легкої та важкої води рушійною силою є різниця концентрацій дейтерію та кисню-18 по обидва боки мембрани. Також існує внесок і високої гідратуючої здатності збідненої за дейтерієм води.

Ключові слова: ізотопний склад води, дейтерій, властивості води, структура води, оптичні неоднорідності води, фотоліз, мембранний транспорт, прямий осмос.

Список публікацій здобувача:

1. Физико-химические свойства и биологическая активность воды, обедненной по тяжелым изотопам / В.В. Гончарук, В.Б. Лапшин, Т.Н. Бурдейная, Т.В. Плетенева, А.С. Чернопятко, И.Д. Атаманенко, А.С. Ульяновцев, Е.В. Успенская, А.О. Самсоны-Тодоров, В.В. Таранов, Г.М. Николаев, А.А. Кавицкая, И.Ю. Романюкина, Р.В. Приходько, Е.А. Орехова, В.А. Яременко, А.С. Котельчук, А.В. Сыроешкин // Химия и технология воды – 2011. – Т. 33, № 1. – С. 15 – 25.

2. Revealing water's secrets: deuterium depleted water / V.V. Goncharuk, A.A. Kavitskaya, I.Yu. Romaniukina, O.A. Loboda // Chemistry Central Journal – 2013. – Vol. 7, No 103 – P. 1 – 5.

3. Изотопный осмос – осмотический перенос изотопологов воды через полимерную мембрану в процессе прямого осмоса / В.В. Гончарук, Т.В. Бурдейная, И.Ю. Романюкина, М.Д. Скильская, В.Я. Демченко,

А.А. Кавицкая // Химия и технология воды – 2014. – Т. 36, № 3. – С. 189 – 202.

4. Фотолиз вод с разным изотопным составом / В.В. Гончарук, А.О. Самсони-Тодоров, О.В. Зуй, И.Ю. Романюкина, В.А. Яременко // Химия и технология воды – 2014. – Т. 36, № 3. – С. 220 – 228.

5. Влияние температуры на степень структурирования воды различного изотопного состава / В.В. Гончарук, И.Ю. Романюкина, М. Д. Скильская, А.И. Маринин, А.В. Сыроешкин, С.А. Доленко //2017. – Т. 39, № 4. – С. 335 – 344.

6. Влияние концентрации дейтерия на структурные изменения в водных растворах / С.А. Доленко, М.Д. Скильская, А.М. Кравченко, А.И. Маринин, И.Ю. Романюкина, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2017. – Т. 39, №6. – С. 611 – 623.

7. Purification of water from heavy metals by micellar-enhanced ultrafiltration / I.Yu. Romaniukina, I.D. Atamanenko // Abstract book of XII Polish – Ukrainian Symposium “Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications” (24 – 28 August, 2010). – Kielce – Ameliowka, Poland, 2010. P. 124.

8. The influence of deuterium concentration and temperature on the degree of water structuring / S.A. Dolenko, M.D. Skilskaya, I.Yu. Romaniukina, A.I. Marynin, V.V. Goncharuk. // Abstract book of “International research and practice conference nanotechnology and nanomaterials (NANO -2017)” (23 – 26 August 2017). – Chernivtsi, 2017. – P. 571.

9. Збіднена за дейтерієм вода: іонна проникність полімерних мембран у процесі баромембранного фільтрування / В.В. Гончарук, А.О. Кавіцька, М.Д. Скільська, І.Ю. Романюкіна // Тези доповідей Київської Конференції з аналітичної хімії «Сучасні Тенденції» (18 – 21 жовтня, 2017). – Київ, 2017. – С. 45.

SUMMARY

Romaniukina I.Yu. The effect of deuterium concentration on water properties. – Manuscript.

Thesis for of Candidate of Chemical Sciences Degree (Philosophy Doctor) in specialty 02.00.11 "Colloid chemistry". – A.V. Dumanskiy Institute of Colloid and Water Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2018.

The dissertation is devoted to the study of the relationship between the amount of deuterium in water of different isotope composition with its properties, the processes of structuring (association) and parameters of its membrane treatment. Experimental determination of physic-chemical parameters and structural features of water samples with different deuterium content, as well as its influence on membrane transport during baromembrane filtration and the process of direct osmosis have been conducted. The use of treatment with vacuum ultraviolet (VUV) radiation as a method of study of association proceedings water of different isotopic composition has been also proposed.

An analytical review of theoretical works and experimental studies of properties, isotopic and structural features of water are being presented in the thesis. Analysis of literary sources shows that one of the most important problems of modern science is the study of water in the context of "structure of the system – properties". There are data showing, that water is a system which is capable of self-organization. There is information provided the main factors affecting properties and structure of water. The existing methods used for studying structural water features have been considered and their advantages and disadvantages have been analyzed. The importance of consideration of the isotopic composition of water in the study of its physics-chemical, biological properties, as well as structural features is shown.

The dissertation presents an experimental material that expands the conception of water as a complex heterogeneous colloidal system which is capable of self-organization.

Density, kinematic viscosity and surface tension of water with different deuterium content at temperatures 4 and 20 ° C in a wide concentration range were obtained. Dependence of these properties on the concentration of deuterium is nonlinear.

It was determined that curves of dependence of other physical and chemical properties of water on deuterium content have similar character. Thus, the points of extinction on the concentration dependences of pH, specific conductivity, oxidation-reduction and electrokinetic potentials are well correlated with the points of the bends for viscosity, density and surface tension.

The existence of identical points of extremities on the concentration dependences of the change of various physical and chemical properties of water depending on the content of deuterium is considered in the thesis as an experimental confirmation of the process of water self-organization under the influence of deuterium additives, that is, water is an open system capable of self-organization. Herewith the concentration of deuterium can be examined as a control parameter, and points of inflections on concentration dependences can be examined as a point of bifurcation. The system spontaneously goes to a new well-arranged state, when overcoming some critical value of the control parameter.

To confirm the proposed assumptions optical methods based on the registration of a diffraction pattern – the method of dynamic light scattering (DLS) and small-angle scattering of light – the influence of the concentration of deuterium on the water association in different dimensional ranges was investigated. The data of dimensional characteristics of optical inhomogeneity in samples of water differing in concentration of deuterium are obtained. The inflections on these structural dependences coincide with the points of the concentration changes of all other investigated properties of water of different isotopic composition. That is, changing the structure of water affects all its properties.

In the search for new experimental approaches to the establishment and study of the peculiarities of water structural inhomogeneity, the use of processing

with VUV-irradiation of water samples (photolysis) with different deuterium content has been proposed in the thesis for studying the processes of associations.

The kinetic curves of H_2O_2 formation during vacuum irradiation of samples with different deuterium content were obtained. It is shown that the kinetic curves for the formation of hydrogen peroxide in VUV-photolysis are different in nature. The kinetic curves of hydrogen peroxide formation pass through the points of maximum.

A decrease of H_2O_2 concentration after reaching the maximum values is probably due to its decomposition through the redox reactions in the water system during VUV-irradiation.

It has been established that the presence of electrolytes can significantly affects the nature of the kinetic curve of the formation of H_2O_2 in the process of water photolysis and on the size distribution of optical inhomogeneities of the solution. It is shown that not only the nature of ions, but also their concentration affects the yield of H_2O_2 . Data on the influence of sodium chloride and potassium hydrocarbons 0.5 mg/dm^3 on the nature of the kinetic curves of H_2O_2 formation are presented.

The obtained dependence of the formation of H_2O_2 in VUV-treatment of water samples from the concentration of deuterium is not characterized by a smooth progressive change of the controlled parameter. At the same time, abrupt deviations with defined extrema at 150 – 200, 40 000 and 90 000 ppm are being observed. These data are confirmed by the characteristics of the optical heterogeneities of water samples with different concentrations of deuterium, obtained with the help of dynamic light scattering (DLS) method. Established critical points may indicate the transition of the system from one structural state to another. The sizes of optical heterogeneities of investigated samples of water at various concentrations of deuterium have been experimentally determined.

The influence of temperature on the degree of water association with different deuterium content is studied in the thesis. By combining VUV-irradiation and DLS methods, it has been found that the increase of a temperature leads to a

nonlinear rising in the concentration of H_2O_2 with clearly defined critical points. Visually distinguished four conditional temperature intervals may characterize a different degree of structuring of water: (4 – 10); (15 – 30); (35 – 60) and (> 70) °C. The dependence of the effective hydrodynamic diameter of the optical inhomogeneities of water on temperature is obtained.

It is also determined that the kinetics of H_2O_2 formation in the process of VUV-irradiation of water samples depends on the method of water treatment. Data about the effect of pre-treatment on the temperature dependence of structural features of water samples (boiling, passing through the reverse osmosis membrane, use of ion exchange) were obtained.

The nonlinear character of the obtained dependences is one of the features, typical for systems capable of self-organization, confirming the assumption that the associates of the water molecules can be regarded as the smallest and unstable self-organizing systems in nature. Thus, the use of VUV-irradiation and DLS method clearly demonstrate the different degree of water structuring in investigated samples with different deuterium content, depending on temperature. The critical temperature points for water with different deuterium content ~ (4, 36, 45 and 60 – 70) °C are established.

For systems capable of self-organization, other physical and chemical properties should also be temporarily depended on temperature, which are confirmed by experimental temperature dependences for pH, electrical conductivity, and oxidation-reduction potential. Critical points for these properties are at the same temperature intervals.

Also, the results of studying the membrane transport of water samples with different deuterium content are presented. The ion permeability of membranes in ultrafiltration treatment of water with reduced and natural deuterium content and the effect of mineralization of water with reduced deuterium content on the hydrodynamic permeability of membranes were investigated.

The influence of the isotopic composition of water on the volume flow of ultrafiltration membranes has been experimentally determined.

It was established that while filtration water with natural deuterium content, the ion permeability of the membranes depends on the hydration energy (ΔH), the molecular mass of the ions (m.m.) and the chemical nature of the membrane surface. The ion permeability of the considered divalent ions in the filtration of depleted water is changed radically. Ion permeability of cobalt and zinc is reduced by 1.5 – 2 times, beryllium – in 2 – 4 times. The role of the chemical nature of the membrane surface is practically completely leveled. It can be assumed that the growth of the selectivity and permeability of the membranes during the filtration of depleted water is due to its structural features (for example, much higher hydration ability). The obtained results can present practical interest when using membrane processes for high purity water.

The influence of the ion radius of the Me^{2+} elements and their electrochemical potentials on the degree of detention of the Me^{2+} membrane PS-20 is evaluated. The dependence of the selectivity of Me^{2+} on their ionic radius is shown and the relationship between the ionic selectivity of the membrane and the electrochemical potential of Me^{2+} is established.

The thesis presents the results of experimental studies of the influence of light and heavy water on the structure of the polymer frame of ultrafiltration membranes (UPM-20, UPM-50, PS-20, PS-50) by differential scanning calorimetry (DSC). It is established that upon the contact of membranes with light and heavy water, the state of water in the membranes can be changed. The level of these changes depends on the structure of the investigated membranes, type of polymers used in their synthesis, the time of contact with water. The attempts are made to explain the experimental results of the participation of deuterium in the formation of structural inhomogeneities of water of various sizes.

The influence of light water mineralization on hydrodynamic permeability of membranes has been investigated, and data on ion permeability of ultrafiltration membranes with increased mineralization of a water sample have been established and analyzed.

The results of the first studied osmotic transfer of isotopologues of water through a polymeric semipermeable membrane, which divides samples of water with different deuterium content, by the method of direct osmosis are presented in the dissertation.

Considering osmosis as a process that brings the system to the balance by aligning the concentrations on both sides of the membrane, the obtained results let make a conclusion, that in the conditions of light and heavy water osmotic, the driving force is the difference in the concentrations of deuterium and oxygen-18 on both sides of the membrane. There is also an input of high hydration capacity of depleted in deuterium water.

Key words: isotope composition of water, deuterium, water properties, water structure, photolysis, optical heterogeneities of water, membrane transport, direct osmosis.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	18
ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1	
ВОДА ЯК СКЛАДНА САМООРГАНІЗОВАНА СИСТЕМА: II	
ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРА.....	26
1.1. Вода – нерівноважна гетерогенна колоїдна система.....	26
1.2. Аномальні властивості води – наслідок унікальності водневого зв'язку або прояв системи, здатної до самоорганізації.....	28
1.2.1. Природа водневого зв'язку у рідинах та кристалах.....	30
1.2.2. Вплив поверхні на властивості та структуру води.....	36
1.2.3. Вплив розчинених газів на структуру води.....	38
1.2.4. Вплив температури на самоорганізацію та властивості водних розчинів.....	40
1.3. Ізотопний склад як один із основних показників якості води.....	42
1.4. Методи вивчення структурних особливостей рідкої води.....	47
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1.....	50
РОЗДІЛ 2	
ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	52
2.1. Матеріали та реагенти, використані в роботі.....	52
2.1.1. Об'єкти дослідження.....	52
2.1.2 Мембрани.....	54
2.2 Методи досліджень.....	55
2.2.1. Проведення ультрафіолетової обробки зразків води.....	55
2.2.2. Визначення концентрації пероксиду водню.....	57
2.2.3. Оптичні методи дослідження зразків води.....	58
2.2.3.1. Метод динамічного світлорозсіювання.....	58

	16
2.2.3.2. Метод малокутового розсіювання світла.....	59
2.2.4. Визначення кінематичної в'язкості зразків води.....	61
2.2.5. Визначення поверхневого натягу краплинним методом.....	63
2.2.6. Визначення густини пікнометричним методом.....	65
2.2.7. Експеримент з ультрафільтрації зразків води з різним вмістом дейтерію.....	67
2.2.8. Експеримент з прямого осмосу ізотопологів води.....	68
2.2.9. Аналіз ізотопного складу зразків води.....	71
2.2.10. Хімічний аналіз зразків води.....	71
2.2.11. Метод диференційної скануючої калориметрії	72
2.2.12. Оцінка достовірності результатів експерименту	73
РОЗДІЛ 3	
ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОЗВ'ЯЗКУ МІЖ ІЗОТОПНИМ СКЛАДОМ, ФІЗИКО-ХІМІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ТА ЗДАТНІСТЮ ВОДИ ДО АСОЦІАЦІЇ.....	74
3.1. Вплив концентрації дейтерію на фізико-хімічні властивості води.....	75
3.2. Дослідження впливу дейтерію на процеси асоціації води оптичними методами.....	82
3.3. Дослідження можливості використання вакуумного ультрафіолетового опромінення для вивчення процесів асоціації води різного ізотопного складу.....	88
3.4. Вплив температури на ступінь асоціації води з різним вмістом дейтерію.....	96
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.....	105
РОЗДІЛ 4	
ІОННА ПРОНИКНІСТЬ МЕМБРАН ПРИ УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЙНІЙ ОБРОБЦІ ВОДИ З РІЗНИМ ВМІСТОМ ДЕЙТЕРІЮ.....	106
4.1. Вплив ізотопного складу води на об'ємний потік ультрафільтраційних	

мембран.....	106
4.2. Визначення впливу легкої та важкої води на структуру полімерного каркасу ультрафільтраційних мембран	114
4.3. Вплив мінералізації легкої води на гідродинамічну проникність мембран та іонна проникність ультрафільтраційних мембран при підвищеній мінералізації вод.....	119
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4.....	126
РОЗДІЛ 5	
ОСМОТИЧНИЙ ПЕРЕНІС ІЗОТОПОЛОГІВ ВОДИ ЧЕРЕЗ ПОЛІМЕРНУ НАПІВПРОНИКНУ МЕМБРАНУ	127
5.1. Вплив розміщення мембрани (активний шар та підкладка) на процес прямого осмосу зразків легкої та важкої води	128
5.2. Процес прямого осмосу крізь полімерну напівпроникну мембрану, яка розділяє зразки води з різним вмістом дейтерію.....	132
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5.....	140
ВИСНОВКИ.....	141
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	143
ДОДАТОК	
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	168

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

D/H –	концентрація дейтерію у воді, яка визначається як кількість важких молекул води до 10^6 звичайних молекул води, ppm;
D –	дейтерій (стабільний ізотоп водню – ^2H – з атомною масою, що дорівнює 2;)
ppm –	мільйонна частка (млн^{-1}), одиниця вимірювання концентрації та інших відносних величин, яка дорівнює $1 \cdot 10^{-6}$ від базового показника;
МДС –	метод динамічного світлорозсіювання;
ВУФ –	вакуумний ультрафіолет;
ΔH –	енергія гідратації, кДж/моль іонів;
м.м. –	молекулярна маса;
Me^{2+} –	загальне позначення іонів металів із ступенем окиснення 2+;
ДСК –	диференційна скануюча калориметрія;
$\Delta E_{\text{H...O}}$ –	середня енергія водневих зв'язків;
ГГК –	гігантський гетерофазний кластер;
ДРС –	метод динамічного розсіювання світла;
МАГАТЕ –	міжнародне агентство з атомної енергетики;
SMOW –	міжнародний стандарт, який визначає ізотопний склад глибинної води Світового океану;
SLAP –	міжнародний стандарт, який визначає ізотопний склад природної води з Антарктики;
δ –	ізотопний зсув, ‰;
‰ –	промиле (одна тисячна частина будь-якої величини);
T –	температура, °C;
ОЗТ –	органічно зв'язаний тритій;
ІЧ –	інфрачервона (спектроскопія);
ЯМР –	ядерний магнітний резонанс;
НМММВ	номінальна молекулярно-масова межа відсікання, кДа;

УФ –	ультрафільтрація;
ppb –	мільярдна частка (млрд^{-1}), одиниця вимірювання концентрації та інших відносних величин;
ДРБ-20 –	лампа дугова ртутно-бактерицидна;
λ –	довжина хвилі, нм;
l –	товщина оптичного шару, мм;
$I(\beta)$ –	індикатриса розсіювання електромагнітної хвилі, яка пройшла крізь досліджуваний зразок.

ВСТУП

Актуальність теми. Вода є одним з найбільш розповсюджених дисперсійних середовищ у колоїдних системах і визначальним чином впливає на перебіг численних колоїдних, фізико-хімічних, біологічних і технологічних процесів. Хоча вода здається елементарною та здавна відомою речовиною, за останні десятиліття науковий інтерес до неї стрімко зростає. Багато питань щодо властивостей, структури та функцій води на нашій планеті є відкритими.

З іншого боку, вода – це система, що складається як з окремих молекул, так і з їх кластерів $(\text{H}_2\text{O})_n$, які знаходяться в стані динамічної рівноваги. Можна стверджувати, що вода містить, принаймні, два типи структур і є сумішшю молекулярних неоднорідностей різних типів з відмінною густиною у межах 1 – 1000 нм. Таким чином, рідка вода є складною гетерогенною колоїдною системою. При цьому різні фази, що входять до складу «звичайної» води, знаходяться в стані динамічної рівноваги та завдяки хімічній однорідності легко переходять з однієї в іншу.

Важливим показником якості води є її ізотопний склад. Природна вода на 99,7 % складається з H_2O , молекули якої утворені природними атомами ^1H і ^{16}O . Решта (0,3 %) представлені ізотопними різновидами молекул води (ізотопологами). У складі природної води важкі ізотопи водню (дейтерій, D) та кисню (^{17}O та ^{18}O) утворюють дев'ять ізотопологів: HD^{16}O , HD^{17}O , HD^{18}O , D_2^{16}O , D_2^{17}O , D_2^{18}O , H_2^{16}O , H_2^{17}O , H_2^{18}O .

Отже, властивості води залежать від її структурної та ізотопної неоднорідності. Шляхом експериментальних досліджень та різноманітних методів моделювання запропоновано велику кількість моделей структури води, хоча жодна з них не може пояснити усі різноманітні й аномальні властивості води, а також не враховує її ізотопний склад, тобто не у змозі в повній мірі розкрити її складність. Отже об'ємна вода – H_2O – суміш багатьох фрагментів, у тому числі ізотопів водню, які впливають на те, що вода

виявляє нетипові фізико-хімічні властивості. Як наслідок, відмінними можуть бути властивості води різного ізотопного складу, впливаючи як на біологічні об'єкти, так і на параметри процесів обробки води. Але у більшості досліджень часто-густо нехтують наявністю у воді важких ізотопів водню та вважають, що вона складається виключно з H_2O .

Дані літератури про важкий ізотоп водню – дейтерій – свідчать про його вплив на фізико-хімічні властивості води та на процеси життєдіяльності організмів. Однак аналіз літератури доводить, що вивчення властивостей води різного ізотопного складу знаходиться лише на своєму початку. Щодо спроб вивчення води, яка містить меншу кількість дейтерію, ніж природна вода, то такі дані відсутні. Тому представлена робота є актуальною, своєчасною та спрямована на виявлення взаємозв'язків кількості дейтерію у воді з її властивостями, структурою та параметрами процесів обробки.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в рамках наукових досліджень Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за відомчими темами: «Стратегія розвитку досліджень в області хімії, фізики, біології води та фундаментальних основ колоїдної хімії» (2007 – 2011 рр., № держреєстрації 0107U000148, виконавець); «Розвиток нових підходів до оцінки і кондиціонування якості води» (2012 – 2016 рр., № держреєстрації 0112U000040; виконавець); «Створення концепцій управління біологічною активністю та фізико-хімічними властивостями води, у т.ч. її ізотопним складом при очищенні природних вод з урахуванням сучасних вимог до якості питної води» (2012 – 2016 рр., № держреєстрації 0112U000038; виконавець); грант НАН України для молодих вчених «Вплив фізико-хімічних факторів на властивості та структуру води» (2011 – 2012 рр., № держреєстрації 0111U008331, виконавець).

Мета дослідження: встановлення взаємозв'язків між кількістю дейтерію у воді різного ізотопного складу та її властивостями, процесами структурування (асоціації) та умовами мембранного розділення.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні наукові задачі:

- оцінити вплив дейтерію на фізико-хімічні показники води різного ізотопного складу;
- дослідити вплив вмісту дейтерію на структуроутворення води з різним ізотопним складом;
- визначити дію температури та способів попередньої обробки води з різним вмістом дейтерію на процес її асоціації;
- визначити іонну проникність мембран при ультрафільтраційній обробці води з різним вмістом дейтерію;
- дослідити осмотичний перенос «ізотопологів» води крізь полімерну напівпроникну мембрану методом прямого осмосу.

Об'єкт дослідження: процеси структуроутворення (асоціації) та мембранного розділення води з різним вмістом дейтерію.

Предмет дослідження: зразки води, відмінні за ізотопним складом, а саме з різним вмістом дейтерію – збіднена на дейтерій вода, важка вода та їх суміші.

Методи дослідження: мас-спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою, атомно-адсорбційний, титриметричний, фотометричний, опромінення вакуумним ультрафіолетом (ВУФ-опромінення), динамічне світлорозсіювання (МДС), малокутове розсіювання світла, віскозиметричний, сталагмометричний, пікнометричний, кондуктометричний, мембранне ультрафільтраційне розділення, диференційна скануюча калориметрія, прямий осмос, статистичний.

Наукова новизна отриманих результатів. Розширено уявлення про воду як складну гетерогенну колоїдну систему, здатну до самоорганізації.

Уперше встановлено вплив вмісту дейтерію на кількісні зміни фізико-хімічних властивостей води різного ізотопного складу при температурах 4 – 25 °С. Визначені концентраційні залежності фізико-хімічних властивостей води від вмісту дейтерію, що є експериментальним

підтвердженням процесу самоорганізації води під впливом добавок дейтерію та дає змогу передбачати його регулюючу роль у процесі асоціації води.

Уперше експериментально встановлено вплив концентрації дейтерію на структурні зміни води та виявлено нелінійні концентраційні залежності та характерні для самоорганізації критичні точки (при D/H = 200, 40000 і 90000 ppm), що вказують на перехід системи від одного структурного стану до іншого.

Уперше встановлено, що вплив температури на ступінь структурування води різного ізотопного складу має нелінійний характер з чітко вираженими критичними температурами (~ 4, 36, 45 та 60 – 70 °C), які тісно пов'язані із структурними особливостями води, її фізичними властивостями та функціями у біологічних системах.

Уперше експериментально встановлено межі оптичних неоднорідностей досліджених зразків води залежно від вмісту в них дейтерію та температури.

Уперше досліджено мембранний транспорт зразків води з різним вмістом дейтерію та отримано величини іонної проникності полімерних мембран при їх баромембранному фільтруванні, що зумовлено структурними особливостями досліджуваних зразків води.

Уперше досліджено процес прямого осмосу крізь полімерну напівпроникну мембрану, яка розділяє зразки води з різним вмістом дейтерію. Експериментально встановлено, що осмотичний перенос води – ізотопний осмос – визначається різницею концентрацій дейтерію та кисню-18 та пригнічує осмотичний потік, зумовлений різницею концентрацій хімічних компонентів у досліджуваних зразках води.

Практичне значення отриманих результатів. Експериментальні результати, отримані в роботі, можуть бути застосовані при розробці та вдосконаленні приладів по визначенню структурних характеристик води для дослідження процесів її асоціації, а також мають практичний інтерес при використанні мембранних процесів для отримання води із вмістом дейтерію,

відмінним від природного. Ці підходи можуть бути покладені в основу подальшого теоретичного та експериментального вивчення колоїдних систем, розчинів та технологічних процесів за участю води.

Особистий внесок здобувача. Аналіз літератури за темою дослідження, основний обсяг експериментальної роботи, математична обробка та аналіз результатів, написання та оформлення дисертаційної роботи виконано особисто здобувачем. Постановку загального завдання досліджень здійснено спільно з науковим керівником – академіком НАН України, д.х.н., проф. В.В. Гончаруком; трактування й узагальнення експериментальних результатів, обговорення висновків дисертації проведено спільно з к.т.н. А.О. Кавіцькою та к.х.н. М.Д. Скільською.

Постановку окремих задач дослідження та інтерпретацію результатів здійснено спільно з к.х.н. С.О. Доленко. Дослідження зразків водних розчинів методом динамічного світлорозсіювання проводили в лабораторії Національного університету харчових технологій МОН України спільно з к.т.н. А.І. Мариніним. Фотохімічні дослідження виконували на установці, сконструйованій к.х.н. О.О. Самсоні-Тодоровим. Визначення вмісту дейтерію та кисню-18 у зразках води проводили в лабораторії ізотопної геохімії Інституту геохімії навколишнього середовища НАН України к.г.-м.н. Деміховим Ю.М. Експериментальні результати щодо стану води в мембранах отримано та обговорено з д.х.н. І.Д. Атаманенко. Усі співавтори брали участь у підготовці спільних публікацій.

Апробація результатів. Матеріали дисертації доповідалися та обговорювалися на наукових конференціях: молодих вчених ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України «Колоїдно-хімічні аспекти охорони довкілля та контроль якості води» (Київ, Україна, 2010 р.), «Проблема відновлення якості питної води» (Київ, Україна, 2011 р.); «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» (Київ, Україна, 2017 р.); «XII Polish – Ukrainian symposium on theoretical and experimental studies of interface phenomena and their technological applications» (Kielce, Poland, 2010);

«International research and practice conference nanotechnology and nanomaterials NANO – 2017» (Chernivtsi, Ukraine, 2017); «Kyiv conference on analytical chemistry: Modern Trends» (Kyiv, Ukraine, 2017).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 9 робіт, у тому числі 6 статей у наукових фахових виданнях та тези трьох доповідей на конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 169, а основний текст – 139 сторінок друкованого тексту. Робота містить 42 рисунки, 20 таблиць, 1 додаток. До списку використаних джерел включено 250 найменувань, які розміщено на 25 сторінках.

РОЗДІЛ 1. ВОДА ЯК СКЛАДНА САМООРГАНІЗОВАНА СИСТЕМА: ЇЇ ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРА

Одним з найбільш досліджуваних вченими всього світу об'єктом є водень, а також його ізотопи та сполуки (головною з яких, безумовно, є, вода). Це пов'язано, в першу чергу, з винятковою біологічною роллю води, як універсального розчинника, компонента багатьох складних систем і середовищ, у якому протікає більшість фізичних та хімічних процесів [1–4]. Як відзначав академік В.І. Вернадський: «Вода всюдишуша, і немає мінералу чи іншого тіла на Землі, до складу якого вона б не входила і на будову якого не впливала» [5]. Вода є основою життя на Землі, а також важливим фактором формування здоров'я та якості життя людини [6]. Однак експериментальні дані, отримані за останнє десятиліття, змінюють уявлення про природу самої води і про її можливі біологічні властивості [7 – 10].

1.1. Вода – нерівноважна гетерогенна колоїдна система

В даний час у науці існує уявлення, що вода і водні розчини являють собою здатні до самоорганізації нерівноважні наногетерогенні динамічні системи, чутливі до різних слабких впливів [4, 11 – 14]. Це уявлення базується на великій кількості експериментальних [15 – 23], теоретичних [24 – 30] і деяких нових розрахункових даних [31 – 33]. Вода є складною системою, що складається не тільки з молекул води. Наприклад, вміст у ній дисоційованих іонів гідроксонію та гідроксид-іонів коливається в межах 10^{-8} – 10^{-5} М. Сумарні концентрації ізотопів O^{18} , O^{17} і D складають відповідно 0,1 М, 0,02 М і 0,15 М. Крім того, у воді містяться розчинені гази: азот, кисень, вуглекислий газ й інші, а також домішки органічних і неорганічних речовин, в тому числі хімічні компоненти матеріалу ємності, в якій вона зберігається [4, 13].

Через те, що вода – це складна гетерогенна система, то її властивості слід описувати в рамках понять і закономірностей відкритих нерівноважних систем [34 – 39].

Система – сукупність взаємопов'язаних елементів, що утворюють єдиний об'єкт – структурно-функціональну цілісність [40]. Під відкритими системами в нерівноважній термодинаміці розуміють системи, які обмінюються матерією – речовиною та/або енергією – з навколишнім середовищем, тобто мають джерела і витoki матерії. Ці джерела і витoki, як правило, є в багатьох точках системи/середовища [41].

Для складних систем, таких як вода та її розчини, необхідно використовувати неадитивний системний підхід – тип відносин в системі, де ціле не можна пізнати та пояснити на основі тільки знань про його частини, ціле не дорівнює сумі його частин. У цьому полягає відмінність системного підходу від редукціонізму – лінійного проектування властивостей загального на властивості часткового. Механізми лінійних процесів – однонапрямлені, для них спостерігається ефект, однозначно пов'язаний з чинним агентом. Механізми ж нелінійних процесів завжди багатопараметричні, специфічні, діючі параметри об'єднані один з одним складними зв'язками. Саме тому нелінійна система може непередбачуваним чином реагувати на зміну своїх незалежних змінних [38].

Розуміння властивостей і поведінки складної системи можливо тільки при переході від лінійної декартової парадигми до нелінійної синергетичної [42].

Синергетика – міждисциплінарний напрямок наукових досліджень, в рамках якого вивчаються процеси переходу відкритих нелінійних систем між крайніми станами (порядок – безлад, регулярність – хаос) в середовищах різної природи. Синергетика вивчає впорядковану в просторі кооперативну поведінку складних систем з погодженою у часі взаємодією їх елементів [43].

Для відкритих систем властивий процес самоорганізації. Параметрами середовища, що визначають її здатність до самоорганізації, є відкритість,

нелінійність і віддаленість від стану рівноваги [34, 35]. При подоланні деякого критичного значення керуючого параметра (пов'язаного з надходженням енергії/речовини) система спонтанно переходить у новий упорядкований стан, що дозволяє стрибкоподібно збільшити дисипації енергії і експорт ентропії. При збільшенні інтенсивності обміну система проходить через низку наступних критичних переходів, в результаті чого структура ускладнюється аж до виникнення хаосу.

1.2. Аномальні властивості води – наслідок унікальності водневого зв'язку або прояв системи, здатної до самоорганізації

В результаті систематичного вивчення макроскопічних фізико-хімічних властивостей рідин встановлені аномальні прояви води серед інших рідких систем, перелік яких налічує, на думку деяких вчених [2, 44], більше 60 пунктів.

Незважаючи на те, що вода здається елементарною сполукою (всього три атоми в молекулі, рис. 1.1), її унікальні і незвичайні властивості – предмет дослідження багатьох вчених різних галузей науки протягом довгих років. Хоча і досягнуто певних успіхів, багато фактів і спостережень, пов'язані із проявом водою аномальних властивостей, залишаються без достовірного пояснення.

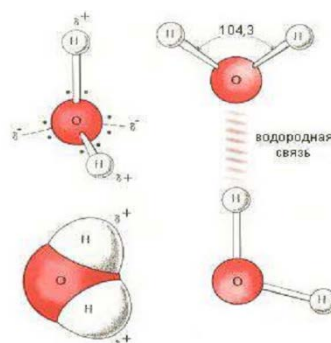


Рисунок 1.1 – Просторова структура молекули H_2O з розподіленням електронної густини у атомів O та H (зліва) та утворення водневого зв'язку між двома молекулами H_2O (праворуч) [9]

Вода є унікальною субстанцією, що кардинально відрізняється від подібних за хімічною будовою речовин [9]. Так, точка кипіння води дуже висока в порівнянні з такою для інших гідридів шостої групи (рис 1.2). Екстраполяція співвідношення між температурами кипіння наведених речовин показує, що слід було б очікувати температуру кипіння води поблизу -75 °С, а замерзання при -95 °С. Вода має дуже високу теплоємність, чим забезпечує відсутність значних коливань температури на планеті Земля та стабільність її клімату. У досить широкому температурному інтервалі теплоємність води (на відміну від більшості інших рідин) зменшується зі зниженням температури, причому її мінімум фіксується біля 40 °С (рис 1.2). Очевидно, мінімальна теплоємність води в сукупності з максимальною її здатністю до стиснення у температурному діапазоні $36...42$ °С є умовою сталості процесів функціонування теплокровних організмів [45, 46].

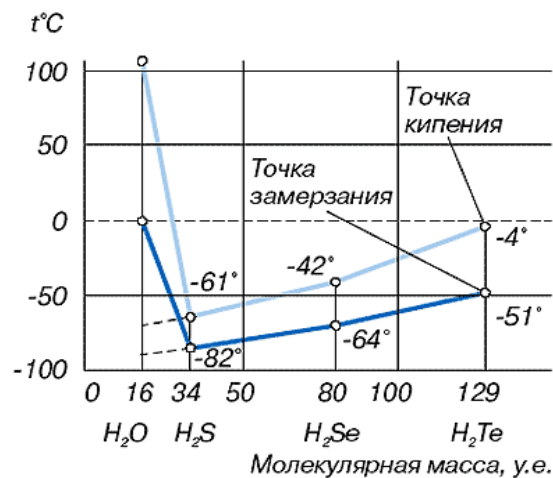


Рисунок 1.2 – Залежність температури фазового переходу гідридів шостої групи від їх молекулярної ваги [9]

Серед аномалій води – дуже висока критична температура, поверхневий натяг, в'язкість, теплота випаровування, а також невелика здатність до стиснення та термічного коефіцієнта розширення. Вода має велику в порівнянні з іншими матеріалами варіабельність стабільних (і

метастабільних) кристалічних і аморфних структур льоду – твердої води. Незвичайним є процес більш швидкого замерзання гарячої води, ніж холодної (ефект Мфемби). Також вода характеризується аномально високою рухливістю протонів та гідроксил-іонів в електричному полі, високою діелектричної проникністю, винятковою здатністю розчиняти будь-які речовини та ін. [3, 47].

Вважається, що зазначені властивості води багато в чому визначаються будовою її молекул. Наявність в молекулі води двох атомів водню і двох неподілених електронних пар атома кисню дозволяє молекулі води брати участь у формуванні кількох водневих зв'язків, максимальне число яких дорівнює чотирьом. Тому воду відносять до сильно асоційованих рідин. Через асоціацію вода, наприклад, має дуже високу питому теплоту пароутворення.

1.2.1. Природа водневого зв'язку у рідинах та кристалах

Різновидом координаційних зв'язків вважають водневі зв'язки. При утворенні водневих зв'язків атоми водню здатні зв'язуватися з атомами кисню, азоту, рідше фтору, хлору, сірки.

Водневий зв'язок має важливе значення в хімії міжмолекулярних взаємодій та обумовлений слабкими електростатичними силами і донорно-акцепторними взаємодіями з перенесенням заряду [48, 49]. Він виникає при взаємодії електроннедефіцитного атома водню однієї молекули води з неподіленою електронною парою атома кисню сусідньої молекули води (рис. 1.1). В результаті електрон атому водню (через його відносно слабкий зв'язок із протоном) легко зміщується до електроннегативного атома кисню. У цьому процесі протон майже оголюється, і за рахунок сил електростатичного притягування створюються умови для зближення атомів $O...O$ або $O...H$. Хоча, значною мірою, ця взаємодія компенсується взаємним відштовхуванням електронів і ядер молекул, результуючий ефект

електростатичних сил і донорно-акцепторних взаємодій для води досягає 5 – 10 ккал на 1 моль речовини. Пояснюється це незначним атомним радіусом водню і відсутністю внутрішніх електронних оболонок, завдяки чому сусідня молекула отримує можливість підійти до атому водню на дуже близьку відстань, не відчуваючи сильного електростатичного відштовхування.

Молекула H_2O має чотири центри утворення водневого зв'язку – два некомпенсованих позитивних заряди у атомів водню і два негативних заряди на атомі кисню. Їх взаємне розташування характеризується від напрямку з центру правильного тетраедра (ядро атома кисню) на його вершини. Це дозволяє молекулі води утворювати в конденсованому стані до чотирьох класичних водневих зв'язків, два з яких донорні, а два – акцепторні зв'язки (з урахуванням біфуркатних зв'язків – 5) [50].

Водневий зв'язок згідно з правилами Бернала-Фаулера [51, 52] характеризується наступними параметрами:

а) атом кисню кожної молекули H_2O пов'язаний з чотирма сусідніми атомами водню: з двома атомами водню ковалентним зв'язком, з двома сусідніми – за допомогою водневих зв'язків (як це має місце у кристалічній структурі льоду [53, 54]);

б) на лінії кисень – кисень може розташовуватися тільки один протон H^+ ;

в) протон, який бере участь в утворенні водневого зв'язку і знаходиться між атомами кисню має два рівноважних положення і може знаходитися як поблизу свого атома кисню на відстані приблизно 1 А, так і поблизу сусіднього атома кисню на відстані 1,7 А, тобто поряд зі звичайним димером $HO-H...OH_2$, стабільною є також й іонна пара $HO...H-OH_2$. Стан «протон біля сусіднього кисню» є характерним для границі розділу фаз, тобто поблизу поверхні вода – тверде тіло або вода – газ;

г) просторовий зв'язок трійки O–H...O, де рисою позначено ковалентний зв'язок, а точками – водневий, не може бути довільним, а має чітку просторову спрямованість.

Відмінною особливістю водневого зв'язку є порівняно низька міцність; вона в 5 – 10 разів слабкіша від хімічного ковалентного зв'язку [55]. За енергією водневий зв'язок займає проміжне положення між хімічними зв'язками і міжмолекулярними Ван-дер-ваальсовими взаємодіями, які утримують молекули в твердій або рідкій фазі. Енергія водневого зв'язку становить 5 – 10 ккал/моль, в той час як енергія ковалентного зв'язку OH у воді – 109 ккал/моль. Величини середньої енергії ($\Delta E_{H...O}$) водневих H...O зв'язків між молекулами H₂O складають $0,1067 \pm 0,0011$ еВ [56]. При зміні температури води середня енергія водневих H...O зв'язків у асоціатах молекул H₂O змінюється. Тому водневі зв'язки в рідкому стані відносно слабкі й нестійкі: вони можуть легко виникати і зникати в результаті теплових флуктуацій.

Водневий зв'язок має властивість кооперативності. Це означає, що утворення одного водневого зв'язку сприяє утворенню наступного водневого зв'язку, який, в свою чергу, сприяє утворенню наступного водневого зв'язку і т.д. Молекули води в рідкому стані за нормальних умов (1 атм, 22 °C) рухливі і здатні здійснювати коливальні рухи, обертання навколо своєї осі, а також хаотичні і спрямовані переміщення, за рахунок чого окремі молекули можуть переміщатися з одного місця в інше в об'ємі води за рахунок кооперативних взаємодій. В результаті цього, у водних розчинах можливий аутопротоліз, тобто відрив протона H⁺ від однієї молекули води з подальшим переміщенням і приєднанням H⁺ до сусідньої молекули H₂O з утворенням іонів гідроксонію складу: H₃O⁺, H₅O₂⁺, H₇O₃⁺, H₉O₄⁺ та ін. Це призводить до того, що вода повинна розглядатися, як асоційована рідина із сукупністю молекул H₂O, з'єднаних водневими зв'язками і слабкими міжмолекулярними Ван-дер-ваальсовими силами [9, 52].

Максимальний ступінь асоціації води досягається в льоді, який також проявляє ряд нетипових властивостей [53, 57 – 59]. На рис. 1.3 наведена фазова діаграма льоду в широкому діапазоні тиску та температури. У даний час відомі три аморфних і 15 кристалічних модифікацій льоду. Проте, останні дослідження доводять, що це далеко не вичерпні дані. Менше року тому автори [60] спрогнозували нову форму льоду за допомогою комп'ютерного моделювання з використанням методів молекулярної динаміки. Водний лід цієї форми має найнижчу густину з усіх відомих науці (рис. 1.3). Її природними аналогами можуть бути клатрати, виявлені на дні океану та у вічній мерзлоті. Ці сполуки утворені включенням молекул «гостя» в порожнини кристалічної решітки «господарів». Вчені показали, що, розміщуючи вихідні з'єднання в замкнутий простір з низькими температурами і тиском, можна домогтися видалення чужорідних молекул.

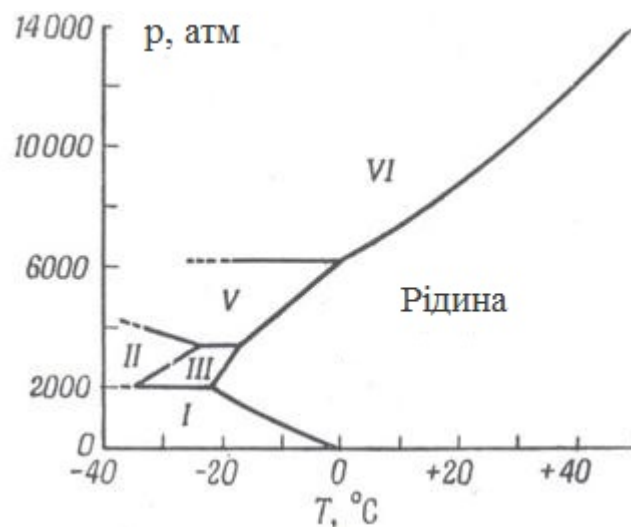


Рисунок 1.3– Фазова діаграма льоду [53]

Дослідження формування льоду на рівній поверхні міді при температурах $-173...-133$ °C показали, що спочатку на поверхні виникають ланцюжки молекул шириною близько 1 нм не гексагональної, а пентагональної структури [61].

Магнітним аналогом звичайного льоду є спіновий лід (spin ice) – речовина, в якій магнітні моменти атомів організовані так само, як організовані протони в звичайному льоді з води. Виникнення терміну пояснюється аналогією між розподілом орієнтацій спінів в магнітних матеріалах і розподілом дипольних моментів водневих зв'язків в звичайному водному льоді [62]. При температурах, близьких до абсолютного нуля, спіни атомів розміщуються так, що частина з них спрямована всередину комірки кристалічної решітки, а частина – назовні. У підсумку в спіновому льоді утворюється квазічастинка, що нагадує магнітний заряд, не прив'язаний до певного фізичного носія. Відомо, що звичайні магніти завжди мають два полюси. Навіть якщо розділити магніт на кілька частин, кожна з цих частин буде мати два різні полюси. Але молекули матеріалу, званого спіновим льодом, мають форму декількох з'єднаних між собою трикутних пірамід, яка не дозволяє їм впорядкуватися таким чином, щоб стати класичним магнітом з двома різними полюсами (рис. 1.4). У більшості випадків молекула спінового льоду являє собою два магніти, обернені всередину однойменними полюсами [63, 64]. Спіновий лід чітко демонструє важливі теоретичні концепції сучасної фізики конденсованого стану (наприклад, фрустрації, магнітні монополі, топологічний порядок та ін.). Ці результати ґрунтуються на багаторічних дослідженнях звичайного льоду, а також на аналогії між звичайними і спіновими льодами [65, 66].

Отже, одні аномальні властивості води можна пояснити, виходячи з уявлень про неї як про просту рідину, в якій міжмолекулярні взаємодії ізотропні, тобто є лише функціями відстані між молекулами. Інші ж – розглядаючи воду як складну систему, яка існує завдяки здатності молекул води брати участь в утворенні міжмолекулярних водневих зв'язків (тобто досліджуючи структуру рідкої води). Адже особливості хімічної будови молекули води і слабкі зв'язки, обумовлені електростатичними силами і донорно-акцепторними взаємодіями між сусідніми атомами водню і кисню в молекулах води, створюють сприятливі можливості для утворення

спрямованих водневих зв'язків (O–H...O) з сусідніми молекулами H₂O, що зв'язують їх в окремі просторові міжмолекулярні асоціати, склад яких виражається загальною формулою (H₂O)_n, де n = 3 – 21 [67]. Відомо, що кластерна модель води в даний час пояснює багато її аномальних властивостей [2 – 4, 9 – 11, 54, 68 – 70].

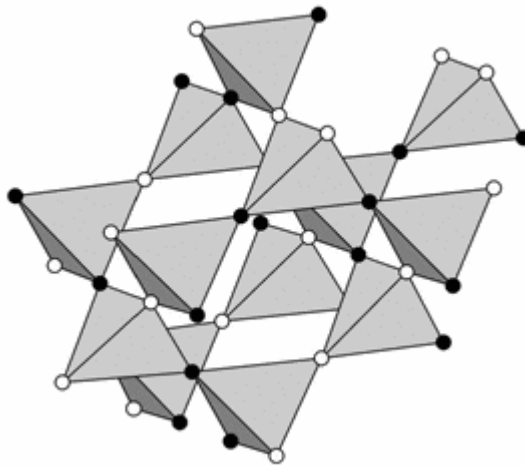


Рисунок 1.4 – Решітка матеріалу spin ice, утворена зв'язаними правильними тетраедрами, у вершинах яких знаходяться магнітні іони. Магнітні моменти, спрямовані до центрів/від центрів тетраедрів, позначені темними/світлими кружечками [62]

Вперше теорія про те, що будова води обумовлює її аномальні властивості, була розвинена в роботах Бернала і Фаулера [51], які звернули увагу на тетраедричний характер координації молекул в рідкій воді. З їх іменами пов'язаний початок систематичного вивчення структурних властивостей води. І, хоча на сьогоднішній день запропоновано безліч теорій і моделей води, композитний зміст ідей Бернала і Фаулера присутній майже у всіх структурних моделях, які умовно можна розділити на два класи [71]: дискретні та безперервні моделі.

1.2.2. Вплив поверхні на властивості та структуру води

Як вже зазначалося раніше, вода відрізняється від інших полярних рідин наявністю спрямованих водневих зв'язків, відповідальних за багато аномалій її фізико-хімічних властивостей. Ці властивості води в повній мірі проявляються в її поведінці на границі розділу з твердими тілами, іншими рідинами або газовою фазою. Властивості води на границі розділу та в об'ємі рідини істотно відрізняються, оскільки змінюється будова сітки водневих зв'язків поблизу поверхні, що яскраво проявляється у відмінностях температурних залежностей всіх фізичних характеристик об'ємної і граничної води. Вода на границі розділу фаз може бути сильно– і слабозв'язаною, сильно– і слабоасоційованою, а також мати властивості, близькі до властивостей об'ємної води. Це залежить як від характеристик поверхні, так і від самої води, ступеня її кластеризації, властивостей і концентрації розчинених сполук [72].

Розглянемо особливості стану води на границі газ – рідина. Водневі взаємодії на поверхні газ – рідина сильніші, ніж в об'ємній воді [73]. Частина водневих зв'язків зникає, створюється більш реакційне середовище і збільшується здатність молекул до льодоутворення в порівнянні з об'ємною водою [74 – 76]. Зростання сили водневих поверхневих зв'язків води впливає на коливальний час життя молекул [77]. Для одних молекул дифузія на поверхні зростає, а для інших зменшується –цей процес залежить від числа водневих зв'язків і розміру кластерів води [78, 79]. Відстань $O \cdots O$ між поверхневими молекулами води (в межах 2 – 3 нм від поверхні) збільшується на 5,9% при 25 °С.

Структурування приповерхневої води менше залежить від температури в порівнянні з об'ємною. Останні дослідження методом коливальної спектроскопії показали, що поверхня вода – повітря практично гомогенна [80, 81]. З робіт [82, 83] випливає, що приблизно чверть приповерхневих молекул води з вільними ОН–групами знаходяться поза загальним об'ємом.

Густина, діелектрична стала та дипольний момент води на міжфазній границі вода – повітря відрізняється від значень для об'ємної води та поширюється на відстань порядку нанометрів [84].

Сольватаційні та іонізаційні властивості води також відмінні на поверхні [85]. Іони (включаючи H^+ і OH^-), а також інші розчинені речовини поведуться інакше, перебуваючи в приповерхневому шарі у порівнянні з об'ємом. Одна з найважливіших властивостей поверхні є її вплив на локальний розподіл іонів. Наприклад, іони OH^- і H_3O^+ можуть перебувати на одній поверхні газ – вода, але не одночасно (за рахунок їх швидкого відновлення із H_2O) [86 – 88]. Оскільки іон OH^- енергетично переважає над H_3O^+ при $\text{pH} < 3$, то посилюється негативний заряд поверхні в порівнянні з об'ємною водою.

Що стосується границі тверде тіло – рідина, то наявність сітки водневих зв'язків у воді призводить до того, що зміна у взаємному розташуванні її молекул в граничному шарі, пов'язана певним чином з розташованими активними центрами на поверхні, згасає з віддаленням від неї повільно, поширюючись на значні відстані до 100 Å, а іноді і більше [89]. Активними центрами є поверхневі атоми і групи, здатні до утворення водневого зв'язку з молекулами води, найбільш міцно утримуються, наприклад, поверхнею гідрофільного кварцу. У зв'язку з цим слід зауважити, що структура граничних шарів і, отже, їх властивості істотно залежать від того, як саме розташовані активні центри на поверхні і яке їх число на одиницю площі. Тому навіть для однієї і тієї ж, здавалося б, поверхні плавленого кварцу, скла і слюди, структура граничних шарів води може бути різною в залежності від числа і способу розміщення поверхневих гідроксилів, адсорбованих іонів і молекул домішок [89, 90].

Необхідно відзначити різну поведінку води на гідрофобних і гідрофільних поверхнях. В роботі [91] показано, що вода і деякі інші полярні рідини здатні утворювати при малому недонасиченні полімолекулярні адсорбційні шари на гідрофільній поверхні скла. Крім того, чим краще очищена поверхня кварцу і чим вища її гідрофільність, тим щільніші і

полімолекулярні плівки води, що знаходилися в рівновазі з недонасиченою парою.

В останні роки в науковій літературі сформувалася концепція, згідно з якою між гідрофобною поверхнею і зміненої під її впливом структурою води існує тонкий пристінний шар зі зниженою густиною, так званий виснажений шар [92]. Такий шар має знижену густину ($\rho = 0,4 \text{ г/см}^3$) і значну кількість молекул води (25 – 30%) з вільними ОН-групами [93, 94].

Крім того, існує приграничний шар товщиною до 35 нм, який характеризується більш упорядкованою сіткою водневих зв'язків в порівнянні з рідкою водою. При цьому молекули води в зміненому приграничному шарі замикаються самі на собі, що сприяє формуванню більш упорядкованої структури [93].

1.2.3. Вплив розчинених газів на структуру води

Порожнини, що містять гази у водних розчинах називають нанобульбашками [94]. Крім теоретичних уявлень про нанобульбашки існують експериментальні докази існування газових включень субмікронного розміру у водних розчинах [94 – 99], а також на гідрофобній поверхні [100 – 102] з суттєвим періодом існування. Нанобульбашки в об'ємній фазі можуть бути виявлені шляхом розсіювання світла, а на поверхні низкою методів, серед яких провідне місце займає атомно-силова мікроскопія [103]. Найчастіше нанобульбашки мають місце на твердій гідрофобній поверхні в розчинах на відкритому повітрі, де вони досить стабільні [104]. Нанобульбашки в об'ємі відштовхуються одна від одні і від негативно зарядженої гідрофільної поверхні, але на відстані, достатній для їх зближення, можуть притягатися до такої поверхні [105].

В [106] методом малокутового розсіювання лазерного випромінювання в бідистильованій воді були виявлені об'єкти мікронних розмірів. Автори, аналізуючи отримані результати індикатриси розсіювання, показали

існування розсіювачів з характерним розміром $R_1 \approx 3,7$ та $R_2 \approx 0,9$ мкм. Змінивши деякі параметри обробки результатів показано, що максимум функції розподілу відповідає розміру включень $R = 1,3$ мкм, які вони назвали мікробульбашками розчиненого газу або бабстонами.

В [68] також методом малокутового розсіювання лазерного випромінювання в різних водах і водних розчинах виявлені утворення мікронних розмірів, які названі гігантськими гетерофазними кластерами (ГГК). Експериментально видаляючи розчинений кисень кип'ятінням або витисненням його з води аргоном автори показали, що вплив газового складу на розподіл кластерів води за розмірами не суттєвий. Розмірні спектри ГГК води, що мають основні максимуми при 10, 30 і 100 мкм, зазнають деякого перерозподілу: зростала відсоткова частка ГГК води II і III типів за рахунок зменшення частки кластерів I типу. Про це свідчать і такі інтегральні характеристики дисперсності, як питома площа поверхні ГГК води. Для трьох типів досліджуваних водних зразків це значення залишалося постійним і складало $0,06 \text{ м}^{-1}$.

В [20 – 22, 106 – 109] головним чином методом динамічного розсіювання світла (ДРС) встановлено, що у водних розчинах неорганічних і органічних речовин утворюються «гігантські кластери» (супрамолекулярні домени) розміром до (30 – 500 нм) при концентраціях речовини 1×10^{-6} – 6 моль/л. Вивчення кінетики утворень таких доменів і їх стабільності показало, що в залежності від природи розчиненої речовини тимчасова шкала утворення доменів змінюється від декількох хвилин до декількох тижнів, а період збереження їх стабільності знаходиться в інтервалі від 1 до 15 місяців. Переконливо доведено, що супрамолекулярні домени не є «нанобульбашками» газів, присутніх в розчинах. З[109] слідує, що найбільш ймовірний механізм утворення доменів у водних розчинах – утворення водневих зв'язків між молекулами розчиненої речовини і води. Висловлено припущення, що у формуванні в воді надмолекулярних і

супранадмолекулярних комплексів розміром від 3 до 100 мкм вирішальну роль відіграють протони та гідроксил-іони.

Об'єднання надмолекулярних структур (іонних пар з гідратованих протонів і гідроксил-іонів) в супранадмолекулярні комплекси, з яких виникають ланцюжки і просторові фрактали, відбувається в результаті дії сил електромагнітної природи. Мабуть, ізотопні різновиди води, а також орто- і парамодифікації води, можуть відігравати значну роль у виникненні її наногетерогенності.

1.2.4. Вплив температури на самоорганізацію і властивості водних розчинів

У роботах останніх років [21, 22], виконаних комплексом сучасних фізико-хімічних методів, вивчено вплив на водні розчини температури в досить широкому діапазоні 20 – 65 °С. Зокрема, наводяться докази щодо існування у воді динамічного фазового переходу при температурі ≈ 42 °С [110, 111]. При цій температурі відбувається суттєва зміна характеру теплового руху молекул води. Це проявляється в особливостях квазіпружного некогерентного розсіювання теплових нейтронів, характері ізотермічної здатності до стиснення, діаметра кривої ентропія – температура на лінії співіснування пароподібної і рідкої фаз, зсувної в'язкості і інших властивостях. Передбачається, що динамічний фазовий перехід відбувається також у внутрішньоклітинній воді, де він стимулює денатурацію білкових ланцюгів і смерть теплокровних організмів [110 – 112].

З використанням методу ДРС в роботі [112] досліджено залежність гідродинамічного радіуса частинок у водному розчині альбуміну від температури. Виявлено, що радіус збільшується лінійно приблизно до 40 °С. Потім з'являється "плато" в інтервалі ≈ 40 – 45 °С. Далі знову збільшення радіусу з наступним максимумом приблизно при 55 °С (рис. 1.5).

Температурна залежність потенційної енергії зовнішніх електронів у воді має мінімум при температурі 40 °С, аналогічно мінімуму ізотермічної

здатності до стиснення самої води. Мінімум ізотермічної здатності до стиснення та екстремуми інших властивостей води при зміні температури характерні для фазових переходів другого роду [4]. Такий перехід спостерігається зазвичай в результаті стрибкоподібної зміни характеру міжмолекулярної взаємодії (феромагнетизм, сегнетоелектрики, надтекучість, надпровідність, зміна симетрії решітки). Фазові переходи другого роду характеризуються наявністю перепадів, зламів і стрибків на кривих [34, 113]. Те, що температурна залежність потенційної енергії зовнішніх електронів у воді аналогічна температурним залежностям низки фізичних властивостей чистої води, свідчить про те, що зовнішні електрони беруть активну участь у водневому зв'язку молекул води. Вони виконують функцію електронних містків між молекулами води. Один протон між двома парами пов'язаних з киснем різних молекул електронів здійснює міжмолекулярний зв'язок у всіх дефектних структурах – дефектному льоді і воді – і визначає їх температурні залежності [4].

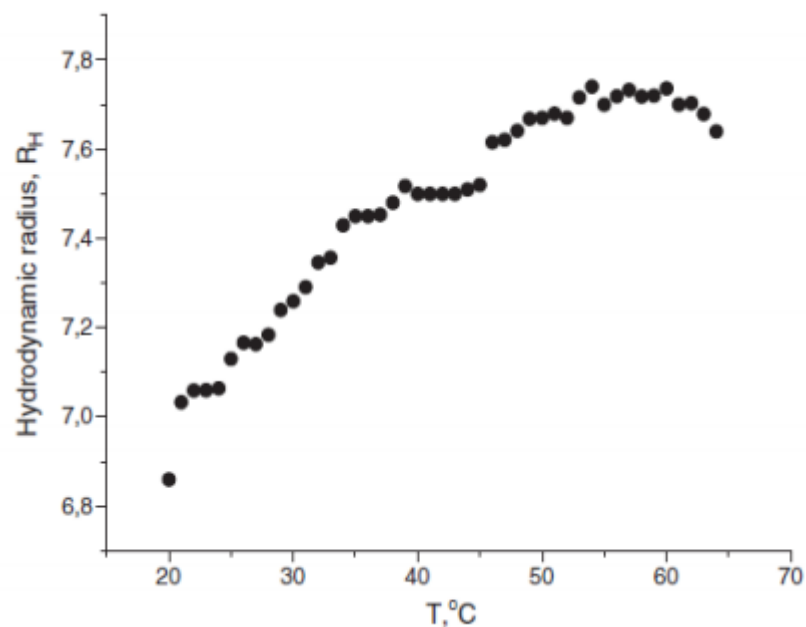


Рисунок 1.5. – Значення гідродинамічного радіусу часток у водному розчині альбуміну в температурному інтервалі 20 –65 °С [112]

В [114] методом спектрального аналізу проаналізовано легку (H_2O) і важку (D_2O) воду при температурах від 4 до 50 °С в області частот від 0,15 до 6,5 ТГц. Показано, що при температурах (при яких спостерігається максимальна густина H_2O і D_2O), виражених особливостей виявлено не було. Однак у діапазоні температур 35 – 40 °С чітко прослідковується, що для H_2O відбувається різка зміна ступеню структурованості води, тоді як для D_2O в зазначеному діапазоні температур виражених перепадів не спостерігається. Отримані авторами дані також свідчать про наявність структурних особливостей води в інтервалі температур 35 – 40 °С, які з фізичної точки зору важко пояснити. У цій же області температур ізобарна теплоємність має мінімум, тоді як для переважної більшості речовин теплоємність монотонно зростає з температурою. Причому цей мінімум спостерігається при температурі близько 35 °С, тобто в безпосередній близькості до зазначеного вище інтервалу температур (35 – 40 °С). В даному випадку важливо додати, що ізобарна теплоємність важкої води в усьому температурному діапазоні рідкої фази при атмосферному тиску мінімуму не має.

Таким чином, вода за своїми властивостями суттєво відрізняється не тільки від інших рідин, але і від своїх ізотопологів.

1.3. Ізотопний склад води як один з основних показників якості води

Важливим показником якості води є її ізотопний склад. Природна вода на 99,7 мол.% складається з H_2^{16}O , молекули якої утворені природними атомами ^1H і ^{16}O . Решта 0,3 мол.% представлені ізотопними різновидами молекул води (ізотопологами). У складі природної води ізотопи водню (D) і кисню (^{17}O та ^{18}O) утворюють дев'ять конфігурацій ізотопологів, шість з яких утворені ізотопологами дейтерію – HD^{16}O , HD^{17}O , HD^{18}O , D_2^{16}O , D_2^{17}O , D_2^{18}O , і три конфігурації, утворені ізотопологами кисню – H_2^{16}O , H_2^{17}O , H_2^{18}O [115 – 117]. Для характеристики ізотопного складу земної води

використовують такі міжнародні стандарти ізотопного складу гідросфери, введені Міжнародним агентством з атомної енергії МАГАТЕ:

- Vienna Standard Mean Ocean Water – SMOW, який визначає ізотопний склад природної води Світового океану;
- Standard Light Antarctic Precipitation – SLAP – ізотопний склад природної води з Антарктики [118].

Співвідношення D/H (ізотопний зсув, δ) за міжнародним стандартом SMOW, що відповідає стабільній за ізотопним складом воді Світового океану, становить: $D/H = (155,76 \pm 0,05) \times 10^{-6}$ (155,76 ppm) [119]. За міжнародним стандартом природної води з Антарктики SLAP співвідношення D/H у воді становить $D/H = 89 \times 10^{-6}$ (89 ppm). Також стандарт SLAP характеризує найлегшу на Землі природну воду, в якій концентрація дейтерію D/H складає 89, кисню-18 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ – 1894 ppm. Вода, у якій спеціальним очищенням збільшена частка найлегшого ізотополога $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ у порівнянні зі стандартом SLAP, визначається як легка вода або вода, збіднена за дейтерієм– "deuterium depleted water".

Дейтерій в природних водах розподілений нерівномірно: від 0,015 ат.% для води з Антарктичного льоду до 0,03 ат.% D для річкової і морської води. Вода, яка є результатом танення льодовиків, містить на 3 – 5% менше дейтерію, ніж звичайна питна вода. В середньому, в 1 тонні річкової води міститься 150 – 300 г дейтерію. Води інших підземних і поверхневих джерел містять різну кількість дейтерію: від $\delta = +5,0$ D (‰, SMOW) в Середземному морі до $\delta = -105$ D (‰, SMOW) у р. Волга [120]. Концентрація D варіює в залежності від глибини та розташування на материк у межах ~ 10 ppm при сучасному рівні на поверхні ~ 90 ppm [117, 121].

Для природних вод СНД найчастіше характерні негативні відхилення від SMOW на $(1,0 - 1,5) \times 10^{-5}$, в окремих випадках до $(6,0 - 6,7) \times 10^{-5}$, але зустрічаються і позитивні відхилення до $2,0 \times 10^{-5}$. В середньому в природних водах співвідношення D/H становить 1:5700.

Вміст дейтерію в природних водах центральної частини України складає в середньому 142,9 ppm [122]. Ці результати отримано в 2009 році і вони є співставними з даними за ізотопним складом природних вод (поверхневих і підземних) інших районів світу з аналогічними кліматичними умовами. Також в роботі [123] на підставі досліджень ізотопного складу води басейну р. Дніпро в районі м. Києва зроблено висновки про те, що за останні 30 років нинішні проби води в середньому на 17 ‰ збагачені дейтерієм. Спостерігається ефект обважніння води. Не виключений зв'язок встановленого факту з явищами глобального потепління, що вимагає подальшого моніторингу. Також проведені дослідження підтверджують висновок про відносно обважнену (за дейтерієм) воду відкритих водотоків у порівнянні з глибинними джерелами.

Природна поширеність важкого ізотопу водню – дейтерію становить 0,015 ат.‰ від загального числа всіх атомів водню [124]. Джерелом дейтерію у Всесвіті є спалахи наднових зірок і термоядерні процеси, що йдуть всередині зірок. Ймовірно, цим пояснюється той факт, що загальна кількість дейтерію підвищується в період глобальних потеплінь і змін клімату. Гравітаційне поле Землі недостатньо сильне для утримання легкого водню, і наша планета поступово втрачає водень в результаті його дисоціації в міжпланетний простір. Водень випаровується швидше важкого дейтерію, здатного накопичуватися в гідросфері Землі [125].

Ізотопний склад води не вичерпується перерахованими вище ізотопами D, ^{17}O та ^{18}O : до її складу також входить радіоактивний тритій (T) з періодом напіврозпаду 12,26 років. Тритій утворюється під дією жорсткого радіо– та нейтронного випромінювання в ядерних реакторах.

У земних умовах тритій утворюється у верхніх шарах атмосфери, де протікають природні ядерні реакції. Він є одним з продуктів бомбардування атомів азоту нейтронами космічного випромінювання. У невеликих кількостях тритієва («надважка») вода потрапляє на землю в складі опадів. У всій гідросфері Землі всього налічується близько 20 кг T_2O . Тритій бере

участь у всіх процесах кругообігу та метаболізму води. Поряд із стабільним аналогом він може досить легко мігрувати у складі вологи повітряних і водних потоків, накопичуватися як компонент мінеральних і органічних з'єднань [126, 127]. Сильний негативний вплив тритію, віднесеного до групи генетично небезпечних радіонуклідів, обумовлений тим, що, будучи ізотопом водню, він здатний обмінюватися з воднем води та інших сполук, що входять до складу живого організму, зокрема, може бути засвоєний молекулами ДНК [128].

Тритій, що потрапляє до людського організму, існує в ньому у вигляді двох хімічних форм: вільної тритійутримуючої води (НТО) та органічно зв'язаного тритію (ОЗТ) [129]. При однаковій кількості тритію ОЗТ представляє більш серйозну загрозу для організму людини, ніж НТО, з двох основних причин. По-перше, ОЗТ з більшою ймовірністю увійде до складу ДНК, ніж лабільний (тобто пов'язаний з атомами елементів V або VI групи) тритій, що надходить в організм з молекулами води. Оскільки β -частинки тритію мають малий пробіг в тканинах організму (кілька мкм), різниця у пошкодженнях, нанесених тритієм, який міститься в ядрі клітини, і тим, який знаходиться в цитоплазмі, буде велика. По-друге, різна швидкість виведення. У загальноприйнятих дозиметричних методиках, заснованих на вимірюванні НТО, може значно недооцінювати небезпеку ОЗТ, так як період напіввиведення ОЗТ з організму людини більше року (він виділяється з двома періодами напіввиведення: 30 і 450 діб), а НТО – 10 днів [130]. Очевидно, що в останньому випадку доза опромінення буде в десятки разів вище. Як відомо, до утворення ОЗТ з НТО, що потрапляє в навколишнє середовище з викидами підприємств, призводить її засвоєння рослинами і мікроорганізмами [131].

Ізотопологи води відрізняються один від одного за фізичними властивостями [132 – 135]. Найбільш ефективно ізотопи водню і кисню фракціонують у процесах випаровування – конденсації та кристалізації води. Рівноважний тиск парів у ізотопологів води істотно різниться. При цьому,

чим менше маса молекули води, тим вище тиск пари, тому пара, врівноважена з водою, збагачена легкими ізотопами водню ^1H і кисню ^{16}O , що дозволяє здійснювати ізотопне фракціонування води [136, 137].

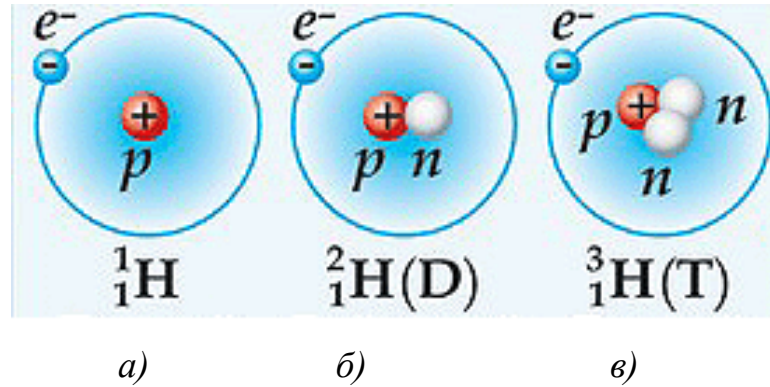


Рисунок 1.6 – Ізотопи водню: а) – протій; б) – дейтерій; в) – тритій [124]

Хімічна будова молекул ізотопологів води аналогічна будові молекул H_2O з дуже малою відмінністю у значеннях довжин ковалентних зв'язків і кутів між ними.

Видалення важких ізоотопів з води деінгібує реакції, тому легка вода в цілому активує біологічні реакції в живих системах. Вона характеризується протипухлинними властивостями і яскраво вираженою стимулюючою дією на імунну систему. У зв'язку з цим, дослідження властивостей води з вмістом дейтерію, зниженим порівняно з природним вмістом, пов'язані, головним чином, із застосуванням її в комплексному лікуванні онкологічних захворювань.

Вода з природним вмістом дейтерію ($\text{D}/\text{H} = \sim 150 \text{ ppm}$), незважаючи на наявність великої кількості інформації щодо її фізико-хімічних властивостей, як і раніше інтенсивно вивчається.

Багаторічні дослідження вчених усього світу продемонстрували роль ізотопного складу води в процесі життєдіяльності організмів на прикладі важкої води [120, 137 – 143]. Однак, перелік опублікованих науково-дослідних робіт за темою легкої води вельми обмежений (менше кількох десятків робіт) і зовсім невелика їх частина розкриває механізм впливу

збідненої за дейтерієм води на живі клітини [144 – 147]. На цьому фоні легка вода, в якій вміст дейтерію <89 ppm, представляє об'єкт, який ще мало вивчений. Відомо [148– 151], що легка вода прискорює обмінні процеси – як фізико-хімічні, так і біологічні. В якості універсальної середовища, в якій йдуть всі біологічні реакції, вода з підвищеним вмістом $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ збільшує швидкість цих реакцій в порівнянні з водою з природний ізотопний склад. Цей ефект відомий у фундаментальній науці під назвою "кінетичний ізотопний ефект розчинника": важкі ізотопи інгібують або уповільнюють реакції в порівнянні з легкими ізотопами [152, 153].

Тому дуже важливим є узагальнення вже наявних знань з цього питання і отримання нових експериментальних даних для створення найбільш повного уявлення про властивості та структуру води.

1.4. Методи вивчення структурних особливостей рідкої води

Багато методів були використані для дослідження структури рідкої води і водних розчинів. Незважаючи на те, що кожен метод дає правильні результати, різні методи мають конфліктуючі висновки.

Кожен метод надає певні дані, але ці дані не дають безпосередньо інформацію про структуру води. Їх необхідно інтерпретувати. І кожен аналіз залежить від теоретичної основи, обраної для інтерпретації результатів. Крім того, різні методи надають інформацію на певному часово-розмірному рівні, а отже, істотно відрізняються. У табл. 1.1 представлені розмірна та часова шкали для різних методів дослідження [69, 155 – 160].

Миттєві структури показують фактичну (поточну) позицію і орієнтацію молекул, але в той же час молекули знаходяться в безладі по відношенню одна до одної, через коливальний, лінійний і обертовий дифузійний рух, таким чином, миттєві структури не в повній мірі описують довготривалий і просторовий порядок системи.

Дифракційні дані показують довготривалий порядок розташування молекул, але неможливо визначити, чим він обумовлений.

При дослідженні методом рентгенівської адсорбційної спектроскопії відбувається поглинання фотонів високої енергії для збудження електронів ядра і їх переміщення на незайняті рівні валентної зони. Отримана енергія відображає локальне оточення молекул і надає інформацію про структуруванні водневій зв'язки в дуже короткі терміни, менше 10 – 15 хв [159, 160]. Необхідно враховувати фактор десорбції на границі поверхні вода – повітря, щоб уникнути неправильної інтерпретації результатів [161].

Вода дає комплекс інфрачервоних і Раманівських спектрів [162]. Їх аналіз, а також зміни, викликані коливаннями температури, тиску і наявності розчинених речовин, здатні дати детальну інформацію щодо структуроутворення в рідкій воді. Плутанину в результати вносить відсутність єдиної точки зору про те, що впливає на основні поглинання: число, тип (одинарні, подвійні або потрійні) [163], вигин кутів [164] або природа утворених або розірваних донорно-акцепторних водневих зв'язків [165, 166].

Недоліком використання методу ЯМР є те, що тільки орто-вода є ЯМР-активною, тоді як пара-вода не має власного магнітного моменту [167]. ЯМР-аналіз, як правило, дає недостатньо інформації через обмін протонами і рух води в своєму оточенні. Середній час перебування протону в молекулі води становить близько мілісекунди при 25 °С та рН 7, цей показник ще менше при інших значеннях рН або більш високих температурах. Таким чином, як правило, у водних розчинах розглядаються тільки поодинокі усереднені піки, такі як ^1H , ^2H або ^{17}O .

Метод ЯМР було використано для оцінки змін довжини і сили водневих зв'язків води [168]. Таке дослідження дозволяє використовувати неемпіричні розрахунки для інтерпретації змін в поздовжній релаксації T_1 молекул НДО в розчині D_2O , припускаючи, що ця суміш має схожу структуру з чистою H_2O .

Таблиця 1.1

Розмірно-часова шкала результатів структури, отримана різними методами

Описувана структура	Миттєва	Коливальне усереднення	Дифузійне усереднення	Ймовірнісна
Методи	Зондує лазерне випромінювання, рентгенівська адсорбційна спектроскопія	ІЧ, Раманівська спектроскопія, моделювання	Розсіювання нейтронів, ЯМР	Дифракція рентгенівських променів, термодинаміка
Розмірно-часова шкала	10^{-15} с, одиничні молекули	$\sim 10^{-12}$ с, одиничні молекули, локальні кластери	$\sim 10^{-9} - 10^{-6}$ с, локальні кластери	більше за 1с, локальні кластери

Дифракційні методи вимірюють усереднені за часом відстані між атомами в молекулі води, але не можуть безпосередньо визначити геометрію структурних неоднорідностей. Дифракція рентгенівських променів чутлива до концентрації електронів. Метод дифракції нейтронів чутливий до ядер, але потребує суміші важкої і звичайної води D_2O , HDO і H_2O , а така суміш дає меншу точність в порівнянні з чистою H_2O . Дифракція електронів може бути використана тільки на тонких плівках через сильне розсіювання.

Більшість застосовуваних методів (ЯМР, Раманівська, електронна, ІЧ – спектроскопія, рентгеноструктурний аналіз, дифракція нейтронів і т.ін.) призводить до деформації ближньої структури води, що ускладнює виявлення структурних неоднорідностей малих розмірів. Серед методів, що не порушують цілісності зразка, можна виділити метод динамічного світлорозсіювання (МДС), який успішно використовується для вивчення процесів структуроутворення рідких середовищ.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

Аналіз наукової літератури за темою дисертаційної роботи показав, що хоча вода і є, на перший погляд, елементарною речовиною, дослідження її властивостей не тільки не вщухають, але й набувають у 21 столітті ще більшої актуальності та складності.

Вода є одним з найбільш розповсюджених дисперсійних середовищ у багатьох колоїдних системах. Тому вона визначальним чином впливає на протікання багатьох колоїдних, фізико-хімічних, біологічних та технологічних процесів. Властивості води залежать від її просторової та ізотопної однорідності, проте, жодна з наявних нині моделей води не враховує її ізотопний склад, тобто не може в повній мірі розкрити її складність. До того ж вода на сьогодні залишається найменш вивченою самоорганізованою системою. На супрамолекулярному рівні вода є відкритою системою, яка може обмінюватися з оточуючими тілами енергією та речовиною. Саме завдяки складності відкритих систем в них можливо створення різного роду структур, перехід між якими характеризується стрибкоподібною зміною їх властивостей при зміні зовнішніх факторів (температури, тиску, об'єму тощо) та часу. Отже, на перший план виходить вивчення води у контексті «структура речовини ↔ властивості».

Деякі аномальні властивості води можна пояснити, виходячи з уявлень про неї як про просту рідину, у якій міжмолекулярні взаємодії ізотропні, тобто є лише функціями відстані між взаємодіючими молекулами. Інші – розглядаючи воду як складну систему, яка існує завдяки здатності молекул води приймати участь в утворенні міжмолекулярних асоціатів, тобто досліджуючи структурні особливості рідкої води.

Особливості хімічної будови молекули води та слабкі зв'язки створюють сприятливі можливості для утворення напрямлених міжмолекулярних водневих зв'язків (O-H...O) з сусідніми молекулами H₂O, зв'язуючи їх в окремі просторові міжмолекулярні асоціати, склад яких можна

представити загальною формулою $(\text{H}_2\text{O})_n$; кластерна модель води в даний час може пояснити деякі її аномальні властивості.

Але вивчення процесів асоціації води ускладнено тим, що проблема отримання та зберігання чистої H_2O не вирішена, у результаті чого вона завжди має у своєму складі іони домішок, молекули розчинених газів, ізотопні модифікації молекул H_2O , які безпосередньо приймають участь у процесах її самоорганізації. Деякі дослідники пов'язують здатність води до структуроутворення з наявністю в ній важкого ізотопу водню – дейтерію. Присутність дейтерію у всіх природних водах зумовлює важливість вивчення його впливу на процеси асоціації молекул води.

Науковцями розроблено та використовується у даний час багато методів визначення та моделювання структури рідкої води – це нові методи нанofізики та нанохімії, які розширюються, корегуючи та доповнюючи новими даними раніше отримані результати. Але більшість методів призводить до деформації ближньої структури води, що ускладнює виявлення структурних неоднорідностей малих розмірів. Тому актуальним напрямком сучасних досліджень структури рідкої води є пошук оригінальних методів, які не порушують цілісність зразку.

Таким чином, на сьогодні наукові джерела містять велику кількість інформації з дослідження води, як простої речовини та складної асоційованої рідини; результатів моделювання та прогнозування її структури; розробок нових методів та методик просторового структурного дослідження рідкої води; впливу зовнішніх факторів різної природи на структуру та властивості води, тощо. Але питанням впливу важкого ізотопу водню – дейтерію – на властивості та процеси асоціації води в літературі приділено надзвичайно мало уваги. Вирішенню вищезазначених питань і присвячена ця дисертаційна робота.

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Матеріали та реагенти, використані в роботі

2.1.1 Об'єкти дослідження. Об'єктами дослідження виступали властивості води, процеси структуроутворення (асоціації) та мембранного розділення води з різним вмістом дейтерію.

Предмет досліджень – зразки води, відмінні за ізотопним складом, а саме з різним вмістом дейтерію – збіднена за дейтерієм вода, важка вода та їх суміші.

Дистильована вода отримана на дистиляторі типу АД-1 (виробництво Україна), відповідає ГОСТу 6709-72 і прийнята за таку, що за вмістом дейтерію відповідає природній воді ($D/H = 150$ ppm).

Деіонізована/високоомна вода з $D/H = 144,7$ ppm, $^{18}O/^{16}O = 1966$ ppm (18 МОм·см при 25°C) отримана на установці, розробленій в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. Вода отримана шляхом обробки дистильованої води комбінацією зворотного осмосу та іонного обміну.

Основні характеристики зразків легкої (збідненої за дейтерієм) води наведені у табл. 2.1.

Важка вода з $D/H = 99,96$ абс. ат.%, $^{18}O/^{16}O = + 981, 5\%$ отримана на підприємстві "Merck KGaA" (Німеччина, м. Дармштадт). Для отримання інших концентрацій дейтерію, а також зразків води з вмістом дейтерію >150 ppm, здійснювали розбавлення вихідної важкої води легкою в лабораторних умовах.

Важка вода з $D/H = 90,8$ абс. ат.% вироблена компанією «Cinta Crystal» Ltd. (Київ, Україна) відповідно до технічних нормативів ТУ 95-1893-89. Зразки напівважкої води ($D/H = 52$ та 53%) отримували шляхом розбавлення важкої води українського виробництва легкою.

Таблиця 2.1

Основні характеристики досліджуваних зразків легкої води

№ п/п	D/H, ppm	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, ppm	Де отримана	Метод отримання	Примітки
1	2,0	910 (-367,2 ‰)	ЗАТ «Легка вода», Москва, Росія	Вакуумна ректифікація	
2	4,2	910 (-367,2 ‰)	ЗАТ «Легка вода», Москва, Росія	Вакуумна ректифікація	
3	6,0	910 (-367,2 ‰)	НПО «Алмаз», Тамбов, Росія	Високоєфективна вакуумна ректифікація	
4а	18,9		ЗАТ «Легка вода», Москва, Росія	Вакуумна ректифікація	
4б	37,0				
4в	96,5				
4г	145,6				
5	25,0		Підприємство "QLARIVIA", Румунія		За даними виробника вода наступного складу, мг/дм ³ : Ca ²⁺ = 37,8; Mg ²⁺ = 12,1; SO ₄ ²⁻ = 34,0; Cl ⁻ = 72,7; Na ⁺ = 21,0.

Зразки води з різною концентрацією дейтерію отримані змішуванням важкої та легкої води. Хімічний склад досліджуваних зразків води,

отриманий з використанням атомно-адсорбційного методу, методу мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою та титриметричного аналізу гідрокарбонатного розподілення, представлено у табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Хімічний склад зразків води з різним вмістом дейтерію

Елемент	Зразок 1	Зразок 2	Дистильована вода	Важка вода
	D/H = 4,2 ppm	D/H = 6 ppm	D/H = 150 ppm	D/H = 99,6 %
	Концентрація елемента			
Na, ppm	0,44	<0,02	<0,02	0,8
K, ppm	0,3	<0,02	<0,02	0,06
Li	0,3626	0,0331	0,0071	0,3700
Cr	0,2248	0,0133	0,484	0,5539
Mn	1,3500	0,1547	0,1421	0,3914
Ni	3,9430	1,2680	0,7553	0,0811
Cu	3,7990	1,9870	0,8769	0,7643
Zn	29,3700	5,0820	5,7060	4,3160
Sr	4,8450	1,3970	0,1336	0,7455
Ba	2,5820	1,8070	0,1081	0,8429
Cd	<0,01	0,0006	0,0037	0,0003
Co	0,1096	0,0287	0,0034	0,0131
CO ₂ , ppm	51,0	11,8	6,2	не визнач.
HCO ₃ ⁻ , ppb	1,02	0,234	0,22	не визнач.

2.1.2 Мембрани. В ході досліджень використовували декілька типів мембран, які відрізнялися хімічною природою поверхні та номінальною молекулярно-масовою межею відсікання (НМММВ):

1. ПС-20 та ПС-50 – ультрафільтраційні помірно гідрофобні мембрани на основі ароматичного полісульфону з НМММВ 20 та 50 кДа, відповідно, виробництва фірми "МІФІЛ" (Республіка Білорусь). Продуктивність при $P=100$ кПа складає $50 - 100 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$;
2. УПМ-20 та УПМ-50 – ультрафільтраційні помірно гідрофільні мембрани на основі ароматичного полісульфонаміду з НМММВ 20 та 50 кДа, відповідно, виробництва фірми "Владипор"(Росія), з продуктивністю $60 - 75 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ при тиску $0,1$ МПа [169];
3. ESPA-1 – зворотноосмотична полімерна мембрана на основі композитного поліаміду виробництва фірми "Hydranautics" (США). Продуктивність $\sim 45 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ при тиску 4 МПа [170, 171].

2.2 Методи дослідження

2.2.1. Проведення ультрафіолетової обробки зразків води. Установа для проведення фотохімічних досліджень зразків води сконструйована співробітником Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України О.О. Самсоні-Тодоровим. У якості джерела вакуумного ультрафіолетового випромінювання (ВУФ) із спектральною областю випромінювання $185 - 254$ нм використовували кварцову аргонно-ртутну лампу низького тиску ДРБ-20 у малому шарі рідини. Діаметр лампи складає 17 мм, а висота – 470 мм. Лампа вертикально занурена у кварцовий кожух із внутрішнім діаметром 19 мм. Установа фіксувалася на штативі, живилася від електричної мережі напругою 220 В з частотою змінного струму 50 Гц. Водний зразок, що підлягав опроміненню, об'ємом 65 см^3 поміщали у простір між лампою та кожухом, товщина тонкого шару рідини при цьому складала 1 мм, що забезпечувало його рівномірне опромінення.

Лампа має тільки дві інтенсивні лінії випромінювання при $\lambda \approx 254$ нм і $\lambda \approx 185$ нм. Потік випромінювання при $\lambda = 185$ нм становить до 9 % від $\lambda = 254$ нм в вакуумі [172].

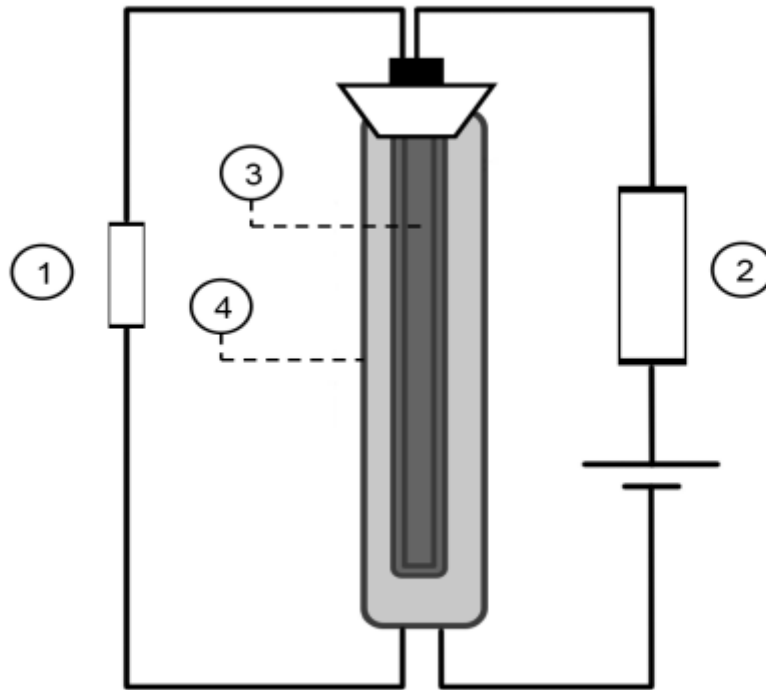
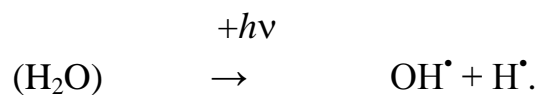


Рисунок 2.1. – Схема установки для проведення УФ-опромінення розчинів: 1 – стартер, 2 – дросель, 3 – кварцова аргонно-ртутна лампа низького тиску ДРБ-20, 4 – кварцовий кожух.

Під час УФ-опромінення води у спрощеному вигляді протікає наступний процес:



Під час рекомбінації OH^\bullet та захопленні H^\bullet молекулами розчиненого кисню утворюється H_2O_2 , за вмістом якого оцінювали перебіг фотолізу в системах, які вивчалися.

Для визначення світлових потоків, які використовувалися при проведенні фотохімічних реакцій, використовували вимірювач світлових потоків

«ИСП-1», який відповідає групі 2 за ГОСТом 24469-80. Потужність лінії випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 185$ нм склала 1 Вт.

Для дослідження процесів, що мають місце у водних розчинах внаслідок УФ опромінення, зразки водних розчинів об'ємом ~ 50 см³ опромінювали протягом 2 – 30 хв. До і після проведення ультрафіолетової обробки вимірювали наступні характеристики розчинів:

- концентрацію H₂O₂ (за фотометричною методикою);
- рН середовища (рН-метром рН-262);
- окисно-відновний потенціал (приладом mVORP виробництва “HANNA”);
- електропровідність (портативним кондуктометром ЕС-2).

2.2.2. Визначення концентрації пероксиду водню. Концентрацію пероксиду водню визначали за фотометричною методикою, яка базується на окисненні відновленої форми фенолфталеїну пероксидом водню у присутності іонів міді (II) в як каталізатора [173].

Проведення аналізу. До 25 см³ досліджуваної проби води послідовно додавали 0,01 см³ безбарвного 2%-го розчину фенолфталеїну у відновленій формі та 0,01 см³ сульфату міді (II) з концентрацією 1,88 мг/дм³, після чого перемішували та залишали на 15 хв для формування стійкого рожевого забарвлення. Оптичну густину розчину вимірювали на спектрофотометрі СФ-26 (довжина хвилі $\lambda = 550$ нм; кювети з товщиною оптичного шару $L = 5 - 10$ мм), використовуючи у якості розчину порівняння дистильовану воду. Концентрацію пероксиду водню знаходили за градувальним графіком, побудованим у координатах: оптична густина розчину – концентрація пероксиду водню (рис. 2.2).

Розчини для побудови градувального графіка готували шляхом розбавлення 33%-го розчину H₂O₂ [174] дистильованою водою.

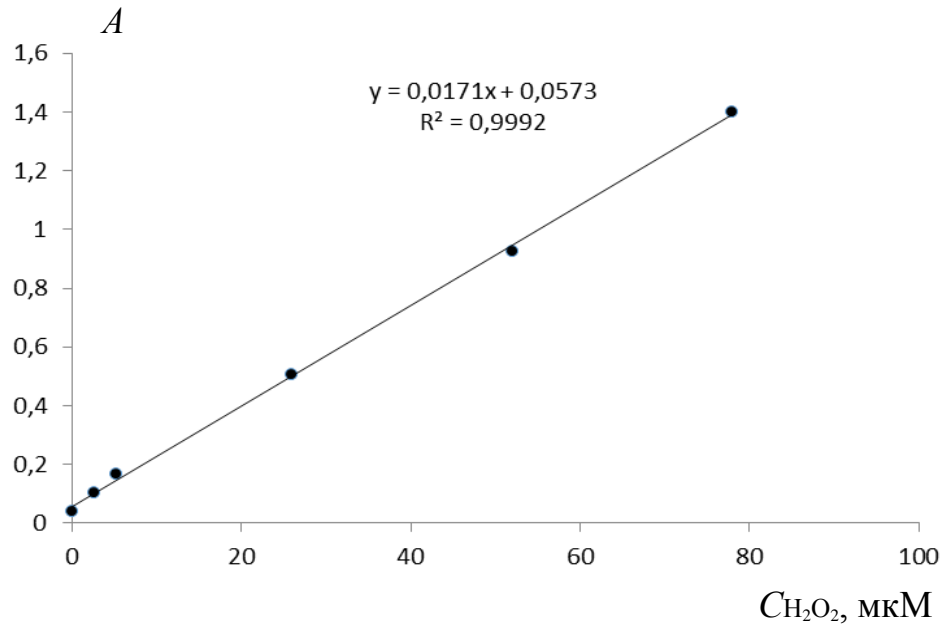


Рисунок 2.2. – Градувальний графік для визначення концентрації пероксиду водню фотометричним методом ($\lambda = 550$ нм; $l = 10$ мм.)

2.2.3. Оптичні методи дослідження зразків води

2.2.3.1. Метод динамічного світлорозсіювання. Розмір (ефективний гідродинамічний діаметр рухомої часточки у максимумі кривої розподілу, d) частинок у досліджуваних зразках водних розчинів вивчали на високочуттєвому аналізаторі Zetasizer ZS виробництва «Malvern Instruments» (Великобританія) методом динамічного світлорозсіювання (МДС).

В основі цього методу лежить аналіз флуктуацій інтенсивності світла, розсіяного частинками, що знаходяться в рухомому стані. В результаті аналізу флуктуацій визначається коефіцієнт дифузії і розраховується характерний розмір часток. Це абсолютний метод, оскільки не вимагає калібрування з використанням інших методів, отже, може застосовуватися для частинок з розмірами від 0,6 нм до 6 мкм [175 – 177].

Джерелом монохроматичного поляризованого світла служив гелій-неоновий лазер з фіксованою довжиною хвилі 633 нм та максимальною потужністю 4 мВт [175]. Для обробки отриманих результатів використовувалося програмне забезпечення версії 6.20 фірми Malvern. Для

контролю повторюваності результатів щодо кожного зразка вимір повторювали не менше п'яти разів, з отриманих даних для подальшого аналізу вираховували середнє значення. Крім того, з використанням методу електрофоретичного світлорозсіювання аналізатор визначає дзета-потенціал часток, молекул та поверхонь.

Вимірювання проводили при температурі 25 °С. Відносна помилка не перевищувала 10%. Приклади кривих розподілу, отриманих на аналізаторі Zetasizer ZS, наведені на рис. 2.3.

2.2.3.2. Метод малокутового розсіювання світла. Середній розмір ($d_{\text{сер}}$) та кількість часток (N) у досліджуваних зразках водних розчинів вивчали на приладі «Кластер – 1», схему якого наведено на рис. 2.4.

Під час вимірювань кювета заповнюється розчином, який досліджується, лазерний промінь проходить крізь неї та потрапляє у екрані на фотодіод, а дифракційна картина відображається на екрані.

Результати вимірювань та зафіксоване зображення крізь цифрову камеру Microsoft V-1000 передається на персональний комп'ютер, де відбувається обробка зображення на програмному забезпеченні, яке було розроблено у Державному Океанографічному Інституті ім. М.М. Зубова (м. Москва). На основі аналізу отриманих результатів розраховуються розподілення за розмірними спектрами та дисперсні характеристики досліджуваного зразка.

Робота програмного забезпечення заснована на методі малокутового розсіювання лазерного випромінювання, а принцип отримання розподілення за розмірними спектрами – на вимірюванні індикатриси розсіювання $I(\beta)$ електромагнітної хвилі, яка пройшла крізь зразок.

Термін «малокутове розсіювання» виник під час розгляду загальної формули дифракції Фраунгофера при кутах, для яких $\sin(\varphi) \approx \varphi$, що дозволяє спростити математичні вирази під час аналізу дифракційних явищ.

Для того, щоб виключити вплив похибок приладу, використовується два етапи вимірювання: спочатку вимірювання фону (гексан), а потім –

досліджуваного зразка. Діапазон розмірів частинок, які може фіксувати прилад – 0,5 – 120 мкм.

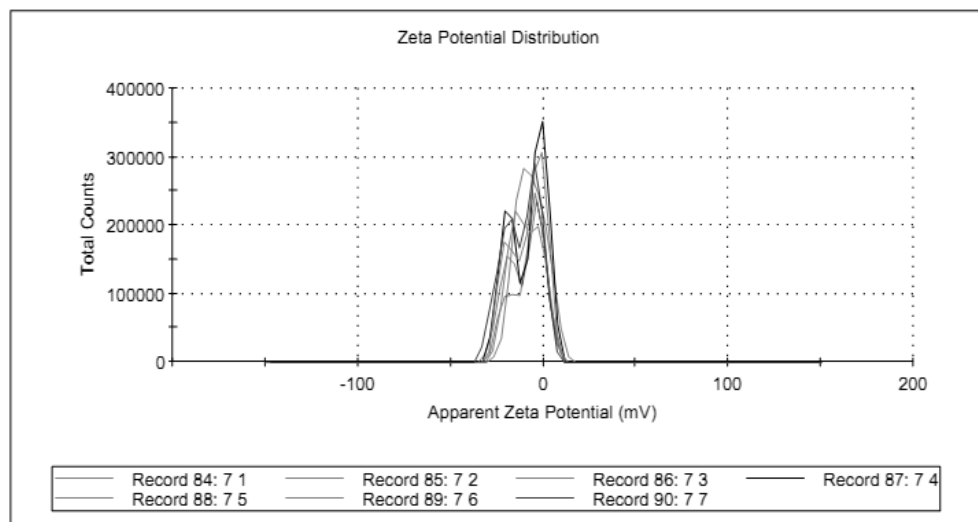
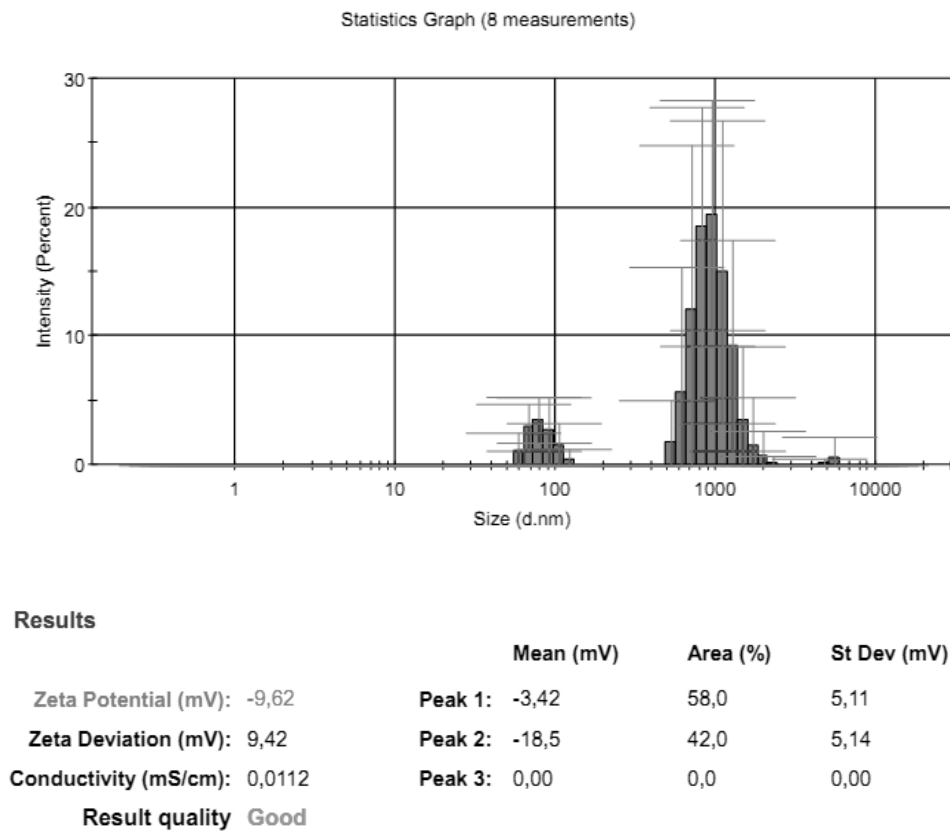


Рисунок 2.3. –Приклад отриманих кривих розподілу розмірів часток зразка дистильованої води на аналізаторі Zetasizer ZS.

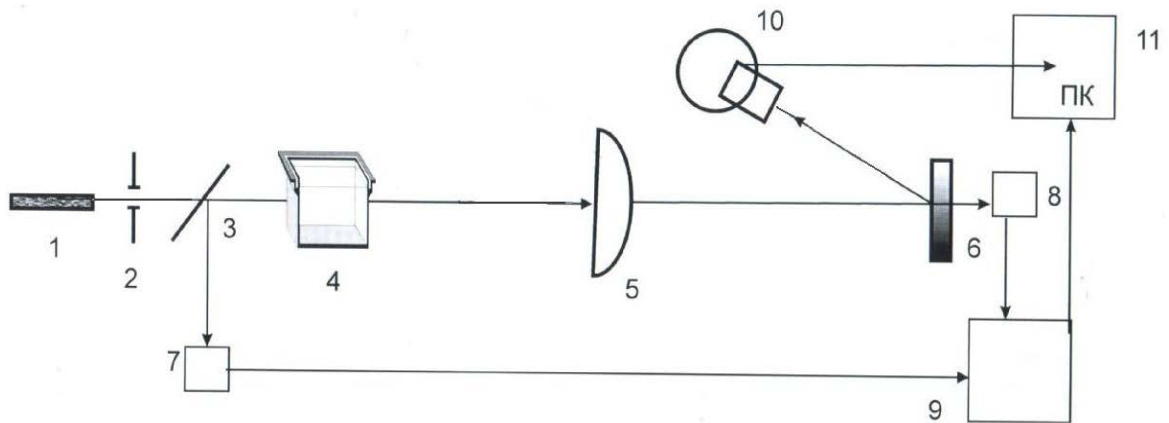


Рисунок 2.4 – Схема приладу «Кластер – 1»: 1 – лазер; 2 – діафрагма; 3 – ділильне скло; 4 – вимірююча кювета; 5 – лінза Фур'є; 6 – екран; 7 та 8 – фотодіоди; 9 – електронний перетворювач; 10 – відеокамера; 11 – персональний комп'ютер.

2.2.4. Визначення кінематичної в'язкості. Визначення кінематичної в'язкості зразків води проводили за методом «по витраті у капілярі». Відомо [178], що безпосереднє визначення динамічної в'язкості проводять дослідним шляхом на підставі співвідношення Пуазейля для об'єму рідини V , що протікає за час t через капіляр радіусом r і завдовжки l при різниці тисків на його кінцях Δp :

$$V = \frac{\pi \cdot r^4 \Delta p t}{8 \eta l} \quad (2.1)$$

Як випливає з формули, цей об'єм залежить від в'язкості рідини η . Ця формула виводиться в механіці і справедлива для ламінарного потоку в'язкої нестискуваної рідини. Для визначення динамічної в'язкості невідомої рідини використовується метод порівняння. Вимірюють час витікання через капіляр двох рідин рівного об'єму V . Одну з рідин, в'язкість якої відома, вважають еталонною. В якості еталонної рідини використовували дистильовану воду.

Розрахункова формула для даного методу [179]:

$$\eta = \eta_0 \cdot \frac{t}{t_0} \cdot \frac{\rho}{\rho_0} \quad (2.2)$$

Таким чином, для визначення динамічної в'язкості будь-якої рідини треба знати час витікання через капіляр еталонної рідини t_0 з в'язкістю η_0 , час витікання t такого ж об'єму досліджуваної рідини, а також густину еталонної рідини (довідкове значення для дистильованої води) ρ_0 і густину досліджуваної рідини ρ .

Для вимірювання в'язкості застосовували капілярні віскозиметри скляні типу ВПЖ-2 [180], призначені для визначення в'язкості прозорих рідин (рис. 2.5) при позитивних температурах. Це найбільш точні з віскозиметрів, оскільки їх конструкція передбачає утворення "висячого рівня" при потоці рідини. Таким чином, час витікання рідини не залежить від гідростатичного тиску і кількості рідини у віскозиметрі. Вимірювання в'язкості ґрунтується на визначенні часу витікання через капіляр об'єму рідини з вимірювального резервуара. Кінематичну в'язкість визначали по формулі:

$$\nu = \frac{g}{9,807} \cdot T \cdot K \quad (2.3),$$

де K – постійна віскозиметра, $\text{мм}^2/\text{с}^2$; T – час витікання рідини, с; ν – кінематична в'язкість рідини, $\text{мм}^2/\text{с}$; g – прискорення вільного падіння, $\text{м}/\text{с}^2$.

Відносна похибка методу при довірчій вірогідності $P = 0,95$ складала 0,89%.

В Україні діє ГОСТ 21727–76 «Вода. В'язкість при температурі 20 °С», який встановлює значення кінематичної в'язкості води (не вказується тип або хімічний склад), на рівні $1,0038 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$.



Рисунок 2.5 – Віскозиметри скляні капілярні [181] (а), віскозиметр типу ВПР-2 (б)

2.2.5. Визначення поверхневого натягу краплинним методом. В основу цієї методики покладено сталагмометричний метод, який ґрунтується на вимірюванні маси крапель P , що утворюються при витіканні рідини з вертикальної трубки з радіусом вихідного отвору r . При цьому розрахунок проводили по формулі

$$\sigma = \frac{P}{2\pi r} f\left(\frac{r}{a}\right) \quad (2.4),$$

де $f(r/a)$ – деяка функція, що знаходиться з таблиць Гаркінса і Брауна; a – капілярна стала.

У дослідженнях ми виходили з того, що зразки води, що вивчаються, добре змочують матеріал капіляра. У зв'язку з цим нехтували відмінністю між кутами змочування і проводили відносний вимір поверхневого натягу, використовуючи стандартну рідину (в якості останньої використовували дистильовану воду). При цьому зазвичай приймають [180, 182], що маса краплі P у момент відриву пропорційна поверхневому натягу на межі розділу рідина-пара, тобто

$$P = ks \quad (2.5),$$

де k – константа сталагмометра, що використовується.

Масу однієї краплі визначали, підраховуючи число крапель (n), що витікають із сталагмометра об'ємом V :

$$P = \rho V / n \quad (2.6)$$

При калібруванні сталагмометра стандартною рідиною (у нашому випадку дистильованою водою) $\sigma/\sigma_0 = P/P_0$, тому

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\rho n_0}{n \rho_0} \quad (2.7)$$

Таким чином, знаючи щільність рідини і число крапель, які витікають, можна знайти поверхневий натяг досліджуваної рідини. У загальному випадку сталагмометр [183], призначений для вимірювання поверхневого натягу рідини на межі з газом (парою) складається з товстостінної трубки з вихідним отвором, що калібрується, і кулястої посудини з мітками, що обмежують об'єм рідини. На рис. 2.6 показана схема сталагмометра, який використовувався для визначення поверхневого натягу досліджуваних зразків води. Це – сферична бульбашка B відомого об'єму V_k , обмежений мітками b і d і сполучений з двома капілярами, що калібруються, об'ємом кожної поділки v_e .

Розраховували значення поверхневого натягу за формулами:

$$V = \frac{V_k + (m+n)v_e}{N} \quad (2.8),$$

$$\sigma = \sigma_0 \frac{V_P}{V_0 P_0} \quad (2.9),$$

где V – об'єм сталагмометра, дм^3 ; V_k – відомий об'єм сферичної бульбашки B , дм^3 ; m, n – відповідна кількість поділок, шт.; v_e – об'єм кожної поділки, дм^3 ; N – число підрахованих крапель, що витекли із сталагмометра, шт.

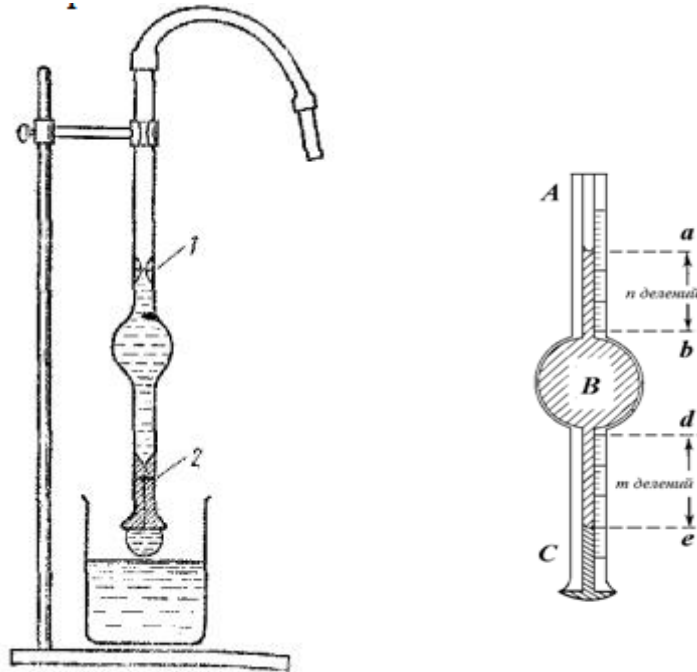


Рисунок 2.6 – Схема сталагмометра, що використовувався при визначенні поверхневого натягу досліджуваних зразків води[184]

При визначенні поверхневого натягу за представленою вище методикою при довірчій вірогідності $P = 0,95$ відносна помилка методу складала 1,14%.

2.2.6. Визначення густини пікнометричним методом. Визначення густини зразків води проводили за методикою ГОСТ 18995.1-73(СТ СЕВ 1504-79) [185].

Відносну густину досліджуваної рідини при $20\text{ }^\circ\text{C}$ (ρ_{20}^{20}), тобто відношення маси заданого об'єму досліджуваної рідини при $20\text{ }^\circ\text{C}$ до маси того ж об'єму дистильованої води при $20\text{ }^\circ\text{C}$ обчислювали за формулою:

$$\rho_{20} = \frac{m_1 - m_0 + A}{m_2 - m_0 + A}, \quad (2.10)$$

де m_1 – маса пікнометра з рідиною, що досліджується, г;

m_0 – маса пустого пікнометра, г;

m_2 – маса пікнометра з водою, г;

Поправка на аеростатичні сили, що розраховується по формулі:

$$A = 0,0012 \cdot V, \quad (2.11)$$

де 0,0012 – густина повітря при 20 °С, г/см³;

V – об'єм пікнометра, см³.

Густина досліджуваної рідини при 20 °С (ρ_{20}) в грамах на кубічний сантиметр, розраховували по формулі:

$$\rho_{20} = \frac{m_1 - m_0 + A}{m_2 - m_0 + A} \cdot 0,9982, \quad (2.12)$$

де 0,9982 – густин води при 20 °С, г/см³.

За результат дослідження приймали середнє арифметичнє результатів двох паралельних визначень, абсолютна розбіжність між якими при довірчій вірогідності $P = 0,95$ не перевищувала значення допустимої розбіжності, що дорівнює 0,0005 г/см³.

Відносна похибка методу при дослідженні зразків води з різним ізотопним складом не перевищувала 0,016%.

Вимірювання проводяться при відносній вологості 60% і тиску 750 мм.рт.ст. Всі експерименти проводяться вище точки роси.

2.2.7. Експеримент з ультрафільтрації (УФ) зразків води з різним вмістом дейтерію. Експерименти з УФ проводили у режимі «dead-end» («так званий «тупиковий режим»). Використовували мембранну комірку ФМ02 - 1000. Постійні параметри процесу: робочий тиск $P = 100$ кПа, температура $T = (21 \pm 1)$ °С. Для виключення впливу зміни структури під дією тиску перед кожним експериментом на експериментальній воді проводили "усадку" мембран під робочим тиском. Усадка проводилась на дистильованій воді до отримання постійної в часі продуктивності. Перемішування розчину в комірці здійснювалося за допомогою магнітної мішалки. Інтенсивність перемішування – постійна і складала 350 об/хв.

Розрахунок матеріального балансу проводили за іонами Me^{2+} . У відповідності зі схемою, показаною на рис. 2.7, рівняння матеріального балансу процесу описується рівнянням (2.13):

$$C_{oi} \times V_{oi} = C_{ri} \times V_{ri} + C_{pi} \times V_{pi} \quad (2.13)$$

де C – концентрація i -го компоненту, мг/дм³;

V – об'єм, дм³;

o – вихідний;

p – в пермеаті після УФ;

r – в ретентаті після УФ;

i – концентрація іонів Me^{2+} .

В ході експериментів вихідну воду, пермеат та ретентат контролювали за концентрацією іонів Me^{2+} .

Зміну продуктивності мембран в процесі УФ представляли у вигляді відносної величини:

$$\alpha = \frac{J_p}{J_0} \quad (2.14)$$

де: J_0 – вихідна продуктивність мембрани після усадки на дистильованій воді при $P = 100$ кПа, $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$;

J_p – робоча продуктивність мембрани в процесі УФ води з різним вмістом дейтерію, $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

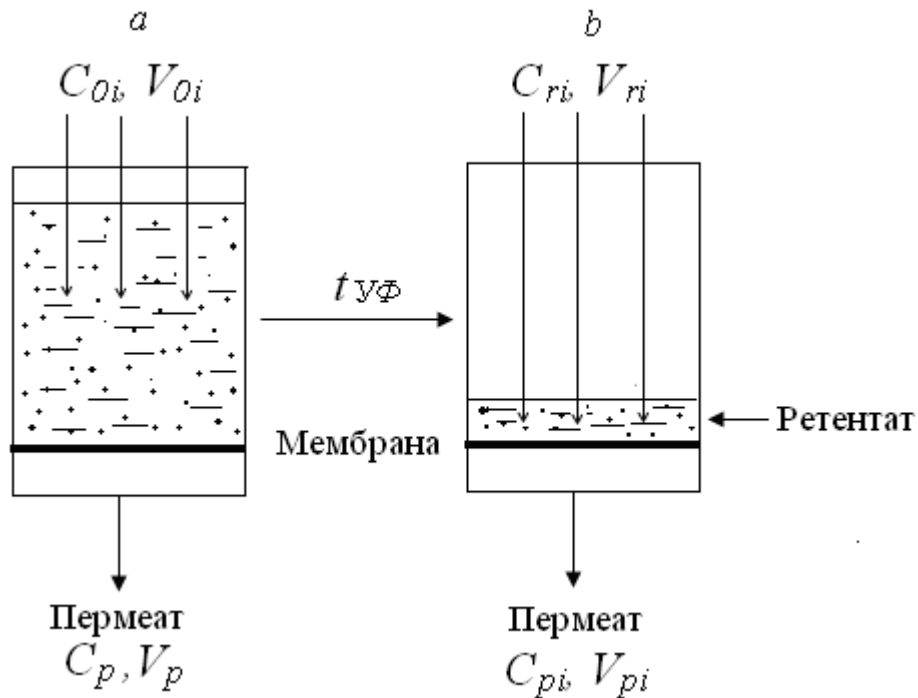


Рисунок 2.7 – Схема процесу тупикової ультрафільтрації: *a* – вихідний стан системи «досліджувана вода–мембрана» до УФ; *b* – стан системи після УФ по закінченню часу t

2.2.8. Експеримент з прямого осмосу зразків води з різним вмістом дейтерію. Установка, на якій проводили експерименти з прямого осмосу в статичних умовах – осмотична комірка (осмометр) – складається з двох герметично закритих камер, які розділяє напівпроникна перегородка – мембрана. Схема осмотичної комірки показана на рис. 2.8 [186].

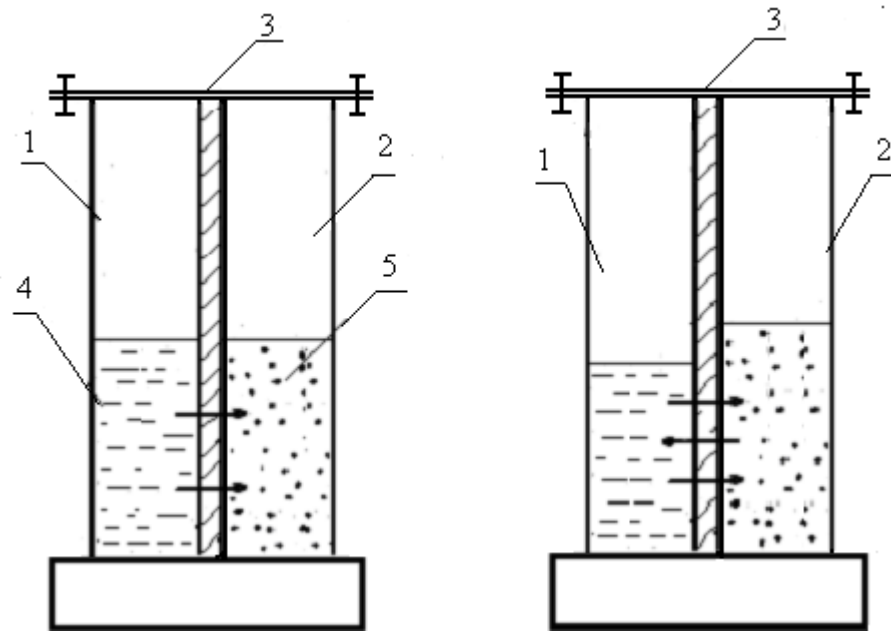
Умови, за яких проводилися експерименти, виключали взаємовплив зразків води, розділених мембраною, через газову фазу, а також вплив релаксаційних процесів в полімерній структурі мембрани при її насиченні важкою і легкою водами.

Відомо [187], що розчин перебуває в рівновазі зі своєю парою тоді, коли число молекул, які випаровуються з поверхні води, дорівнює числу молекул, які осідають на її поверхні з замкнутої фази. Для розчину рівноважний стан встановлюється при більш низькому тиску пари, ніж для чистого розчинника. У зв'язку з цим, для виключення впливу першого фактору на осмотичне перенесення, експерименти проводилися при герметизації камер 1 і 2, що виключало контакт зразків води в камерах через газову фазу.

При контакті в камері 1 легкої води з підкладкою мембрани, а в камері 2 важкої води з активним шаром мембрани відбувається насичення пористої структури мембрани водою відповідного складу. Це супроводжується релаксаційними процесами, які обумовлені переходом систем з нерівноважного стану в стан термодинамічної рівноваги [188, 189].

З метою виключення впливу релаксаційних процесів на осмотичне перенесення ізотопологів води підкладка мембрани перебувала в контакті з легкою водою, а активний шар мембрани з важкою водою протягом двох – семи діб. Експериментально встановлено тривалість контакту, коли приріст рівня важкої води дорівнював зменшенню рівня легкої води, тобто досягнуто стан термодинамічної рівноваги. Для легкої води тривалість насичення підкладки мембрани становила сім діб, для важкої води – дві. Всі дослідження проводили в умовах, коли дотримувався матеріальний баланс процесу прямого осмосу. Така методологія досліджень виключала вплив інших чинників на осмотичне перенесення ізотопологів води.

Отже, в камеру 1 поміщали воду з концентрацією дейтерію D/H <<< 99,96, в камеру 2 – важку воду з D/H 99,96 абс.ат.%. Камери розділяли напівпроникною полімерною мембраною ESPA1. Температура, при якій здійснювали експерименти, становила $16 \pm 0,5$ °C. Тривалість експериментів становила 400 – 1500 год. Протягом цього часу фіксували величину зміни рівнів води в камерах: $h \pm 0,01$ см.



a)

б)

1 – камера для води з концентрацією дейтерію $D/H \lll 99,96$ абс. ат.%;

2 – камера для води з концентрацією дейтерію $D/H = 99,96$ абс. ат.%;

3 – напівпроникна мембрана;

4 – легка вода/деіонізована вода;

5 – важка вода $D/H = 99,96$ абс. ат.%.

Рисунок 2.8 – Схема осмотичної комірки: *a)* до встановлення осмотичної рівноваги; *б)* після встановлення осмотичної рівноваги.

Ефективність прямого осмосу може оцінюватися двома основними характеристиками, прийнятими в мембранних процесах: потоком розчинника через мембрану і селективністю мембрани. Контроль зазначених характеристик в умовах експерименту ускладнюється тим, що розчинник (фільтрат), що перейшов через мембрану безпосередньо з камери 1 не виділяється, а змішується з водою в камері 2. У процесі прямого осмосу, крім осмотичного потоку води, спрямованого в бік розчину з більш високим осмотичним тиском і створює конвективний потік розчинених речовин, відбувається і зворотне дифузне перенесення розчинених речовин у сторону їх більш низької концентрації. Якщо при цьому обидва водних розчини багатоконпонентні і містять загальний компонент (не враховуючи

розчинника), аналітичному контролю піддається тільки сумарний ефект переносу загального компоненту через мембрану як конвективним шляхом, так і за рахунок дифузії. Зазначене перенесення може відбуватися в одному напрямку або назустріч одне одному в залежності від початкової концентрації загального компонента в легкій і важкій водах. Концентрація кожного окремого компонента в легкій і важкій водах після завершення осмосу буде залежати від вихідної концентрації цих компонентів і затримуючої здатності (селективності) мембрани.

2.2.9 Аналіз ізотопного складу зразків води. Вимірювання ізотопного складу води проводили на модифікованому мас-спектрометрі МІ-1201В відносно внутрішнього стандарту океанічної води N2195. Як контрольний використовували міжнародний стандарт ПСВ-1 (Німеччина), паспортні значення $\delta D_{\text{REF}} = -98,8 \pm 4,3\%$, $0,01404\text{at}\%$. Водень із води виділяли у вакуумованій ампулі при взаємодії з порошком цинку марки ПЦ-2 при температурі 430°C .

Вимірювання ізотопного складу кисню проведено відносно внутрішнього стандарту КН-2 (Німеччина). Довірчий інтервал одноразового вимірювання $\delta^{13}\text{C}$ складав $\pm 0,5\%$. Ізотопний склад кисню наведено як $\delta^{18}\text{O}$, який представляє собою відносне відхилення ізотопного співвідношення $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ зразка від ізотопного відношення $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ стандарту SMOW, наведений у проміле – ‰.

Аналіз вихідного ізотопного складу зразків води проводився в Інституті геохімії оточуючого середовища НАН України.

2.2.10. Хімічний аналіз води. Хімічний аналіз води з різним вмістом дейтерію здійснювали методом мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою на приладі ICP-СМК Agilent 7500СЕ.

Для градування приладу використовували градуювальні розчини в широкому інтервалі концентрацій елементів (від $0,1 \text{ мкг/дм}^3$ до 100 мкг/дм^3)

як іготували за міжнародним стандартним зразком (MCO) 2.74473.0100 “ICP Multi Element Standard Solution XXI CertiPUR®”, що містить наступні елементи: Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn, Hg.

Зразки води аналізувалися за такими елементами: Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, CS, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn, Hg. Встановлено, що в легкій, деіонізованій та важкій воді концентрація всіх 24 елементів не перевищувала верхньої межі виявлення (межа виявлення – (0,1 –10) ppm).

Хімічна чистота зразків води оцінювалася також за їх електропровідністю. Вимірювання проводили кондуктоміром KL-1382В. Похибка вимірювання $\pm 2\%$. Електропровідність (при 23,5°C) деіонізованої води 0,1; легкої води (D/H = 4,2 ppm, $^{18}\text{O} = 910$ ppm) – $0,0616 \cdot \text{мкСм см}^{-1}$. Крім цього, при роботі з водами «QLARIVIA» та «Merck KGaA» проводили аналіз іонів Na, K, Mg, Ca методом полум'яної атомно-адсорбційної спектроскопії.

2.2.11. Метод диференційної скануючої калориметрії (ДСК).

Дослідження стану води в мембранах проводили методом ДСК на мікрокалориметрі ДСМ-2М [193]. Зразки досліджуваних мембран для встановлення рівноважного стану попередньо витримували у відповідному розчині протягом доби. Маса зразків становила 0,0010 – 0,0015 г. Їх запресовували в алюмінієві контейнери та охолоджували рідким азотом протягом 1 – 2 хв до температури 223 К. Далі систему витримували протягом декількох хвилин для встановлення рівноваги. Потім знімали термограми зі швидкістю сканування 4 град/хв у температурному інтервалі 223 – 283 К, фіксуючи фазові переходи при плавленні льоду [194]. Точність виміру температури становила $\pm 0,5$ К. Розрахунок вмісту замерзаючої води проводився за ендотермами плавлення льоду та калібрувальної залежності маса води – площа піку. Вміст незамерзаючої води визначається по різниці

загального вологовмісту та вмісту замерзаючої води. Вимірювання проводили по 10 разів. Точність виміру кількості води становила $\pm 0,0005$ г/г.

2.2.12. Оцінка достовірності результатів експериментів. Для оцінки достовірності отриманих експериментальних даних використовували статистичні методи обробки результатів. Кількість визначень (n) у середньому дорівнювала п'яти при статистичній вірогідності $P = 0,95$. Для оцінки достовірності розраховували відносне квадратичне відхилення (S_r) та інтервал довіри (μ).

Відносне квадратичне відхилення отриманих величин розраховували за формулою:

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}}, \quad (2.17)$$

де S – стандартне відхилення; \bar{x} – середнє арифметичне значення величини, що визначається.

Стандартне відхилення розраховували за формулою:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (2.18)$$

де \bar{x} – середнє арифметичне значення величини, що визначається; x_i – її поточне значення; n – кількість визначень.

Інтервал довіри (μ) визначали за формулою:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}, \quad (2.19)$$

де t_p – критерій Стьюдента при статистичній вірогідності $P = 0,95$.

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОЗВ'ЯЗКУ МІЖ ІЗОТОПНИМ СКЛАДОМ, АНОМАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ТА ЗДАТНІСТЮ ВОДИ ДО АСОЦІАЦІЇ

За останні десятиріччя були зроблені численні спроби пояснити аномальні властивості води (моделі Полінга, Робінсона, Такахаші, Чапліна та ін.) [209–214]. Деякі автори вважають, що аномальність властивостей обумовлена наявністю в воді таких фрагментів, як H_3O^+ , OH^- , HOD та OD^- [94]. Інші вважають, що більш впливом є структурний фактор. Як зазначалося у РОЗДІЛІ 1, найбільш сміливою та обговорюваною теорією, яка могла б повною мірою пояснити причини аномальних характеристик води, є теорія кластерної структури води [212]. Проте більшість методів, які використовуються для дослідження структури рідкої води, не можуть надати вичерпну та безсумнівну інформацію через однозначну інтерпретацію отриманих даних. Так, описані густинні неоднорідності [215] з розміром близько 1 нм, які зареєстровані методом малокутового рентгенівського розсіювання, автори відносять до певних кластерів води. У роботі [216], навпаки, той факт, що зареєстровані густинні неоднорідності у рідкій воді є кластерами, ставиться під сумнів.

Крім того жодна із запропонованих моделей структури рідкої води не враховує її ізотопний склад і, в результаті, не в повній мірі може розкрити її складність, а також істинні причини «аномальності» її властивостей.

В зв'язку з цим у даному РОЗДІЛІ представлені експериментальні дослідження впливу кількості дейтерію на фізико-хімічні властивості зразків води різного ізотопного складу, його ролі в процесах асоціації води та її аномальних властивостях.

Щодо важкої води, то вона широко використовується у атомній енергетиці у якості уповільнювача нейтронів, тому її фізичні властивості добре відомі. Точки кипіння і замерзання такої води відрізняються від

відповідних показників нормальної води. Вона також відома як речовина, шкідлива для живих істот та токсична для клітин [216].

3.1. Вплив концентрації дейтерію на фізико-хімічні властивості води

Перелік аномальних властивостей води нараховує більше 60 пунктів. Найбільш відомими серед них є високі значення теплоємності, точки кипіння, поверхневого натягу, в'язкості, теплоти випаровування, низькі значення стиснення, термічного коефіцієнта розширення тощо. Також нетипову поведінку вода проявляє в районі 4 °С (найбільше значення густини при мінімальному об'ємі). Проте густина, кінематична в'язкість та поверхневий натяг рідин є одними з найважливіших фізичних властивостей, без знання яких неможливо вирішити багато завдань в галузі біофізики, тепло- і масообміну, гідродинаміки, кріобіології та інших сфер. Саме тому для дослідження були обрані ці показники.

При 0 °С у структурі льоду усі атоми водню знаходяться у «зв'язаному» стані. При поступовому підвищенні температури води збільшується й кількість розірваних водневих зв'язків. Цей процес супроводжується зменшенням об'єму та збільшенням густини. Однак слід зазначити, що необхідно враховувати "конкурентний" процес термічного розширення, який діє протилежним чином (зменшує густину). Нижче 4 °С при атмосферному тиску коефіцієнт теплового розширення води $\left\{ \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\}$ негативний.

Величина β також відображає кореляції між коливаннями ентропії та об'єму, які є позитивними при температурі вище 4 °С, але абсолютно не узгоджуються при температурі нижче 4 °С, при якій зменшення об'єму призводить до відповідного збільшення ентропії [179]. При збільшенні температури від 0 °С до 4 °С ефект розриву водневих зв'язків переважає над термічним розширенням, таким чином, загальний об'єм зменшується (більші асоціати молекул води розпадаються на дрібні). Зменшення об'єму

призводить до збільшення густини, максимум якої припадає на 4 °С. У цій точці збільшення густини внаслідок розриву водневих зв'язків врівноважується ефектом термічного розширення, яке викликає зменшення густини. При температурах вище 4 °С ефект термічного розширення превалює над руйнуванням водневих зв'язків, що в свою чергу призводить до зменшення густини [213, 214].

Таким чином, можна припустити, що в температурному діапазоні від 0 до 4 °С збільшення кількості атомів водню, не пов'язаних водневими зв'язками, може відбуватися через розпад великих асоціатів молекул води на менші. Зменшення їх розміру призводить й до зменшення об'єму, який обернено пропорційний густині.

Для експериментального підтвердження зв'язку аномальних властивостей води з її структурою при температурах 4 та 20 °С було досліджено густину, кінематичну в'язкість та поверхневий натяг води з різним вмістом дейтерію (табл. 3.1). Характер зміни цих параметрів наведено на рис. 3.1, 3.2.

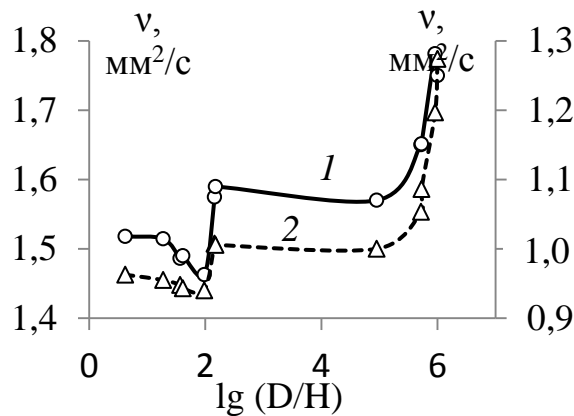


Рисунок 3.1 – Залежність кінематичної в'язкості (v) води з різним вмістом дейтерію від його концентрації ($\lg D/H$). $T = 4$ °С (1) та 20 °С (2).

Таблиця 3.3

Кінематична в'язкість, поверхневий натяг та густина зразків води з різною кількістю дейтерію при 4 та 20 °С

D/H, ppm	Кінематична в'язкість, мм ² /с		Поверхневий натяг, мН/м		Густина, г/см ³	
	4 °С	20 °С	4 °С	20 °С	4 °С	20 °С
2,0	1,5458±0,0017	0,9923±0,0017	76,27±0,01	73,93±0,01	1,0001±0,00015	0,9979±0,00015
4,2	1,5179±0,0017	0,9626±0,0017	76,39±0,01	73,93±0,01	0,9995±0,00015	0,9982±0,00015
18,9	1,5145±0,0017	0,9550±0,0017	77,58±0,01	75,04±0,01	0,9995±0,00015	0,9999±0,00015
37,0	1,4863±0,0017	0,9480±0,0017	77,58±0,01	75,04±0,01	0,9998±0,00015	н/в±
41,3	1,4900±0,0017	0,9430±0,0017	77,34±0,01	75,1±0,01	0,9999±0,00015	0,9999±0,00015
96,5	1,4627±0,0017	0,9400±0,0017	77,58±0,01	72,58±0,01	1,0004±0,00015	1,0004±0,00015
144,7	1,5746±0,0017	1,0075±0,0017	75,49±0,01	72,58±0,01	1,0003±0,00015	0,9975±0,00015
150,0	1,5896±0,0017	1,0057±0,0017	74,87±0,01	72,75±0,01	1,0003±0,00015	1,0001±0,00015
520000	1,6502±0,0017	1,0534±0,0017	74,83±0,01	70,39±0,01	н/в	н/в
530000	1,6514±0,0017	1,0862±0,0017	74,87±0,01	70,39±0,01	1,0585±0,00015	1,0532±0,00015
910000	1,7813±0,0017	1,1968±0,0017	70,08±0,01	67,08±0,01	1,1052±0,00015	1,1052±0,00015
1000000	1,7500±0,0017	1,2740±0,0017	69,93±0,01	67,80±0,01	1,1040±0,00015	1,1042±0,00015

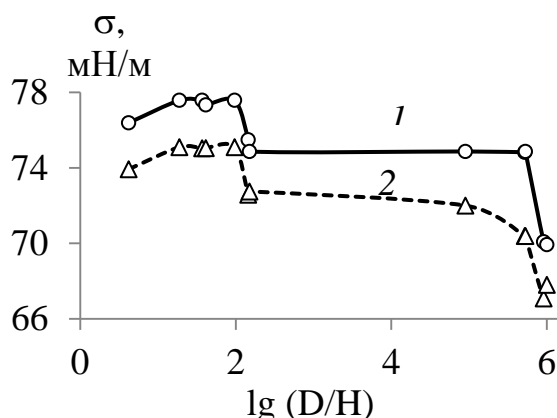


Рисунок 3.2 – Залежність поверхневого натягу (σ) води з різним вмістом дейтерію від його концентрації ($\lg D/H$). $T = 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1) та $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2)

Як видно представлені залежності нелінійні, мають перегини при однакових концентраціях дейтерію. Можна виділити чотири явно виражених концентраційних діапазони: I – < 150 ppm; II – $\sim (150 \div 40000)$ ppm; III – $\sim (40000 \div 90000)$ ppm; IV – > 90000 ppm. Такий характер залежностей спостерігається при обох температурах. При цьому досліджені параметри для температури $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ дещо вищі.

Проте у першому концентраційному діапазоні також можна відзначити дві критичні концентрації ~ 20 та 40 ppm (рис. 3.3). З ростом концентрації дейтерію до ~ 20 ppm спостерігається збільшення величини поверхневого натягу при сталих значеннях кінематичної в'язкості та густини. Подальше збільшення концентрації дейтерію призводить навпаки до падіння кінематичної в'язкості та зростання густини зразків води і сталому поверхневому натягу. При цьому при 40 ppm дейтерію має місце сплеск на всіх отриманих залежностях.

Отже, отримані експериментальні дані, що встановлюють обернено-пропорційну залежність густини та кінематичної в'язкості, підтверджують той факт, що незначні зміни в значеннях густини не є похибкою визначення і можуть бути використані для пояснення процесів, що спостерігаються для води з різним вмістом дейтерію.

Другий концентраційний діапазон характеризується різкими змінами величин кінематичної в'язкості (зростання) та поверхневого натягу (падіння) при сталій густині.

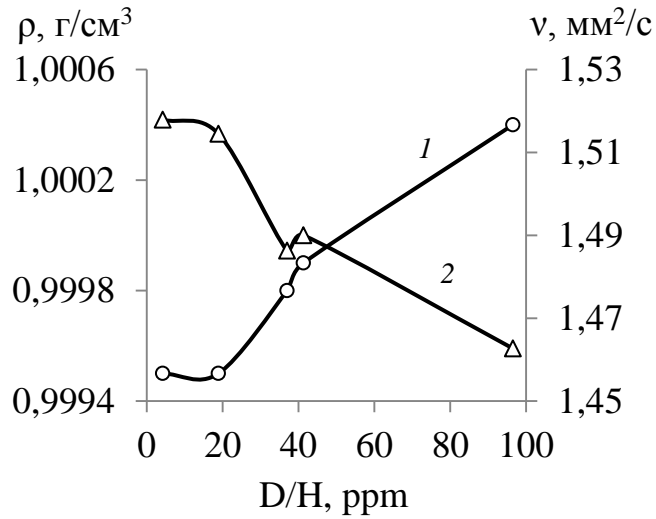


Рисунок 3.3 – Початкові ділянки концентраційних залежностей густини (ρ) (1) та кінематичної в'язкості (ν) (2) води з різним вмістом дейтерію. $T = 20$ °C.

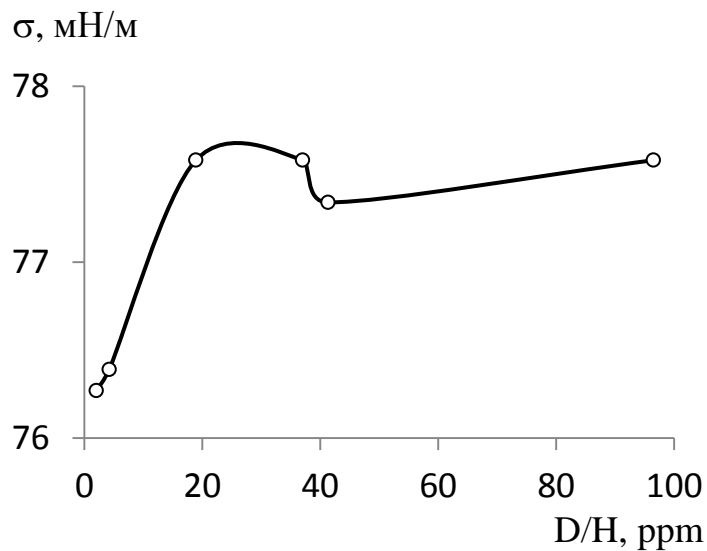


Рисунок 3.4 – Початкові ділянки концентраційної залежності поверхневого натягу (σ) води з різним вмістом дейтерію. $T = 20$ °C.

Для третього діапазону характерним є достатньо широкий концентраційний інтервал зі сталістю досліджуваних властивостей (див. рис. 3.1, 3.2).

Збільшення концентрації дейтерію більше 90000 ppm (IV діапазон) призводить до стрімких змін усіх досліджуваних параметрів: до зростання кінематичної в'язкості та густини (див. табл. 3.1) та до падіння поверхневого натягу.

Було встановлено, що й інші фізико-хімічні властивості води в залежності від вмісту дейтерію мають подібний характер. Так точки перегинів на концентраційних залежностях рН (рис. 3.5, *a*), питомої електропровідності (рис. 3.5, *б*), окисно-відновного та електрокінетичного потенціалів (рис. 3.6, 1,2) добре корелюють із точками перегинів для в'язкості, густини та поверхневого натягу.

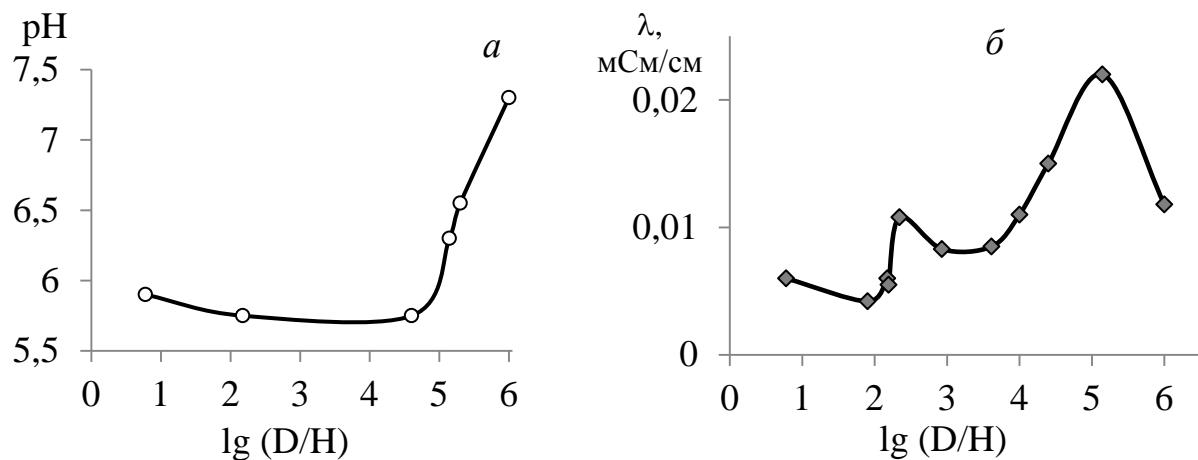


Рисунок 3.5– Залежності зміни рН (*a*) та питомої електропровідності (λ) (*б*) від концентрації дейтерію ($\lg D/H$) у зразку: $T = (18 \pm 2)^\circ\text{C}$ (*a*) та 25°C (*б*).

На жаль, для в'язкості та поверхневого натягу не вистачає експериментальних точок в діапазоні 40000 ppm. Даний експеримент проводили у 2011 році на модельних зразках води, які було приготовано в Москві. Проте співпадіння точок перегинів при 150 і 90000 ppm підтверджує

закономірність впливу концентрації дейтерію на фізико-хімічні властивості води.

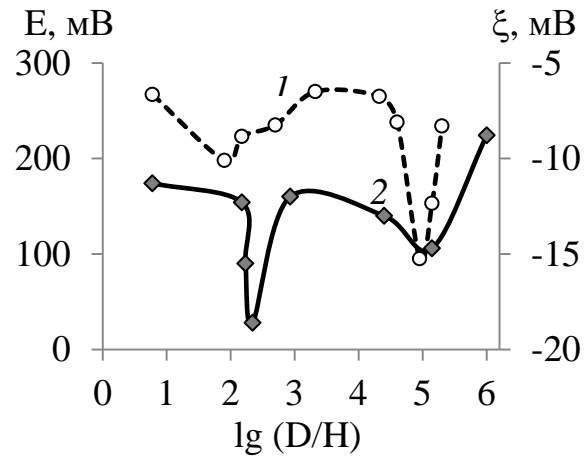


Рисунок 3.6—Залежність окислювально-відновного (E) (1) та електрокінетичного (ξ) (2) потенціалів від концентрації дейтерію (lg D/H) у зразку: T = (18 ± 2) °C (1) та 25 °C (2).

Отже існування однакових точок перегинів на концентраційних залежностях зміни різних фізико-хімічних властивостей води в залежності від вмісту дейтерію може бути експериментальним підтвердженням процесу самоорганізації води під впливом добавок дейтерію, тобто того, що вода є відкритою системою, здатною до самоорганізації. При цьому концентрацію дейтерію можна розглядати як керуючий параметр (пов'язаний з надходженням зовні енергії/речовини), а точки перегинів на концентраційних залежностях – як точки біфуркації. При подоланні деякого критичного значення керуючого параметра система спонтанно переходить у новий упорядкований стан.

Для підтвердження висунутих припущень було оптичними методами, заснованими на реєстрації дифракційної картини, досліджено вплив концентрації дейтерію на асоціацію води, що буде викладено в наступному підрозділі.

3.2. Дослідження впливу дейтерію на процеси асоціації води оптичними методами

Процеси асоціації води можуть супроводжуватися розривом та утворенням нових зв'язків між "обривками" вихідних молекул, що, в свою чергу, може призводити до утворення областей флуктуацій з різною густиною. Провести вимір і аналіз флуктуацій інтенсивності розсіяного світла в об'ємі через різні проміжки опромінення дозволяє метод динамічного розсіювання світла. Завдяки випадковому руху частинок, викликаному Броунівським рухом, інтенсивність розсіяного світла осцилює щодо свого середнього значення. За частотою цих осциляцій можна отримати інформацію про коефіцієнт дифузії частинок, який, в свою чергу, залежить від розмірів частинок. Крім того, МДС відноситься до методів дослідження, що не порушує цілісності зразків. Тому цей метод широко використовується для вивчення процесів агрегації і дисоціації молекул; дозволяє успішно визначати їх розміри. Також до методів дослідження, які не порушують цілісність водних зразків можна віднести й метод малокутового розсіювання світла, який лежить в основі лабораторної установки «Кластер 1». Використання паралельно двох оптичних методів обумовлено їх різним розмірним діапазоном вимірювання, який для аналізатора Zetasizer ZS складає 1 – 6500 нм, а для приладу «Кластер 1» 1 – 90 мкм.

Отже за допомогою МДС для зразків води з різним вмістом дейтерію в інтервалі 1–6500 нм фіксуються оптичні неоднорідності, відповідно, одного та/або двох розмірів (табл. 3.2). Як видно з таблиці, для концентрації дейтерію до 140000 ppm виявлені оптичні неоднорідності 50 – 100 нм і ~ 350 нм, а при більш високих його концентраціях – тільки одного розміру ~ 350 нм (для 140000 ppm) і ~ 755 нм (для важкої води 99, 96%). При цьому вміст оптичних неоднорідностей до ~ 100 нм не перевищує ~ 20% і після досягнення концентрації дейтерію ~ 150 ppm їх кількість зменшується. Слід

виділити легку воду (6 ppm), для якої не спостерігаються оптичні неоднорідності до 100 нм, але присутні великі \rightarrow 5000 нм.

Таблиця 3.2

Розміри оптичних неоднорідностей, отримані за допомогою МДС у водних розчинах з різним вмістом дейтерію. $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

D/H, ppm	$d1$, нм	I, %	$d2$, нм	I, %	$d3$, нм	I, %
4,2	56	14	428	86	–	–
6	–	–	358	86	5200	14
100	81	17	372	83	–	–
150	97	17	342	83	–	–
250	80	10	247	90	–	–
900	57	6	373	94	–	–
140000	–	–	352	100	–	–
1000000	–	–	755	100	–	–

Залежність гідродинамічного діаметру та діаметру оптичних неоднорідностей, що домінують у досліджених модельних розчинах з різним вмістом дейтерію, яка отримана методом динамічного розсіювання світла, наведена на рис. 3.7. Перегини на даних залежностях добре корелюють з перегинами відповідних залежностей, отриманих за допомогою приладу «Кластер 1», який чутливий в мікронній області (рис. 3.8). Точки перегинів на даних залежностях добре корелюють між собою. При цьому абсолютні величини розмірів, які отримані за допомогою різних приладів, не співпадають, що обумовлено різними розмірними діапазонами, в яких відбувається усереднення результатів. Проте це підтверджує, що досліджені зразки води мають оптичні неоднорідності, як в нанометровій, так і в мікронній областях.

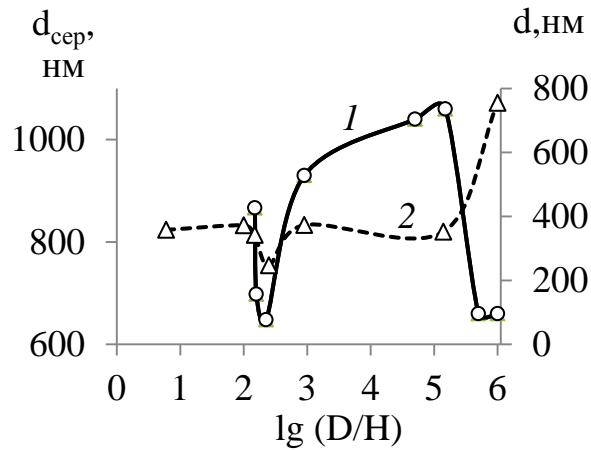


Рисунок 3.7 – Залежність середнього гідродинамічного діаметру ($d_{\text{сep}}$) (1) та розміру домінуючих оптичних неоднорідностей (d) (2) від концентрації дейтерію ($\lg D/H$) в модельних розчинах (за допомогою МДС).

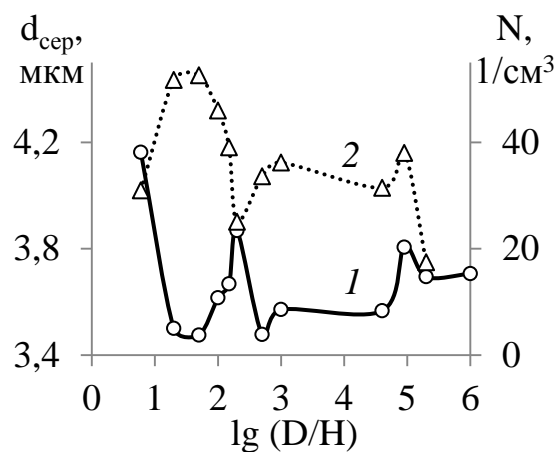


Рисунок 3.8 – Залежність середнього розміру ($d_{\text{сep}}$) (1) та кількості часток (N) (2) оптичних неоднорідностей від концентрації дейтерію ($\lg D/H$) в модельних розчинах (методом малокутового розсіювання).

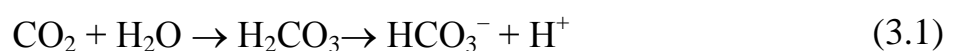
Отже, ми бачимо, що характер концентраційних змін усіх властивостей подібний (рисунки 3.5, 3.6, 3.7, 3.8), а їх перегини співпадають також і на структурних залежностях. Тобто ефекти, які ми спостерігаємо, не є випадковими, вони взаємопов'язані. Ми експериментально підтверджуємо ці зміни на основі структурних уявлень про розчини, тобто дані точки можна розглядати як критичні, характерні для самоорганізованих систем, в яких динаміка системи зазнає якісної перебудови, переходячи з одного

структурного стану в інший. Тобто зміна структури води впливає на усі її властивості.

Аналізуючи криві фізико-хімічних показників, а також структурних параметрів в залежності від концентрації дейтерію у водному зразку, можна зробити висновок про наявність різних станів водної системи, що можна пов'язати з ефектом проникнення молекул D₂O у пустоти структури протієвої води [205], руйнуванням тетраедричних структури останньої і утворенням змішаних асоціатів.

Потрапляння молекул D₂O у пустоти локальних молекулярних утворень або між ними викликає або їх стабілізацію, або перебудову в напрямку зміцнення структури води. Крім того, потрапляння добавок D₂O в пустоти структури води може відбуватися за двома механізмам: проникнення і проникнення–заміщення. При малих концентраціях, будучи невеликими за розміром, молекули D₂O, потрапляючи у пустоти локальних молекулярних утворень, ймовірно, зберігають просторове розташування їх молекул і мало впливають на фізико-хімічні властивості води (до ~ 90 ppm).

Подальше збільшення концентрації дейтерію до ~ 200 – 250 нм призводить до руйнування структури протієвої води, що супроводжується збільшенням питомої електропровідності, окислювально-відновного і електрокінетичного потенціалів. Дані зміни, ймовірно, пов'язані з впливом CO₂, який знаходиться в пустотах локальних молекулярних утворень і «вивільнюється» в результаті руйнування структури води. «Вивільнений» CO₂ взаємодіє з водою з утворенням карбонатів і гідрокарбонатів, які збільшують електропровідність і величину електрокінетичного потенціалу, за реакціями:



Таким чином, екстремуми при 200 – 250 ppm на концентраційних залежностях досліджуваних параметрів свідчать про участь в процесі структурної перебудови карбоксильних іонів.

Концентраційний інтервал 200 (250) – 40000 ppm, ймовірно, можна зв'язати з утворенням змішаних міжмолекулярних асоціатів $\text{H}_2\text{O} - \text{D}_2\text{O}$, що характеризуються незмінністю досліджених властивостей.

Екстремуми на концентраційних залежностях досліджених параметрів при 40000 ppm, ймовірно, вказують на повну відсутність вільної протієвої води, яка не бере участі в утворенні як змішаних міжмолекулярних асоціатів $\text{H}_2\text{O} - \text{D}_2\text{O}$, так і гідратних оболонок іонів домішок. Подальше збільшення концентрації дейтерію призводить до запозичення молекул протієвої води з гідратних оболонок іонів. Даний ефект характерний і для розчинів електролітів [203], де збільшення концентрації електроліту через конкуренцію іонів за розчинник призводить до того, що всі молекули розчинника координуються навколо катіонів (в цьому випадку їх гідратація енергетично більш вигідна, ніж аніонів) [204]. Ймовірно, гідратація D_2O також енергетично більш вигідна, що призводить до поступової дегідратації гідрокарбонатних аніонів, домінуючих в досліджених зразках. Дегідратація сприяє збільшенню рухливості і реакційної здатності, обумовлюючи зміни, що спостерігаються на рис. 3.5, 3.6. Перерозподіл молекул H_2O між гідратними оболонками закінчується при концентрації дейтерію 90000 ppm. Відбувається зміна розчинника H_2O на D_2O . При цьому область складу водних розчинів, в якій, в основному, зберігається структура D_2O досить велика (> 90000 ppm). Це, ймовірно, пов'язано з більш високою міцністю дейтерієвого зв'язку.

Для пояснення причин структурних змін, які спостерігаються, нами зроблено припущення, що досліджені модельні розчини є сумішшю двох неелектролітів – легкої та важкої води. У зв'язку з цим концентраційні залежності властивостей водних розчинів від вмісту дейтерію дозволяють виділити як мінімум три області структури: легка, змішана та важка вода.

Для концентрованих розчинів переважають відповідно: структура протієвої води з включеннями дейтерію та структура важкої води з включеннями протієвих молекул. В області середніх концентрацій відбувається, ймовірно, перехід структури, характерної для протієвої води, до структури важкої, які знаходяться між собою в динамічній рівновазі. На існування подібних міжмолекулярних асоціатів у системі вода – метанол вказує ряд авторів [206, 207].

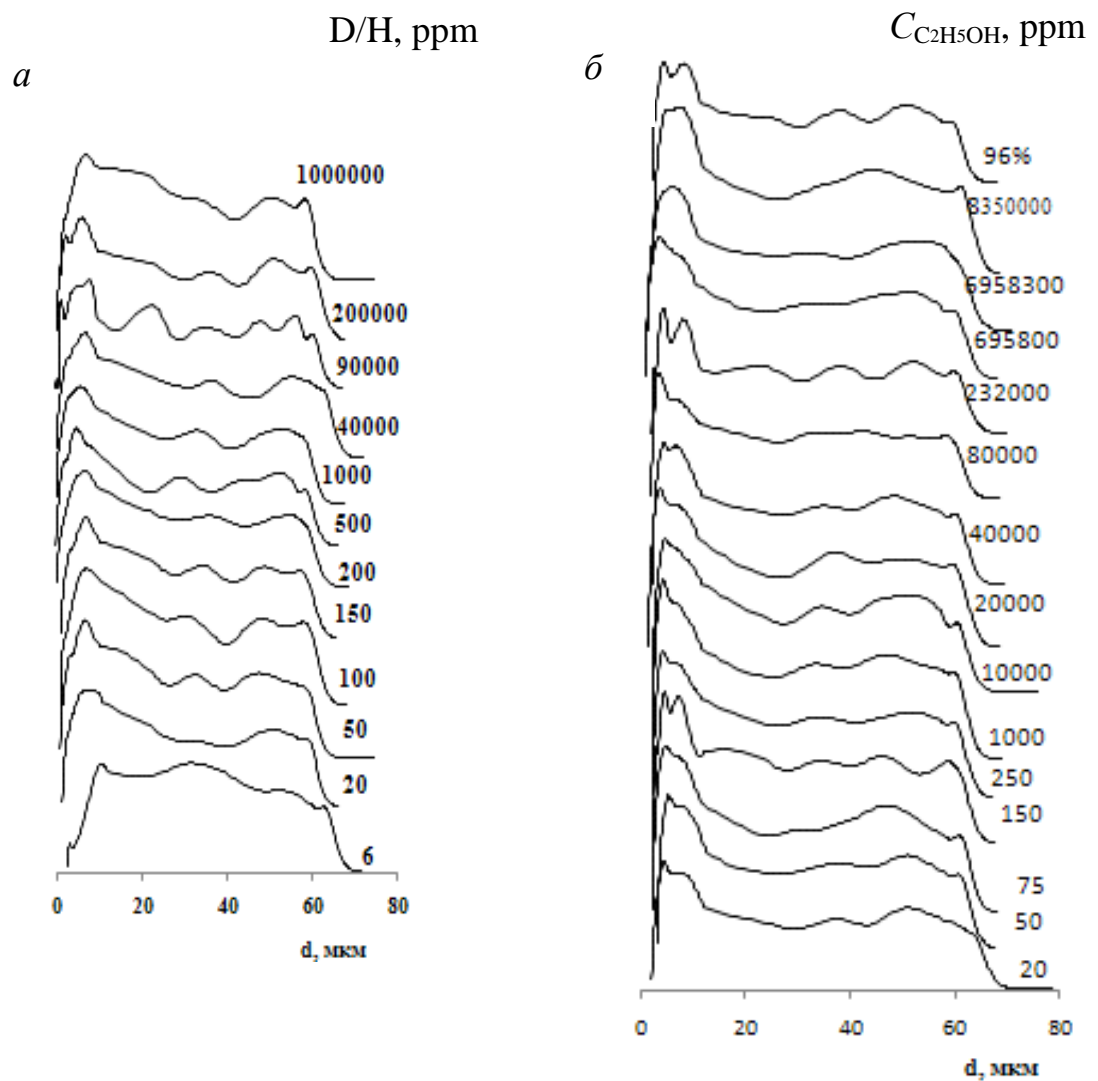


Рисунок 3.9 – Розподіл за розміром оптичних неоднорідностей у модельних зразках води з різним вмістом дейтерію (а) та у системі вода – етанол (б) (методом малокутового розсіювання світла)

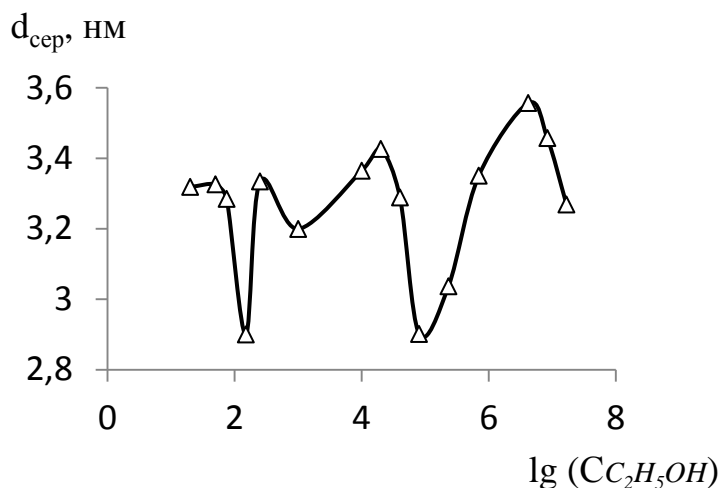


Рисунок 3.10 – Залежність середнього розміру ($d_{сep}$) оптичних неоднорідностей від концентрації спирту ($\lg C_{C_2H_5OH}$) у модельних розчинах (методом малокутового розсіювання світла).

3.3. Дослідження можливості використання вакуумного ультрафіолетового опромінення для вивчення процесів асоціації води різного ізотопного складу

На сьогодні жодний з наявних методів теоретичного моделювання, а також експериментальних досліджень не в змозі дати відповідь на питання про реальний стан води, а також вплив на неї концентрації важкого ізотопу водню – дейтерію. Тому пошук, розробка нових та вдосконалення вже існуючих методів дослідження води, як гетерофазної системи, не втрачає своєї актуальності.

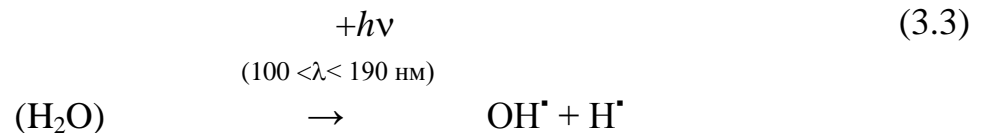
В об'ємі вода складається з двох компонентів – вільних від водневих зв'язків молекул води та молекул води, які входять до молекулярних асоціатів (кластерів) [195]. Розмір таких асоціатів може коливатися від 6 – 20 молекул (мікрокластери) до 20 – 100 (малі кластери) та, навіть, більше (гігантські кластери можуть містити до 10^{13} молекул HDO) [196]. Від розміру цих асоціатів, а саме від кількості в них молекул, можуть залежати властивості води [12].

Як вже наголошувалося, існуючі методи дослідження структурних характеристик води деформують ближню структуру води, що є однією з

причин, неможливості виявлення асоціатів малих розмірів. Про існування такого роду асоціатів можна говорити, в основному, на підставі результатів розрахункових методів [197].

З іншого боку важливим та актуальним є пошук нових експериментальних підходів щодо встановлення існування та вивчення особливостей структурних неоднорідностей води.

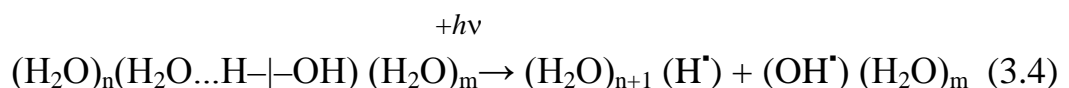
Існування пероксиду водню в природі нерозривно пов'язане з водою. Поява H_2O_2 у природних водах зазвичай пояснюється результатом фотолізу водяної пари в атмосфері під дією порівняно короткохвильової радіації в оптичній полосі Шумана-Рунге ($100 < \lambda < 190$ нм, тобто до порогу іонізації води $\lambda > 98,5$ нм) [198]:



Продукти радикальної дисоціації води утворюють H_2O_2 двома наступними шляхами:

- під час рекомбінації гідроксил-радикалів $\text{OH}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$
- під час захоплення водневих радикалів молекулами атмосферного кисню $\text{H}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$.

В той же час не завжди приймається до уваги можливість механохімічної деструкції рідкої води як динамічної нестабільної системи під дією різних деформацій та коливань. У цьому випадку, як і під час фотолізу, утворенню H_2O_2 у воді передують радикальна дисоціація води. Таке перетворення в міжмолекулярних асоціатах води, яке відбувається шляхом реакції розриву зв'язку Н–ОН можна записати у наступному вигляді:



Тобто у природі дисоціація молекул води, а також реакції за участю OH^\bullet -радикалів та H^\bullet -атомів відбуваються у асоційованому стані рідкої води, коли радикали H^\bullet та OH^\bullet (що з'являються під час дисоціації) присутні у воді у сольватованому вигляді в порожнинах, утворених сукупністю молекул води [199]. До того ж, H^\bullet та OH^\bullet радикали такого типу при утворенні у структурних порожнинах водних асоціатів можуть мати велику тривалість життя (більш, ніж десятки секунд). Це один з найважливіших факторів, що впливає на реакції радикалів води між собою і з іншими домішками, що присутні у воді (наприклад, домішки мікроелементів, ізотопи водню, розчинені гази тощо).

Таким чином, утворення OH^\bullet -радикаліву результаті процесу фотолізу води, а також H_2O_2 – процесу їх рекомбінації, ймовірно, залежить від того, в якій мірі молекули води є асоційованими. У роботах [200 – 202] запропоновано використати фотоліз води для дослідження її структури.

Отже, спектрофотометричним методом отримано кінетичні криві генерації H_2O_2 під час опромінення вакуумним ультрафіолетом зразків дистильованої, легкої води та модельних зразків, приготованих шляхом їх змішування з важкою водою (рис. 3.11). Для зручності аналізу на цих рисунках представлені нормовані (на максимальну) концентрації H_2O_2 , утвореного при ВУФ-фотолізі різних зразків води.

Показано, що кінетичні криві утворення пероксиду водню при ВУФ-фотолізі мають різний характер. Кінетичні криві утворення пероксиду водню проходять через точки максимуму. Зменшення концентрації H_2O_2 після досягнення максимальних значень обумовлено, ймовірно, його розкладом внаслідок окисно-відновних реакцій у водній системі під час УФ-опромінення:

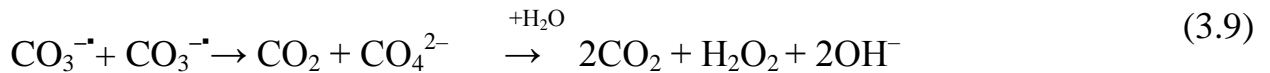


Для дистильованої води кінетична крива характеризується двома піками при різному часі опромінення даного зразка води (рис. 3.11, крива 2), що можна пояснити впливом рН та розчиненого CO_2

CO_2 при ВУФ-обробці взаємодіє з OH^\bullet з утворенням карбонат радикалів:



які, як конкуренти за OH^\bullet можуть зменшувати або збільшувати вихід пероксиду водню:



Необхідно зазначити, що для зразків легкої води (4,2 – 6 ppm), яка була отримана від різних виробників, спостерігається абсолютно різний характер кінетичних кривих утворення H_2O_2 (див рис. 3.11, криві 1, 2). Розподілення за розмірами оптичних неоднорідностей зразків легкої води, отримані методом динамічного світлорозсіювання, також відрізняються (рис. 3.12) і добре корелюють з даними експериментів з їх фотолізу. Менші оптичні неоднорідності води (див. рис. 3.11, а), вочевидь, легше піддаються фотолізу при нетривалому ВУФ-опроміненні, що підтверджується вищим виходом H_2O_2 для зразка 1 (див рис. 3.10, крива 1). У свою чергу, крупніші оптичні неоднорідності в розчині зразка 2 (рис. 3.11, б) характеризуються низькими концентраціями утвореного H_2O_2 при нетривалій ВУФ-обробці (див рис. 3.10, крива 2).

На нашу думку, дані відмінності обумовлені або різним механізмом впливу D_2O , що, як нам здається, мало вірогідно при таких незначних різницях у його концентраціях, або хімічною чистотою зразків води – наявністю гідрокарбонат-іонів (повністю видалити CO_2 неможливо), а також

катіонів металів, які можуть не видалятися або вноситися у процесі отримання легкої води (РОЗДІЛ 2, табл. 2.2).

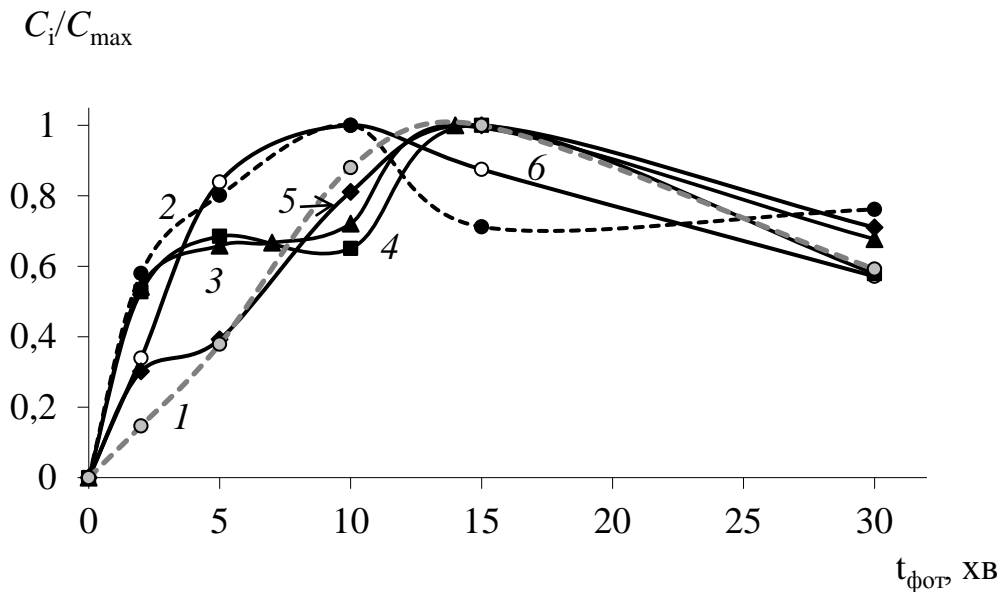


Рисунок 3.11–Кінетика утворення пероксиду водню (C_i/C_{max}) у процесі ВУФ-опромінення ($t_{фот}$) зразків води з різною концентрацією дейтерію (ppm): 1 – 4,2; 2 – 6; 3 – 150; 4 – 40000; 5 – 140000; 6 – 200000. $T=(18\pm 2)^\circ\text{C}$.

Як видно з таблиці 2.2, зразки 2 – 4 мало відрізняються за змістом досліджених іонів. Для зразка 1 концентрація деяких компонентів (Na, K, Li, Sr, Mn, Co) вища у понад 10 разів. Встановлено, що подібні концентрації електролітів можуть суттєво впливати на характер кінетичної кривої утворення H_2O_2 в процесі фотолізу води. Вплив $0,5 \text{ мг/дм}^3$ гідрокарбонатів натрію і калію наведено на рис. 3.13.

З рисунка видно, що характер кінетичних кривих утворення H_2O_2 залежить від природи іона. Так, іони K^+ в результаті нетривалої ВУФ-обробки проби (2 – 5 хв) сприяють збільшенню виходу H_2O_2 , а іони Na^+ навпаки – незначному зменшенню. Показано, що не тільки природа іонів, але і їх концентрація впливає на вихід H_2O_2 (рис. 3.14).

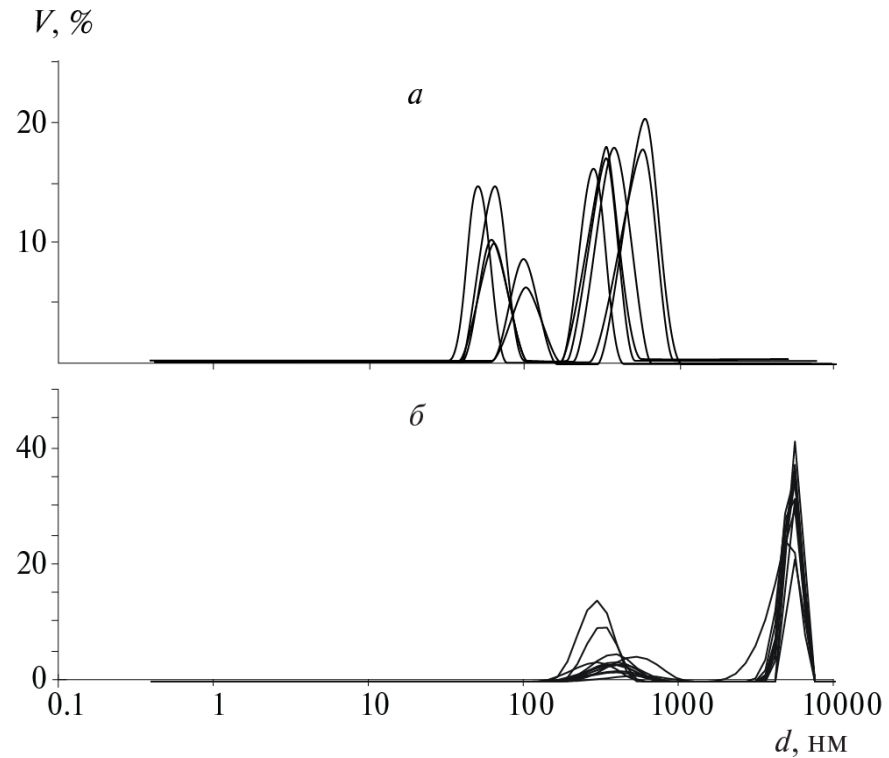


Рисунок 3.12– Розподіл за розмірами оптичних неоднорідностей у зразках легкої води: *a* – зразок 1 (легка вода 4,2 ppm); *б* – зразок 2 (легка вода 6,0 ppm).

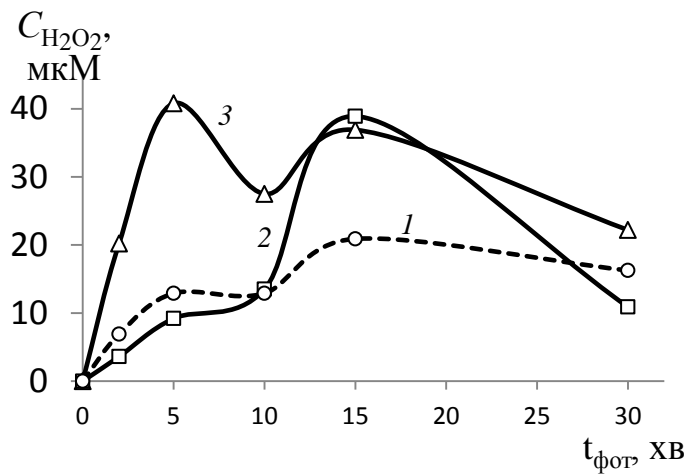


Рисунок 3.13– Залежність утворення пероксиду водню ($C_{H_2O_2}$) в процесі ВУФ-опромінення дистильованої води (1), $NaHCO_3$ (2), $KHCO_3$ (3) від тривалості опромінення ($t_{фот}$). $C(HCO_3^-) = 0,5 \text{ мг/дм}^3$, $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

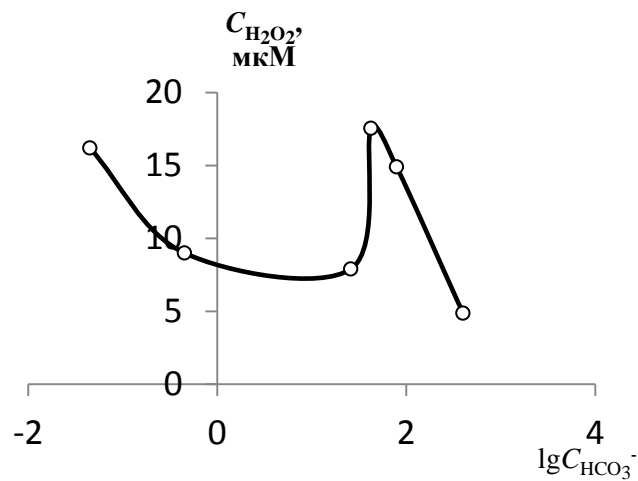


Рисунок 3.14 – Залежність утворення пероксиду водню ($\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$) в процесі ВУФ-опромінення розчину NaHCO_3 від його концентрації ($\lg C_{\text{HCO}_3^-}$). $T = 20 \pm 2$ °С, тривалість обробки 5 хв.

Встановлено, що природа іона і його концентрація впливають також на розподіл розмірних спектрів розчинів електrolітів. Особливо істотно цей вплив спостерігається при невисоких їх концентраціях (рис. 3.15).

Ймовірно, процеси пов'язані з впливом електrolітів на структурування води складні і безперервно змінюються при зміні їх концентрації. Аналіз розмірних спектрів оптичних неоднорідностей, які спостерігаються в розчинах гідрокарбонатів в широкому діапазоні концентрацій, показує тенденцію до руйнування структури води для KHCO_3 і – до зміцнення структури для NaHCO_3 , тим самим підтверджуючи відомий вплив типу гідратації на структурованість води і можливість її зміни при незначних коливаннях концентрацій електrolітів [203, 204]. Концентрації дейтерію 4,2 і 6 ppm співвідносні з дослідженими концентраціями гідрокарбонатів і, можливо, також можуть відрізнитися за своїм впливом на структурованість протієвої води. У зв'язку з цим, спроби пояснення відмінностей у властивостях двох зразків легкої води не мали успіху. Тому в подальших дослідженнях з вивчення впливу концентрації D_2O на властивості водних

розчинів для приготування сумішей використовували зразок 2 (6 ppm), чистіший і близький за хімічним складом до дистильованої і важкої води.

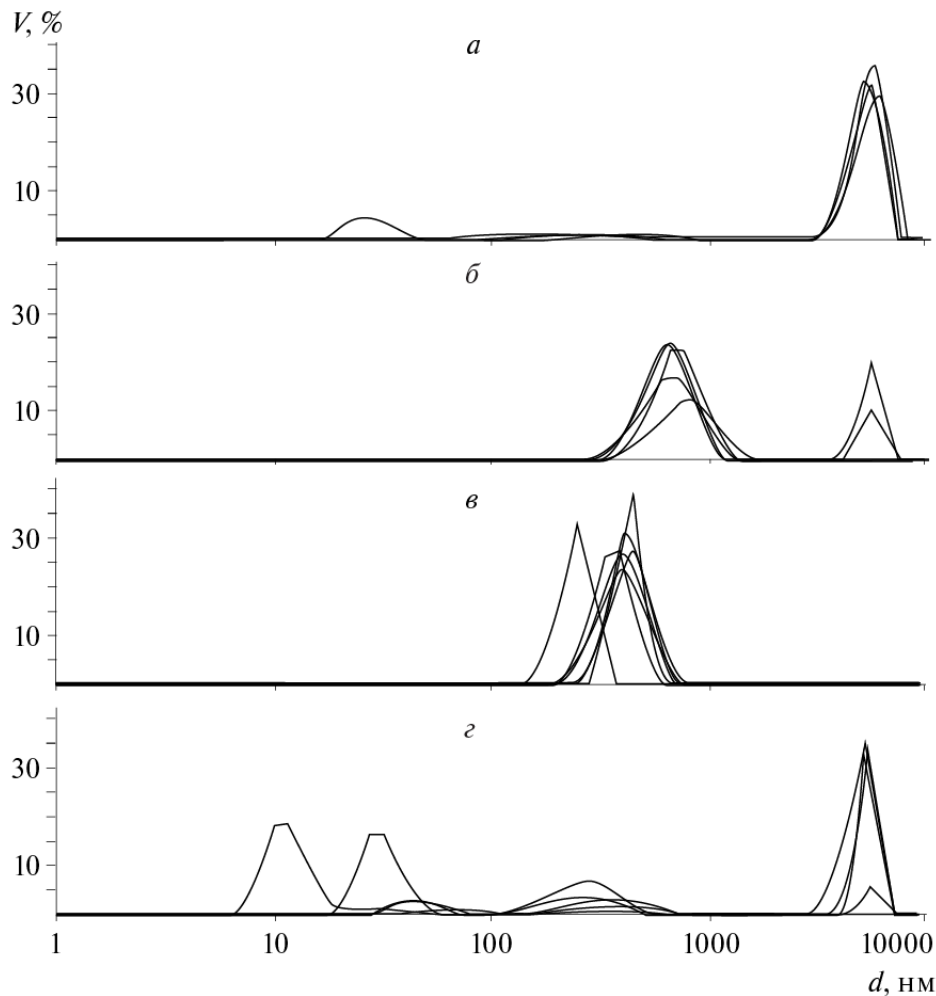
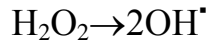


Рисунок 3.15 – Розмірні спектри оптичних неоднорідностей водних розчинів гідрокарбонату натрію (*а*, *б*) і калію (*в*, *г*). $C_{\text{солей}}$, мкМ: 20 (*а*, *в*), 100 (*б*, *г*), $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Отже, як вже було показано раніше на рис. 3.11, характер кінетичних кривих утворення H_2O_2 залежить від концентрації дейтерію. Для зразків води, що містять малі (6 ppm) і високі (> 200000 ppm) концентрації дейтерію, при нетривалому опроміненні (до 15 хв) спостерігається один чітко виражений максимум при 15 хв і 10 хв, відповідно. Для інших представлених кривих фіксуються два максимуми (при 2 – 5 і 15 хв опромінення). До того ж, зі збільшенням концентрації дейтерію вони мають більш виражений

характер. Для всіх зразків води при тривалості опромінення понад 15 хв спостерігається зниження концентрації H_2O_2 , що пов'язано з тим, що починає переважати конкуруючий процес – розкладання H_2O_2 :



Отримана залежність утворення H_2O_2 при ВУФ-обробці зразків води від концентрації дейтерію (рис. 3.16, а) не характеризується плавною поступальною зміною контрольованого параметра. При цьому спостерігаються стрибкоподібні відхилення з вираженими екстремумами при $\sim 200 - 250$ ppm і ~ 40000 та 90000 ppm. Характер концентраційних змін інших параметрів (питома електропровідність, окислювально-відновний потенціал, рН розчинів, електрокінетичний потенціал оптичних неоднорідностей) також подібний (див рис. 3.5, 3.6), і вказує на те, що спостерігаються ефекти не випадкові, а взаємопов'язані. Адекватним для них, на наш погляд, є пояснення на основі структурних уявлень, тобто виявлені екстремальні точки можна розглядати як критичні або точки біфуркації, характерні для систем, що здатні до самоорганізації, тобто в яких динаміка системи зазнає якісну перебудову переходячи з одного структурного стану в інший.

Таким чином, обробка вакуумний ультрафіолетовим випромінюванням може бути використана у якості методу дослідження процесів асоціації води різного ізотопного складу.

3.4. Вплив температури на ступінь асоціації води з різним вмістом дейтерію

При дослідженні процесів самоорганізації відкритих систем у якості керуючого параметру може бути використано температуру. Для вивчення

впливу температури на ступінь асоціації води з різною концентрацією дейтерію проводили аналогічний (п. 3.3) експеримент ВУФ-опромінення та вивчення зразків за допомогою МДС, змінюючи температурний режим термостатуванням.

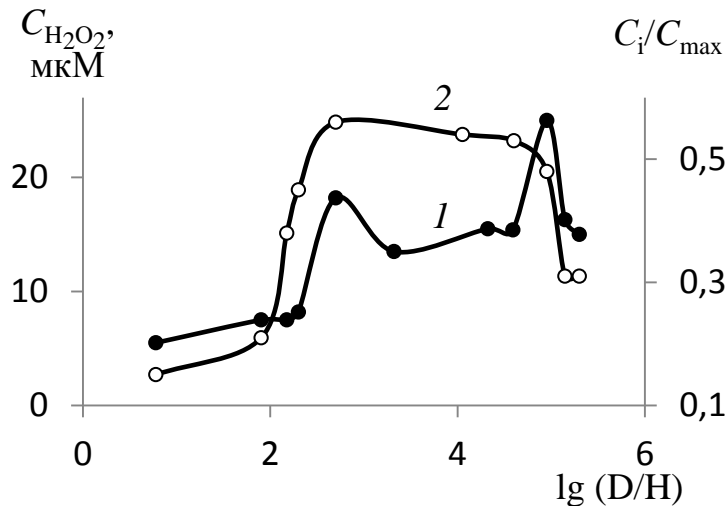


Рисунок 3.16– Залежності утворення перексиду водню у абсолютних величинах ($C_{H_2O_2}$) та у величинах, нормованих по максимуму (C_i/C_{max}) в процесі ВУФ-опромінення зразків води від концентрації дейтерію в зразку. Т = (18 ± 2) °С; тривалість обробки – 2хв.

На прикладі зразків легкої $D/H = 6$ ppm, дистильованої $D/H = 150$ ppm і зразка води з $D/H = 7700$ ppm вивчено вплив температури на утворення перексиду водню, отриманого в результаті їх ВУФ-обробки протягом 2 хв (рис. 3.17). Як видно з рисунка, для всіх зразків зростання температури призводить до збільшення концентрації H_2O_2 . При цьому дана залежність не лінійна, має нелінійний характер з чітко вираженими критичними точками. Візуально можна виділити чотири умовних температурних інтервали (табл. 3.3), які, можливо, характеризують різну ступінь структурування води:

$$I \sim (4 - 10) \text{ } ^\circ\text{C};$$

II ~ (15 – 30) °С;

III ~ (35 – 60) °С;

IV ~ (> 70) °С.

Як слідує з рис. 3.17 і табл. 3.3, для води з різним ізотопним складом спостерігається помітне розходження в III температурному інтервалі (30 – 60 °С). Для води з природним вмістом дейтерію (150 ppm), на відміну від легкої та важкої, де домінують асоціати на основі переважаючого ізотопу водню (протію або дейтерію), в виділеному нами третьому температурному інтервалі спостерігається додаткова критична ділянка, яка, можливо, обумовлена наявністю асоціатів за участю HDO. При цьому встановлено, що підвищення вмісту дейтерію в досліджених зразках води призводить до зниження критичної температури на III умовній ділянці.

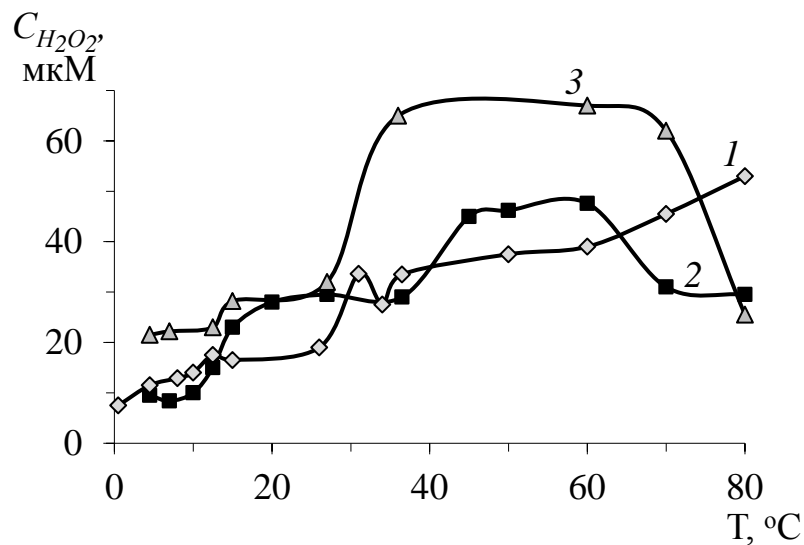


Рисунок 3.17 – Вплив температури (Т) на вихід H_2O_2 ($C_{H_2O_2}$) при ВУФ-опроміненні протягом 2 хв води з різним ізотопним складом: 150 ppm (1), 6 ppm (2) і 7700 ppm (3).

Крім того встановлено, що кінетика утворення H_2O_2 протягом 2 хвилини опромінення залежить від способу обробки води (рис. 3.18). Так при нетривалому (10 хв) кип'ятінні дистильованої води (див. рис. 3.18, крива 1) спостерігається тенденція до зникнення II умовного інтервалу (15 – 25) °С.

Це дозволяє припустити, що розчинені гази, концентрація яких зменшується при кип'ятінні, грають чималу роль в структуруванні води. Пропускання дистильованої води через зворотноосмотичну мембрану TFC-75, а також комбінація зворотного осмосу та іонного обміну (криві 2 і 3, відповідно) призводять до повного зникнення II умовного інтервалу (15 – 25) °С і подовженню I (12,5 °С – для необробленої та кип'яченої води; 25 та 36 °С – для зворотного осмосу та його комбінації з іонним обміном, відповідно). Виявлений ефект вказує на участь у процесі структурування води домішок іонів, які усуваються при відповідній обробці води.

Таблиця 3.3

Температурні інтервали стану води з різним ізотопним складом, отримані з використанням ВУФ-опромінення та МДС

D/H, ppm	Температурні інтервали з використанням ВУФ – опромінення, °С				Температурні інтервали з використанням МДС, °С				
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	V
6	4 – 10	15 - 37	45 - 60	> 70	-	14 - 25	30 – 35 36 - 40	42 - 65	> 70
150	4 – 10	12 - 25	31 – 34 36 - 60	> 70	-	14 - 30	31 – 36 38 - 42	44 – 50**	-
7700	4 – 12	15 - 25	36 – 70	> 70	-	14-28	30 – 35 36 - 40	42 - 65	> 70
99,96*	-	-	-	-	-	14 - 30	32 - 45	50 – 55	> 60

*- концентрація D виражена у %; ** - вище 50°С дослідження не проводилося.

Температурна залежність зразків води з різним ізотопним складом досліджувалася також із застосуванням методу динамічного світлорозсіювання. Отримано залежність ефективного гідродинамічного діаметру оптичних неоднорідностей води від температури (рис. 3.19). Дана залежність має тенденцію до нелінійного зростання до ~ 60 °С з чітко вираженим ступінчастим характером. Отримані температурні інтервали

добре корелюють з інтервалами, які були встановлені з використанням ВУФ-опромінення (див. табл. 3.3). Крім того, вони узгоджуються з екстремальними температурними точками, відомими для різних фізичних характеристик води. До них відносяться, наприклад, температури:

1. $\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (максимум густини і мінімум мольного об'єму);
2. $\sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (мінімум ізобарної теплоємності);
3. $\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ (мінімум здатність до стиснення);
4. $\sim 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ (максимум швидкості звуку) [2] та ін.

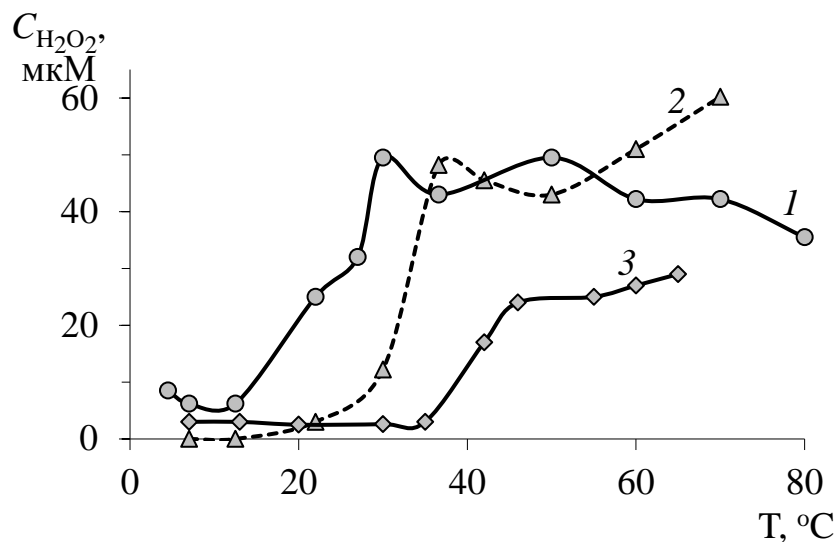


Рисунок 3.18 – Вплив температури (Т) на вихід H_2O_2 ($C_{\text{H}_2\text{O}_2}$) при ВУФ-опроміненні протягом 2 хв дистильованої води з попередньою обробкою: кип'ятіння протягом 10 хв (1); пропускання через зворотноосмотичну мембрану TFC-75 (2) у тупиковому режимі фільтрування з перемішуванням магнітною мішалкою ($Re = 7100$) під тиском 2 МПа; комбінацією зворотного осмосу та іонного обміну (3).

Підвищення температури повинно призводити до зменшення розмірів фіксованих оптичних неоднорідностей. Однак, з підвищенням температури має місце збільшення розмірів оптичних неоднорідностей, на що вказує величина гідродинамічного діаметру. Це може бути обумовлено тим, що під

гідродинамічним діаметром мається на увазі розмір об'єкта, який розраховується, виходячи з припущення про його сферичну форму. Але так як молекули води можуть утворювати і лінійні структури, то величина гідродинамічного діаметра не в повній мірі відображає розміри асоціатів води [206].

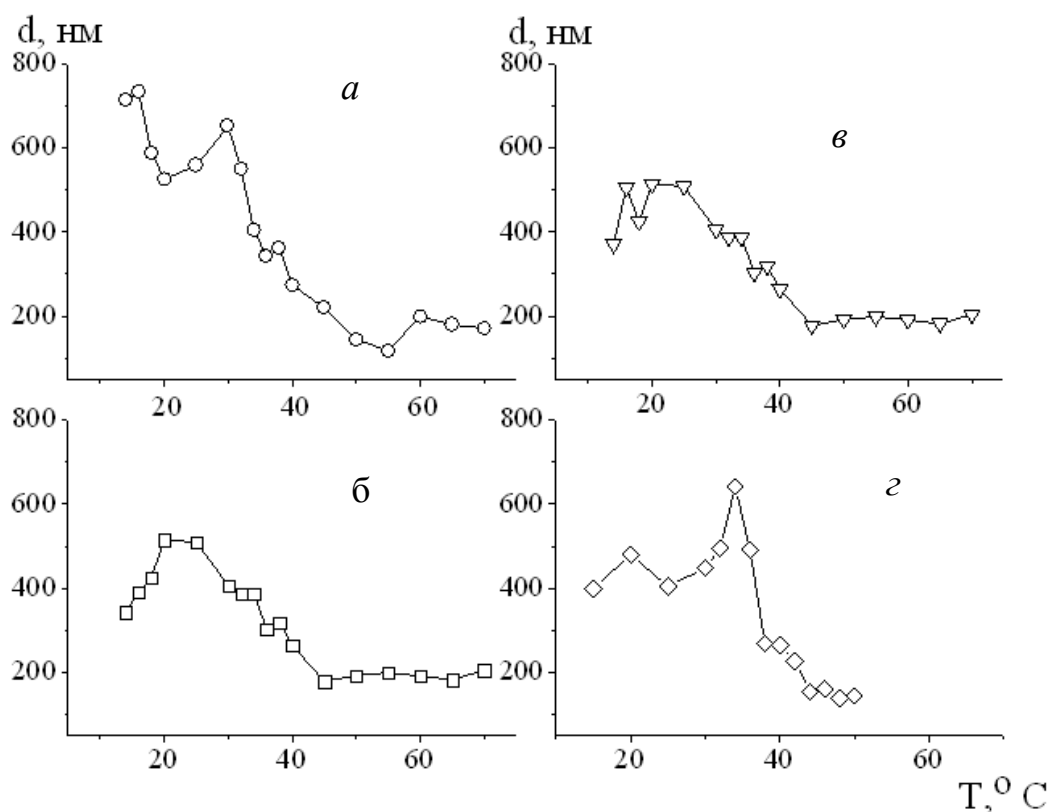


Рисунок 3.19 – Вплив температури на ефективний гідродинамічний діаметр оптичних неоднорідностей води (d) з різним ізотопним складом: a – $D/H = 6$ ppm; $б$ – $D/H = 150$ ppm; $в$ – $D/H = 7700$ ppm, $г$ – $D/H = 99,96\%$.

У воді із вмістом дейтерію до 7000 ppm в температурному діапазоні від 15 до 34 °C фіксуються оптичні неоднорідності двох типів: (500 – 600) і (~ 100) nm, які складають ~ 90 і 10%, відповідно. Зростання температури призводить до зменшення розмірів оптичних неоднорідностей до ~ 200 nm і підвищенню гомогенності системи. Для води з високим вмістом дейтерію при подібному характері залежності, що спостерігається в інтервалі до 36 °C, фіксуються неоднорідності великих розмірів. Так, при 15 °C можна

спостерігати поряд з нанорозмірними й мікророзмірні оптичні неоднорідності (5600 нм).

Отже, використання ВУФ–опромінення і МДС наочно демонструють різну ступінь структурування води в досліджених зразках із різним вмістом дейтерію в залежності від температури.

Нелінійний характер (візуально можна виділити декілька сходинок) отриманих залежностей є однією з ознак, характерних для систем, здатних до самоорганізації, підтверджуючи тим самим припущення про те, що асоціати молекул води можна розглядати як найбільш дрібні й нестабільні системи, що самоорганізуються у природі [56, 206]. Особливостями процесів самоорганізації є відкритість, нелінійність та нерівноважність; в ній повинні виникати критичні стани та біфуркації при переході між ними [207, 208]. Так, зміна температури призводить до збільшення нерівноважності системи до певної межі, після якої вона переходить у нестійкий стан. Вихід з нестійкого стану відбувається стрибком за рахунок швидкої перебудови елементів системи. Це супроводжується узгодженою (кооперативною) поведінкою системи і проявляється як перехід до якісно нового стану з упорядкованою структурою. Для систем, що здатні до самоорганізації, інші фізико-хімічні властивості повинні також стрибкоподібно залежати від температури, що підтверджується експериментальними температурними залежностями для рН, електропровідності і величини окисно-відновного потенціалу (рис. 3.20 – 3.22). Критичні точки для даних властивостей знаходяться в тих же температурних інтервалах.

Таким чином, використання ВУФ-опромінювання та МДС наглядно демонструють різний ступінь структурування води у досліджуваних зразках з різним вмістом дейтерію у залежності від температури. Показано, що ступінь структурування води зростає зі зменшенням температури. При цьому МДС для зразків води із вмістом дейтерію до 7000 ppm у температурному інтервалі від 15 до 34 °С встановлено, що домінують структури ~500 нм, а для важкої води разом із нанорозмірними (~ 700 нм) фіксуються також і мікророзмірні

(~ 5600 нм). З підвищенням температури більш ніж 45 °С для усіх досліджених зразків води спостерігається наявність оптичних неоднорідностей з розмірами ~ 200 нм.

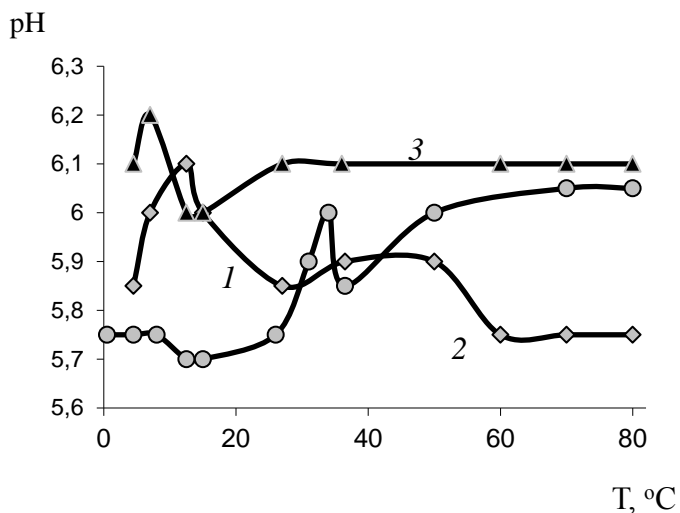


Рисунок 3.20 – Вплив температури (Т) на зміну рН води з різним ізотопним складом після ВУФ-опромінення протягом 2 хв без попередньої обробки: 1 – D/H = 6 ppm, 2 – D/H = 150 ppm, 3 – D/H = 7700 ppm.

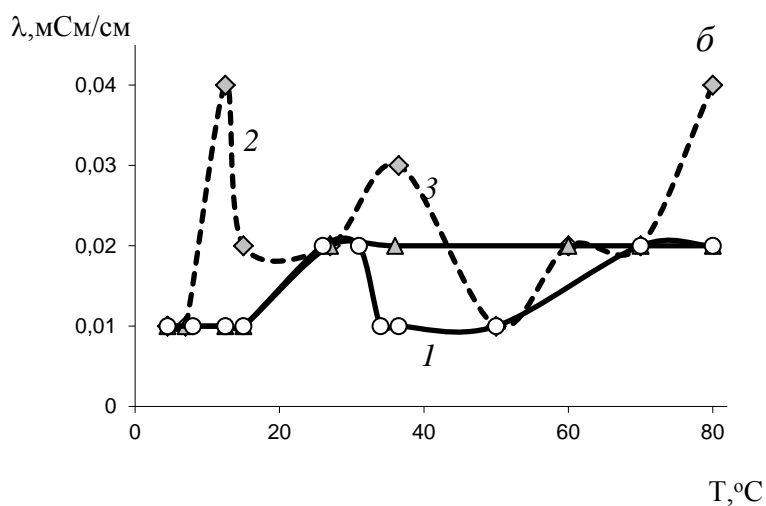


Рисунок 3.21 – Вплив температури (Т) на зміну електропровідності (λ) води з різним ізотопним складом після ВУФ-опромінення протягом 2 хв без попередньої обробки: 1 – D/H = 6 ppm, 2 – D/H = 150 ppm, 3 – D/H = 7700 ppm.

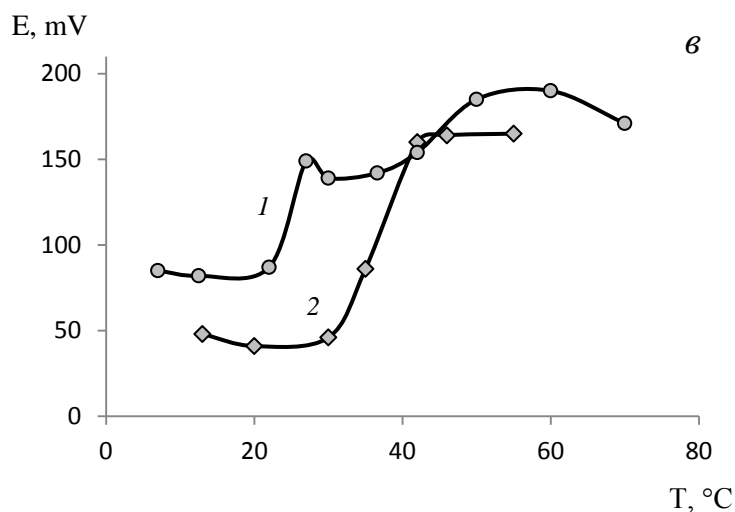


Рисунок 3.22 – Вплив температури (T) на зміну окисно-відновного потенціалу (E) дистильованої води з попередньою обробкою: після пропускання через зворотноосмотичну мембрану TFC-75 (1) та комбінації зворотного осмосу та іонного обміну (2).

Також встановлено, що температурні залежності оптичних неоднорідностей, отримані МДС, а також утворення пероксиду водню, зміна рН, електропровідності, окисно-відновного потенціалу в результаті ВУФ-опромінення досліджуваних зразків води мають нелінійний характер з чітко вираженими критичними точками при $\sim (4, 36, 45 \text{ та } 60 - 70)^\circ\text{C}$.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

Експериментально встановлено вплив концентрації дейтерію на кількісні зміни фізико-хімічних властивостей води різного ізотопного складу при температурах 4 та 20 °С, що дало змогу передбачити регулюючу роль дейтерію у процесі структуроутворення (асоціації) води.

Експериментально показано вплив концентрації дейтерію на структурування води. Отримані концентраційні залежності зміни досліджених параметрів (питома електропровідність, окислювально-відновний потенціал, рН розчинів, електрокінетичний потенціал оптичних неоднорідностей, а також вихід пероксиду водню при фотолізі досліджуваних зразків) мають нелінійний характер зі стрибкоподібними змінами при ~ 250 ppm і ~ 40000 і 90000 ppm, що можуть вказувати на переходи системи з одного структурного стану в інший.

Використання ВУФ опромінення і МДС наочно демонструє різний ступінь структурування води в досліджуваних зразках із різним вмістом дейтерію в залежності від температури. Показано, що ступінь структурування води зростає зі зниженням температури. Методом динамічного світлорозсіювання встановлені розміри зафіксованих оптичних неоднорідностей зразків води з різним вмістом дейтерію в залежності від температури.

Встановлено, що температурні залежності оптичних неоднорідностей, отримані МДС, а також утворення пероксиду водню, зміни рН, електропровідності, окисно-відновного потенціалу при ВУФ-опроміненні досліджених вод мають нелінійний характер з чітко вираженими критичними точками при $\sim (4, 36, 45 \text{ і } 60 - 70)^\circ \text{C}$.

РОЗДІЛ 4 ВИВЧЕННЯ МЕМБРАННОГО ТРАНСПОРТУ ВОДИ З РІЗНИМ ВМІСТОМ ДЕЙТЕРІЮ

Широке застосування мембранних методів очищення води, зокрема ультрафільтрації (УФ) [221 – 225], диктує необхідність проведення досліджень мембранного транспорту води зі зміненим вмістом дейтерію.

Як свідчить аналіз літературних джерел іонна проникність полімерних мембран при баромембранному фільтруванні збідненої за дейтерієм води до теперішнього часу не досліджувалась. У зв'язку з цим нами проведено такі дослідження.

Метою даного розділу є дослідження іонної проникності мембран при ультрафільтраційній обробці води зі зниженим та природним вмістом дейтерію та вплив у мінералізації води зі зниженим вмістом дейтерію на гідродинамічну проникність мембран.

4.1. Вплив ізотопного складу води на об'ємний потік ультрафільтраційних мембран.

Для експериментальних досліджень ультрафільтраційного розділення води з різним ізотопним складом використовували зразки збідненої за дейтерієм води з $D/H = 4,2$ ppm та деіонізованої високоомної води ($D/H = 147,5$ ppm). Досліджували мембрани, що відрізняються хімічною природою поверхні та НМММВ: помірно гідрофобні на основі полісульфону та помірно гідрофільні на основі полісульфонаміду з НМММВ 20 і 50 кДа, відповідно, ПС-20, УПМ-20 і ПС-50, УПМ-50. Концентрація $^{18}O/^{16}O$ у легкій воді складала 910 ppm, у деіонізованій – 1966 ppm. Питомий опір збідненої за дейтерієм і деіонізованої води при $T = 23,5$ °C складав $0,0616 \cdot 10^{-6}$ та $1,208 \cdot 10^{-6}$ Ом $^{-1} \cdot м^{-1}$, відповідно.

Селективність – здатність мембрани мати різну проникність за відношенням до різних компонентів суміші, що розділяється. Мірою

селективності мембран є коефіцієнт затримки речовини, що характеризує зміну співвідношення компонентів суміші до і після мембрани. Для мембран, що використовуються в баромембранних процесах, в якості основної характеристики поряд з селективністю розглядається іонна проникність – потік речовини (об'ємний, масовий або молярний), що проходить через одиницю поверхні мембрани за одиницю часу.

Кожен зразок мембрани витримували в дистильованій воді 24 год. Далі проводили «усадку» мембрани на дистильованій воді при тиску 100 кПа до встановлення постійної в часі продуктивності J_0 , величину якої розраховували за формулою:

$$J_0 = V_0 / S \cdot \tau \quad (4.1),$$

де: J_0 – вихідна продуктивність мембрани, м/с;

V_0 – об'єм проби фільтрату при ультрафільтрації дистильованої води, м³;

S – площа мембрани, м²;

τ – час відбору фільтрату, с.

Після «усадки» мембрани проводили УФ збідненої за дейтерієм та деіонізованої води. Кожні 5 хв контролювали продуктивність (J_p):

$$J_p = V_p / S \cdot \tau \quad (4.2),$$

де: J_p – продуктивність мембрани, м/с;

V_p – об'єм проби фільтрату при ультрафільтрації збідненої по дейтерію та деіонізованої води, м³;

S – площа мембрани, м²;

τ – час відбору фільтрату, с.

Оскільки мембрани, що використовувалися в дослідженнях відрізнялися вихідним об'ємним потоком, зміну об'ємного потоку

представляли у вигляді відносної величини α яку визначали наступним чином:

$$\alpha = J_p/J_0 \quad (4.3),$$

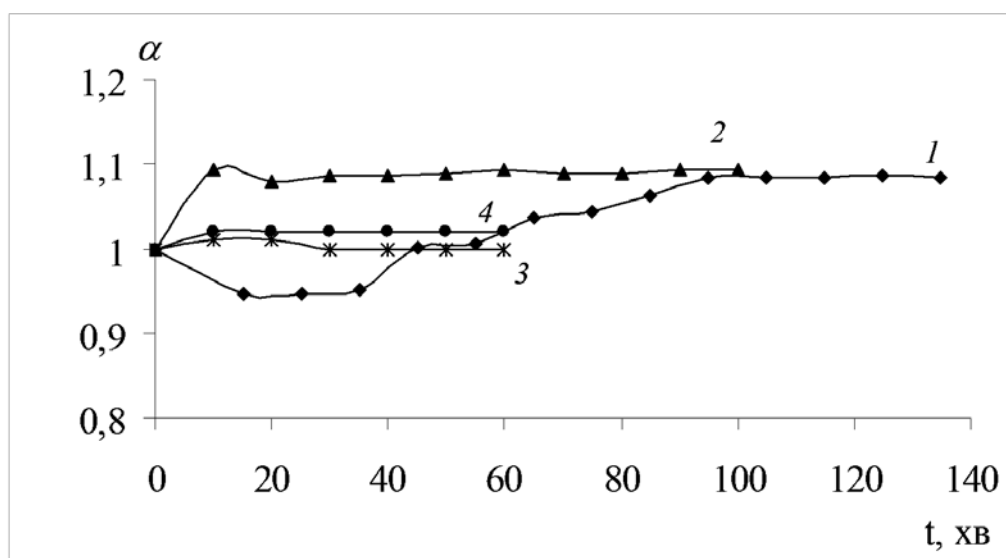
де: J_p – продуктивність мембрани в процесі УФ збідненої за дейтерієм та деіонізованої води;

J_0 – вихідна продуктивність при УФ дистильованої води після «усадки» при $P = 100$ кПа.

На рис. 4.1 показана відносна зміна об'ємного потоку мембран в процесі УФ розділення води, збідненої за дейтерієм з використанням наступних мембран: УПМ-20, ПС-20, УПМ-50 та ПС-50. Як випливає з рис. 4.1, для всіх досліджуваних мембран, незалежно від їх вихідних характеристик, об'ємний потік не знижується: для мембран з НМММВ 20 кДа спостерігається його зростання, а для 50 кДа – він залишається постійним протягом всього періоду роботи.

Відомо, що вода, збіднена за дейтерієм є новою маловивченою асоційованою рідиною. Нами встановлено, що кінематична в'язкість збідненої за дейтерієм води з $D/H = 4,2$ ppm складає $0,9626$ мм²/с, деіонізованої – $1,0075$ мм²/с (РОЗДІЛ 1). Як показано в [226] поблизу гідрофобних поверхонь густина води понижена. Відповідно менша кількість водневих зв'язків на молекулу і підвищена тангенціальна рухливість молекул, відповідає зниженню в'язкості. Тому зростання об'ємного потоку помірно гідрофобних та помірно гідрофільних мембран з НМММВ 20 кДа, ймовірно, зумовлене, в першу чергу, вкладом ефекту “ковзання” молекул води крізь пори мембран. Причому, це буде мати місце за умови наявності в пористій структурі досить значного числа тонких пор. Залежності, представлені на рис. 4.1 це підтверджують.

В процесі УФ-розділення деіонізованої води, як слідує із рис. 4.2, вирішальну роль відіграє хімічна природа поверхні досліджуваних мембран. Так, для помірно гідрофобних мембран спостерігається зростання об'ємного потоку, а для гідрофільних – його зниження. Зростання об'ємного потоку помірно гідрофобних мембран, теж ймовірно, зумовлене, в першу чергу, вкладом ефекту «ковзання» молекул води через гідрофобні пори мембран. Причому, це явище буде мати місце за умови наявності в пористій структурі досить значного числа тонких гідрофобних пор. З рис. 4.2 (криві 1, 4) слідує, що об'ємний потік мембрани з НМММВ 20 кДа вищий, ніж мембрани з НМММВ 50 кДа.

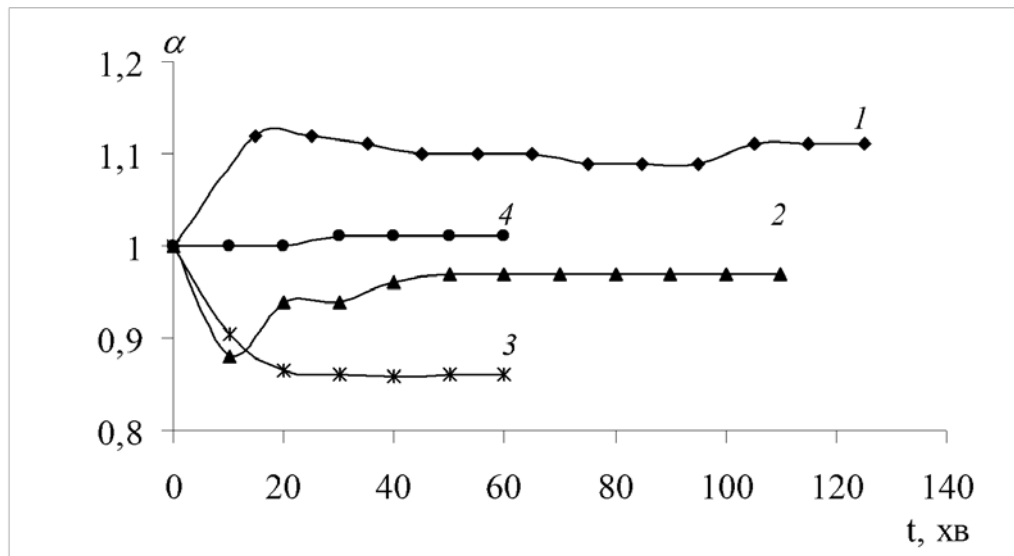


1 – ПС-20; 2 – УПМ-20; 3 – УПМ-50; 4 – ПС-50

Рисунок 4.1 – Відносна зміна об'ємного потоку мембран у часі в процесі УФ-розділення легкої води

УПМ-20 – помірно гідрофільна мембрана, тобто можна припустити наявність у порах мембрани шару зв'язаної води. Ступінь гідрофільності поверхні залежить від наявності на ній атомів або активних груп, здатних до утворення водневих зв'язків з молекулами води, або заряджених центрів, що викликають дипольну орієнтацію. Зниження об'ємного потоку, очевидно,

викликано впливом гідрофільної поверхні тонких пор на структуру і властивості деіонізованої води.



1 – ПС-20; 2 – УПМ-20; 3 – УПМ-50; 4 – ПС-50.

Рисунок 4.2 – Відносна зміна об'ємного потоку мембран у часі в процесі УФ-розділення деіонізованої високоомної води

Встановлено, що при фільтруванні води з природним вмістом дейтерію іонна проникність мембран залежить від енергії гідратації (ΔH), молекулярної маси іонів (м.м.) і хімічної природи поверхні мембран. Так, наприклад, при близьких значеннях ΔH кобальту і цинку 2090 та 2080 кДж/моль іонів, м.м. іонів 58,93 і 65,37 відповідно, проникність іонів кобальту і цинку для мембрани на основі полісульфону становить 0,18 і 0,16. Проникність даних іонів для мембрани на основі полісульфонамідів – 0,52. Проникність іонів берилію ($\Delta H = 2514$ кДж/моль іонів, м.м. іону 9,01) досягає 1, не залежно від хімічної природи поверхні мембран.

Кардинально змінюється іонна проникність розглянутих двовалентних іонів при фільтруванні збідненої за дейтерієм води ($D/H = 4,2$ ppm, $^{18}O/^{16}O = 910$ ppm). Іонна проникність кобальту і цинку знижується в 1,5 – 2 рази, берилію – в 2 – 4 рази. Практично повністю нівелюється роль хімічної природи поверхні мембран.

Дані дослідження процесу мембранного перенесення через мембрани ПС-20 та УПМ-20 іонів, що містяться в легкій і деіонізованій воді корелюють з наведеними вище результатами. Аналіз проведено для іонів, концентрація яких у воді знаходилася в межах 0,1216 – 14,7700 ppm: Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} (таблиця 4.1).

Таблиця 4.1

Іонний склад вихідної води та продуктів розділення (фільтрату та концентрату), отриманих при дослідженні процесу мембранного перенесення через мембрану ПС-20 легкої та деіонізованої вод

Іон	Вихідна	Фільтрат №1	Фільтрат №2	Концентрат
	Легка вода			
Mn^{2+}	0,4537	0,3073	0,3827	1,8460
Ni^{2+}	0,4741	0,5358	0,9614	4,7480
Cu^{2+}	0,6239	<0,1018	0,0665	2,7880
Sr^{2+}	2,3880	0,6548	0,7914	9,9630
Ba^{2+}	0,4126	0,4447	0,5414	2,7010
	Деіонізована вода			
Mn^{2+}	0,1587	0,2965	0,2617	1,2430
Ni^{2+}	0,5547	0,5817	0,5724	5,1210
Cu^{2+}	<0.1052	0,1992	0,2357	2,7270
Sr^{2+}	0,1216	0,3288	0,3490	1,2070
Ba^{2+}	0,1261	0,4420	0,5866	2,9190

Встановлено, що в процесі мембранного фільтрування деіонізованої води в перші 10 хв. мембрана характеризується негативною селективністю за даними іонами. Проте після 2-х годин фільтрування іонна селективність мембран досягає 79, 89, 91, 71, 80%, для вищенаведених іонів відповідно. При фільтруванні легкої води негативна селективність проявляється лише в перші 10 хв і лише по відношенню до іонів Ni^{2+} і Ba^{2+} . Після 2-х годин

фільтрування селективність за іонами Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} зростає до значень 79, 80, 98, 92, 80%, відповідно.

Встановлено, що по закінченню УФ фільтрування збідненої за дейтерієм води іонна проникність мембрани УПМ-20 за Be^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Ba^{2+} в середньому не перевищує 0,30 (селективність – 70%) (див. табл. 4.2). При фільтруванні деіонізованої високоомної води за Be^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Z^{2+} , Sr^{2+} та Ba^{2+} спостерігається висока проникність іонів, тобто відбувається збагачення даними іонами фільтрату.

Таблиця 4.2

Іонна проникність мембрани УПМ-20 при фільтруванні легкої ($D/H = 4,2$ ppm) та деіонізованої ($D/H = 150$ ppm)

Іон	Легка вода $D/H = 4,2$ ppm		Деіонізована вода $D/H = 150$ ppm	
	Іонна проникність у часі τ , хв		Іонна проникність у часі τ , хв	
	$\tau = 10$ хв	$\tau = 115$ хв	$\tau = 10$ хв	$\tau = 115$ хв
Be^{2+}	0,33	0,25	Негативна	
Mn^{2+}	0,31	0,30	-0.95	+0.54
Co^{2+}	0,21	0,27	Негативна	+0.48
Ni^{2+}	0,82	0,28	+0.26	+0.73
Cu^{2+}	0,44	0,23	Негативна	+0.94
Zn^{2+}	0,44	0,28	Негативна	+0.52
Sr^{2+}	0,06	0,09	Негативна	+0.64
Ba^{2+}	0,49	0,11	-0.81	-0.24

Прямий взаємозв'язок при фільтруванні деіонізованої води між іонною селективністю мембран та енергією гідратації іонів простежується лише для Mn^{2+} , Sr^{2+} та Ba^{2+} .

Таким чином, можна припустити, що зростання селективності і водопроникності мембран при фільтруванні збідненої за дейтерієм води зумовлено її значно вищою гідратною здатністю. Отримані результати

можуть представити практичний інтерес при використанні мембранних процесів для отримання води високої чистоти.

Також було проведено дослідження, щоб оцінити вплив іонного радіусу елементів Me^{2+} та їх електрохімічних потенціалів на ступінь затримання Me^{2+} мембраною ПС-20.

На рис. 4.3 показано залежність селективності Me^{2+} від їх іонного радіусу. В табл. 4.3 наведено взаємозв'язок між іонною селективністю мембрани та електрохімічним потенціалом Me^{2+} .

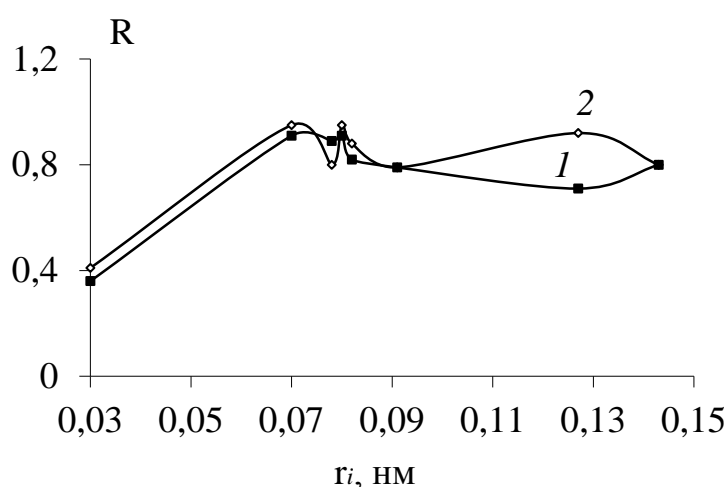


Рисунок 4.3 – Залежність селективності мембрани ПС-20 від радіусу катіонів, що затримуються в процесі УФ-розділення збідненої за дейтерієм та деіонізованої води

Як видно з рис. 4.3, селективність мембрани ПС-20 при фільтруванні збідненої за дейтерієм води для Ni^{2+} і Zn^{2+} нижча, ніж при фільтруванні деіонізованої води, а для Va^{2+} – однакова. Селективність інших Me^{2+} при фільтруванні збідненої за дейтерієм вища, ніж при фільтруванні деіонізованої води. Найбільша селективність на двох водах характерна для Cu^{2+} , яка має найвищий стандартний електрохімічний потенціал – + 0,522.

Пряма кореляція між селективністю Me^{2+} і зміною стандартного електрохімічного потенціалу не простежується для обох вод. Однією з причин даних змін є вплив на селективність Me^{2+} хімічної природи поверхні

мембрани. Відомо, що мембрана ПС-20 негативно заряджена. Її ξ -потенціал складає $-6,48$ мВ [172, 191, 192]. Отже, наявність негативного заряду на мембрані може безпосередньо впливати на селективність Me^{2+} , які мають високий як позитивний, так і негативний стандартний електрохімічний потенціал.

Таблиця 4.3

Взаємозв'язок між іонною селективністю мембрани ПС-20 за окремими елементами, іонним радіусом та електрохімічним потенціалом Me^{2+} при фільтруванні збідненої за дейтерієм та деіонізованої води (іонний радіус та електрохімічний потенціал приведені для Me^{2+} з зарядом іону 2+)

Іон	Іонний радіус, нм	Електрохімічний потенціал	Іонна селективність мембрани ПС-20 при фільтруванні	
			збідненої за дейтерієм води	деіонізованої води
Mn^{2+}	0,09	-1,18	0,79	0,79
Co^{2+}	0,08	-0,28	0,88	0,82
Ni^{2+}	0,08	-0,23	0,80	0,89
Cu^{2+}	0,08	+0,34	0,98	0,91
Sr^{2+}	0,13	-2,90	0,92	0,71
Ba^{2+}	0,144	-2,91	0,80	0,80

4.2 Визначення впливу легкої та важкої води на структуру полімерного каркасу ультрафільтраційних мембран

Відомо, що міцність звичайних водневих зв'язків і утворених атомом дейтерію у водневих сполуках відрізняється. В табл. 4.4 і 4.5 [227] наведено дані, які відображають зміну міцності водневого зв'язку при наявності атомів дейтерію в водневих сполуках. Як слідує з даних табл. 4.5, заміна деяких атомів водню атомами дейтерію несуттєво впливає на міцність водневого

зв'язку, в інших випадках – ефект більший, а максимальний – спостерігається тоді, коли всі атоми водню заміщені атомами дейтерію.

Таблиця 4.4

Міцність звичайного водневого зв'язку та утвореного атомом дейтерію у органічних сполуках

Звичайний Н-зв'язок, кДж/моль	Н-зв'язок при D-заміні, кДж/моль		
	мінімальний	критичний	максимальний
Водний розчин формальдегіду (НСНО+Н ₂ О)			
1,60	0,06	0,28	0,50
Димер мурашиної кислоти (НСООН...НСООН)			
10,84	0,05	0,10	0,29
Водний розчин мурашиної кислоти (НСООН+Н ₂ О)			
5,97	0,03	0,29	0,57
Димер формаміду ((СН ₃) ₂ НСНО... (СН ₃) ₂ НСНО)			
8,32	0,04	0,16	0,55
Водний розчин формаміду (СН ₃) ₂ НСНО+Н ₂ О			
4,52	0,03	0,35	0,68

Таким чином, якщо в структурах полімерних УФ мембран присутні водневі сполуки, то при контакті мембран з водою з підвищеним вмістом дейтерію варто очікувати зміну стану води в їх структурі.

У зв'язку з цим проведені дослідження стану води в УФ мембранах на основі полісульфону. На рис. 4.4 показано фрагмент хімічної структури полісульфону, до якої входить водень.

Уся вода, що знаходиться в полімерному каркасі мембрани, зазнає впливу активних груп і стінок полімерного каркасу в більшому чи меншому ступені [228]. Залежно від сили впливу полімерного каркасу вода поділяється на слабозв'язану, структурну і сильнозв'язану [229].

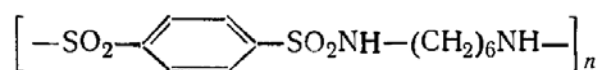


Рисунок 4.4 – Структурний фрагмент полісульфону

Таблиця 4.5

Посилення міцності D-зв'язків у порівнянні з звичайним H-зв'язком у відповідності з даними табл. 4.5, %

Органічна сполука	H-зв'язок при D-заміні, кДж/моль		
	мінімальний	критичний	максимальний
Водний розчин формальдегіду	3,75	17,50	31,25
Димер мурашиної кислоти	0,46	0,92	2,76
Водний розчин мурашиної кислоти	0,50	4,85	9,54
Димер формаміду	0,48	1,92	6,61
Водний розчин формаміду	0,66	7,75	15,04

Слабозв'язана вода – найбільш віддалена від поверхні полімерної мембрани вода, на яку полімерний каркас здійснює найменший вплив. Слабозв'язана вода наближається за властивостями до об'ємної води, про що свідчать ендотерми, на яких температури плавлення наближаються до 0 °С.

Структурна вода – вода, яка з'являється в результаті стеричних перешкод полімерного каркасу. При цьому розміри полімерної сітки

знаходяться в межах від 2,0 до 8,0 нм. Температури плавлення на ендотермах коливаються в межах від -4 до -8 °С.

Сильнозв'язана вода – вода, яка безпосередньо взаємодіє з активними центрами полімерної матриці, вона утворює ближню оболонку гідрату. До сильнозв'язаної води відноситься також вода, що знаходиться в тонких порових просторах полімерного каркасу мембран, розміри яких складають 1,0 – 2,0 нм. Сильнозв'язана вода незалежно від місця знаходження не замерзає аж до -70 °С.

В роботі дослідження стану води в мембранах проведено методом ДСК. Для визначення впливу легкої та важкої води на структуру полімерного каркасу ультрафільтраційних мембран (УПМ-20 і УПМ-50; ПС-20 і ПС-50) знімали ендотерми плавлення льоду цих вод. На підставі ендотерм плавлення розраховані параметри стану води в полімерному каркасі (табл. 4.6)

Представляло інтерес простежити за зміною стану води (легкої і важкої) в мембранах, обмежених замкнутою поверхнею через добу. Отримані результати представлені в табл. 4.7 та 4.8. Як видно з представлених даних, при контакті мембран з легкою і важкою водою стан води в мембранах змінюється. Ступінь зміни залежить від типу мембран, що використовувались (структура мембран, типи полімерів, які використовувались при синтезі), часу контакту з водою. Зміни, що спостерігаються ми пояснюємо, переважною участю дейтерію у формуванні структурних неоднорідностей води різних розмірів.

Результати, наведені в табл. 4.10 свідчать про те, що при насиченні мембрани важкою водою вміст сильнозв'язаної води в її структурі збільшується. Для мембрани ПС-50 цей показник зростає вдвічі, а для мембрани ПС-20 – в 4 рази.

Таким чином, попереднє насичення УФ мембран важкою водою призводить до змін стану води в мембранах. Ці зміни залежать від величини НМММВ мембран та пов'язані зі збільшенням сильнозв'язаної води в порах мембран, особливо суттєво в мембранах з $\text{НМММВ} < 20$ кДа.

Таблиця 4.7

Стан води в ультрафільтраційних мембранах, насичених важкою та легкою (4 ppm) водою в статичних умовах

Зразок/Параметр	УПМ – 20		УПМ – 50		ПС – 20		ПС – 50	
	Легка вода	Важка вода	Легка вода	Важка вода	Легка вода	Важка вода	Легка вода	Важка вода
Вологовміст, % / г/г	50,3 / 0,01	52,3 / 1,10	58,5 / 1,41	57,6 / 1,36	48,5 / 0,94	48,3 / 0,94	45,6 / 0,84	44,1 / 0,79
Слабозв'язана вода, г/г	0,51	0,52	0,51	0,75	0,68	0,35	0,60	0,57
Структурна вода, г/г	0,31	0,20	0,63	0,13	–	0,38	–	–
Сильнозв'язана вода, г/г	0,20	0,37	0,27	0,47	0,26	0,21	0,24	0,21
$t_{\text{піка}}$, °С	-2,7	+2,0	-1,5	+2,3	–	+1,3	–	+0,7
Радіус пор (розрахований при $t_{\text{піка}}$), нм	5,7	–	10,5	–	–	–	–	–
$t_{\text{плеча}}$, °С	-4,3	-0,2	-4,2	-0,3	-4,5	-0,3	-3,5	-1,4
Радіус пор (розрахований при $t_{\text{плеча}}$), нм	3,6	77,1	36,7	52,8	3,4	52,8	4,4	11,3

Стан води в ультрафільтраційних мембранах УПМ-20 і УПМ-50, насичених легкою (4 ppm) водою в статичних умовах

Зразок/ Параметр	УПМ-20			УПМ-50		
	в дистводі	через добу	через 2 добу	в дистводі	через добу	через 2 добу
Вологовміст, % г/г	49,4 0,98	50,3 1,01	50,3 1,01	48,2	58,5 1,41	58,5 1,41
Слабозв'язана вода, г/г	0,48	0,51	0,56	0,72	0,51	0,73
Структурна вода, г/г	0,45	0,31	0,28	–	0,63	0,34
Сильнозв'язана вода, г/г	0,05	0,20	0,16	0,21	0,27	0,33
$t_{\text{пика}}, ^\circ\text{C}$	-2,0	-2,7	-2,7	-1,0	-1,5	-1,6
Радіус пор (розрахований при $t_{\text{пика}}$), нм	0,4	5,7	5,7	1,8	10,5	9,9
$t_{\text{плеча}}, ^\circ\text{C}$	-4,0	-4,3	-4,3	–	-4,2	-4,3
Радіус пор (розрахований при $t_{\text{плеча}}$), нм	0,8	3,6	3,6	–	3,7	3,6

4.3. Вплив мінералізації легкої води на гідродинамічну проникність мембран та іонна проникність ультрафільтраційних мембран при підвищеній мінералізації вод

Перед проведенням експериментів з УФ було досліджено вплив насичення мембрани легкої водою на її водопроникність. Проведено порівняння водопроникності мембрани ПС-20, попередньо насиченої дистильованою водою, з її водопроникністю при роботі на легкій воді 25 ppm.

Тривалість насичення мембрани ПС-20 складала 2 доби. Дослідження проводилися при тиску 100 кПа та температурі (20,3 – 20,6) °С.

Стан води в ультрафільтраційних мембранах ПС-20 і ПС-50, насичених легкою (4 ppm) водою в статичних умовах

Зразок/ Параметр	ПС-20			ПС-50		
	в дистводі	через добу	через 2 доби	в дистводі	через добу	через 2 доби
Вологовміст, % г/г	42,6 0,74	48,5 0,94	48,5 0,94	45,7	45,6 0,84	45,6 0,84
Слабозв'язана вода, г/г	0,68	0,68	–	0,40	0,60	0,63
Структурна вода, г/г	–	–	–	0,33	–	–
Сильнозв'язана вода, г/г	0,06	0,26	–	0,12	0,24	0,20
$t_{\text{пика}}, ^\circ\text{C}$	-2,0	–	–	-1,7	–	–
Радіус пор (розрахований при $t_{\text{пика}}$), нм	0,8	–	–	0,5	–	–
$t_{\text{плеча}}, ^\circ\text{C}$	–	-4,5	-5,9	-3,0	-3,5	-3,4
Радіус пор (розрахований при $t_{\text{плеча}}$), нм	–	3,4	2,7	9,3	4,4	4,5

Проведено дослідження впливу мінералізації води із різним вмістом дейтерію на гідродинамічну проникність УФ мембрани ПС-20.

Експерименти проводили на легкій воді 25 ppm із мінералізацією 300 мг/дм³, легкій воді 25 ppm із мінералізацією 500 мг/дм³ та підземній воді з природним вмістом дейтерію 150 ppm з мінералізацією від 300 до 500 мг/дм³. Постійними параметрами ультрафільтрації були: робочий тиск $P = 100$ кПа, температура $t = (20 \pm 1) ^\circ\text{C}$, швидкість перемішування – 350 об/хв.

У табл. 4.10 показано, як змінювалася водопроникність мембрани ПС-20, попередньо насиченої дистильованою водою, при роботі на легкій воді “QLAVIRIA” в процесі ультрафільтрації.

Порівняння водопроникності мембрани ПС-20 при ультрафільтрації легкої води 25 ppm із мінералізацією 300 мг/дм³, легкої води 25 ppm із

мінералізацією 500 мг/дм³ та підземної води з природним вмістом дейтерію 150 ppm з мінералізацією від 300 до 500 мг/дм³ наведено на рис. 4.5 та 4.6.

Таблиця 4.9

Стан води в УФ мембранах ПС-20 та ПС-50, попередньо насичених D₂O

Зразок/Параметр	ПС-20			ПС-50		
	в дистводі	через добу	через 2 доби	в дистводі	через добу	через 2 доби
Вологовміст, %	42,6	48,5	48,5	45,7	45,6	45,6
г/г	0,74	0,94	0,94		0,84	0,84
Слабозв'язана вода, г/г	0,68	0,68	0,68	0,40	0,60	0,63
Структурна вода, г/г	–	–	–	0,33	–	–
Сильнозв'язана вода, г/г	0,06	0,26	0,26	0,12	0,24	0,20

Як видно із рис. 4.5 та 4.6 (крива 1), водопроникність мембрани при роботі на легкій воді 4,2 ppm впродовж майже 2 годин зростає та в подальшому стабілізується з перевищенням відносно вихідної водопроникності. Це зростання відбувається за рахунок збільшення ступеня гідрофільності мембрани при її попередньому насиченні легкою водою. В той же час, при ультрафільтрації легкої води 25 ppm з підвищеним солевмістом водопроникність знижується (рис. 4.5 та 4.6, крива 2). Оскільки при насиченні мембрани легкою водою її ступень гідрофільності збільшується, то зниження водопроникності мембрани може бути пов'язано із зменшенням вологовмісту мембрани при її контакті з водою, яка має підвищений солевміст. У воді, що має підвищену концентрацію електроліту, сила зв'язку іон – вода слабша, ніж в легкій воді 25 ppm.

Таблиця 4.10

Зміна продуктивності мембрани ПС-20, попередньо насиченої дистильованою водою, при роботі на легкій воді “QLAVIRIA” (P = 100 кПа, V = 200 мл, t = 21,5 °C)

№ п/п	Тривалість, хв	Продуктивність J _v , м/с
1	15	0,74
2	25	0,76
3	35	0,76
4	45	0,77
5	55	0,74
6	65	0,75
7	75	0,76
8	85	0,76
9	95	0,78
10	105	0,78
11	115	0,78
12	125	0,78
13	135	0,78
14	145	0,77
15	155	0,77
16	165	0,77

Отже, на підставі уявлень про гідратуючу здатність іонів та її вплив на зміну гідрофільності мембрани при ультрафільтрації вод з різним солевмістом, можна припустити, що при контакті мембрани з водою, що має підвищену концентрацію електроліту, відбувається зміна енергії гідратації іонів за рахунок включення в гідратну оболонку вільної води, яка знаходиться в поровому просторі та на поверхні мембрани. Таким чином, мембрана набуває нових властивостей – новий ступінь гідрофільності. Причому ця гідрофільність не зменшується, а наближається до вихідної. Дані

рисунку 4.6 (крива 3) відображають зміну водопроникності мембрани, яка попередньо насичена дистильованою водою, при ультрафільтрації деіонізованої води. Така зміна, на наш погляд, не пов'язана із вмістом дейтерію. Вона може відбуватися за рахунок перебудови структури пор мембрани при її контакті із водою, хімічний склад якій відрізняється від якості води, в якій насичувалась мембрана. Деіонізована вода за хімічним складом практично не відрізнялася від легкої води $D/H = 4,2$ ppm.

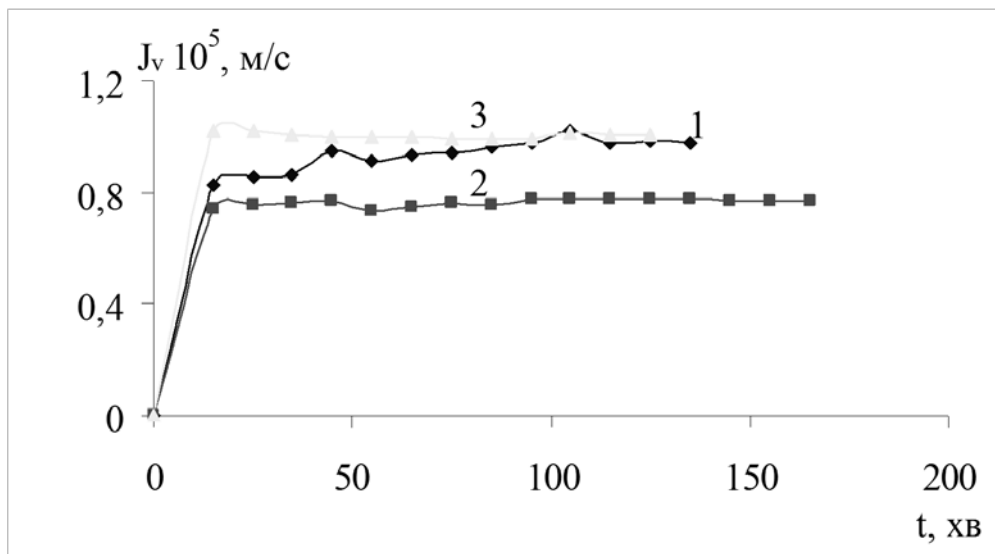


Рисунок 4.5 – Зміна водопроникності мембрани PS-20 у часі в процесі УФ води із різним вмістом дейтерію (1 – збідненої за дейтерієм води ($D/H = 4,2$ ppm); 2 – легкої води з мінералізацією 300 мг/дм^3 ($D/H = 25$ ppm); 3 – деіонізованої ($D/H = 150$ ppm))

Проведено порівняння якості пермеату та ретентату, отриманих при ультрафільтрації деіонізованої води з використанням мембрани PS-20, попередньо насиченої легкої водою 25 ppm "QLAVIRIA", з вихідним складом деіонізованої води. Тривалість насичення мембрани легкої водою становила 2 доби. Дослідження проводилися при тиску 100 кПа та температурі $(20,3 - 20,6) \text{ }^\circ\text{C}$.

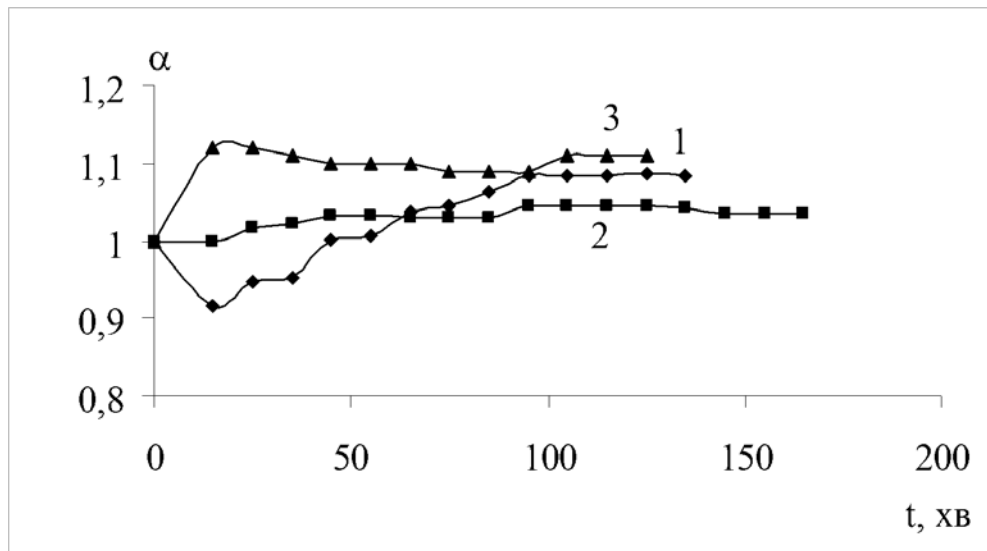


Рисунок 4.6 – Відносна зміна об'ємного потоку мембрани ПС-20 у часі в процесі УФ води з різним вмістом дейтерію (1 – збідненої за дейтерієм ($D/H = 4,2$ ppm); 2 – легкої води з мінералізацією 500 мг/дм^3 ($D/H = 25$ ppm); 3 – деіонізованої ($D/H = 150$ ppm) води)

Результати, які представлені в табл. 4.11 та 4.12, показують, що якість пермеату по таких показниках, як К і Na, наближається до якості вихідної легкої води. Концентрація Mg в пермеаті змінюється в порівнянні з вихідною концентрацією в легкій воді і зменшується на 35,8%.

Таблиця 4.11

Вихідний склад деіонізованої води та легкої води “QLAVIRIA”

Компонент	Деіонізована вода, мг/дм^3	Легка вода, мг/дм^3
Mg	0,07	12,00
K	<0,02	0,14
Na	0,05	10,00

Таблиця 4.12

Якість пермеату та ретентату при УФ деіонізованої води з використанням насиченої мембрани ПС-20

Компонент	Пермеат, мг/дм ³	Ретентат, мг/дм ³
Mg	7,7	8,85
K	0,3	0,34
Na	11,7	12,6

На підставі отриманих результатів можна зробити наступні висновки. Внаслідок насичення мембрани ПС-20 легкою водою “QLAVIRIA” якість пермеату при ультрафільтрації деіонізованої води наближається до якості легкої води за іонам K і Na. Зменшення концентрації Mg в пермеаті на 35,8% в порівнянні з вихідної концентрацією в легкій воді може відбуватися за рахунок зв'язування та/або адсорбції катіону мембраною, що негативно заряджена, при її насиченні легкою водою.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

Отримані результати дозволяють припустити, що зростання селективності і водопроникності мембран при фільтруванні збідненої за дейтерієм води зумовлені її значно вищою гідратуючою здатністю. Отримані результати можуть мати практичний інтерес при використанні мембранних процесів для отримання води високої чистоти.

Встановлено, що продуктивність мембрани ПС-20, попередньо насиченої дистильованою водою, при роботі на легкій воді 25 ppm збільшується.

При насиченні мембрани легкою водою її вологовміст збільшується. Зниження водопроникності мембрани при ультрафільтрації легкої води із мінералізацією 300 мг/дм³ (D/H = 25 ppm) може бути пов'язано із зменшенням вологовмісту мембрани при її контакті з водою, яка має підвищений солевміст. У воді, що має підвищену концентрацію електроліту, сила зв'язку іон-вода слабша, ніж в легкій воді (25 ppm). Отже, на підставі уявлень про гідратуючу здатність іонів та її вплив на зміну гідрофільності мембрани при ультрафільтрації вод з різним солевмістом, можна припустити, що при контакті мембрани з водою, що має підвищену концентрацію електроліту, відбувається зміна енергії гідратації іонів за рахунок включення в гідратну оболонку вільної води, яка знаходиться в поровому просторі та на поверхні мембрани.

Показано, що попереднє насичення УФ мембран важкою водою призводить до змін стану води в мембранах. Ці зміни залежать від величини НМММВ мембран та пов'язані зі збільшенням сильнозв'язаної води в порах мембран, особливо суттєво в мембранах з НМММВ < 20 кДа.

РОЗДІЛ 5. ОСМОТИЧНИЙ ПЕРЕНОС ІЗОТОПОЛОГІВ ВОДИ ЧЕРЕЗ ПОЛІМЕРНУ НАПІВПРОНИКНУ МЕМБРАНУ

Результати досліджень фізико-хімічних та біологічних властивостей легкої води представлені у РОЗДІЛІ 1 та [144, 145, 230 – 237]. Так, в РОЗДІЛІ 1 та роботі [238] наведені дані фізико-хімічних властивостей легкої води з $D/H = 4$ ppm, $^{18}O/^{16}O = 750$ ppm: температур плавлення та кипіння, кінематичної в'язкості, густини, часу спін-спінової релаксації протонів, коефіцієнтів самодифузії, малокутового розсіювання лазерного світла. Також у РОЗДІЛІ 1 вивчено фундаментальні властивості легкої води $D/H = 4,2$ ppm, $^{18}O/^{16}O = 910$ ppm при 4 та 20 °С. Показано, що аномалії густини, поверхневого натягу, в'язкості води зумовлені присутністю різних концентрацій дейтерію. Дейтерій призводить до утворення неоднорідностей у воді різного розміру та кількості.

У [240] при вивченні транспортних характеристик глинистих порід був виявлений осмотичний ефект, названий авторами «ізотопний осмос». Цей ефект автори спостерігали на бентонітових мембранах, що розділяють дистильовану і тритієву воду, що містить молекули НТО. Ізотопний осмотичний ефект виявлений і у випадку з дейтерієвою водою.

У той же час, як свідчить огляд світової літератури, дослідження осмотичного перенесення води із змістом дейтерію <150 ppm через напівпроникні полімерні мембрани до теперішнього часу не проводилися. У зв'язку з цим мета цього розділу – вивчення осмотичного перенесення води через полімерну напівпроникну мембрану ESPA1, яка розділяє зразки води з різним вмістом дейтерію (легку і важку воду), в процесі прямого осмосу. Вибір цього типу мембрани обумовлений тим, що такі мембрани найширше застосовуються в технологіях знесолювання природних вод для отримання питної води високої якості.

5.1. Вплив розміщення мембрани (активний шар та підкладка) на процес прямого осмосу зразків легкої та важкої води

Осмос – це дифузія води, яка відбувається через мембрану, від більшого хімічного потенціалу (менший осмотичний тиск) до меншого хімічного потенціалу (більший осмотичний тиск). Кількісно цей процес оцінюється висотою стовпа рідини, досягнутої при стані рівноваги. Сили, які примушують молекули розчинника проникати крізь мембрану, долаючи опір стовпа рідині, – це, головним чином, сили гідратації іонів та молекул розчинених речовин. Рушійною силою осмотичного перенесення через напівпроникну перегородку є різниця концентрацій розчинених речовин або хімічних потенціалів у водах, розділених перегородкою. До тих пір, поки потенціали не зрівняються, відбуватиметься перенесення розчинника. Присутність у воді молекул розчиненої речовини призводить до зменшення її активності, вільної енергії та її хімічного потенціалу. Молекули води з важкими ізотопними елементами через їх більшу масу, якщо порівнювати з молекулами легкої води, менш мобільні, тому їх перенесення через мембрану буде істотно уповільнено.

З використанням осмотичної комірки (осмометра), яка була сконструйована в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, проведено досліди прямого осмосу крізь напівпроникну полімерну мембрану ESPA 1, яка розділяла зразки води з різним вмістом дейтерію.

Порівнювали результати 2-х експериментів:

№1. Важка вода розміщена у камері осмометру до активного шару мембрани, легка вода – у камері до підкладки мембрани;

№2. Важка вода розміщена в камері осмометру до підкладки мембрани; легка вода – у камері до підкладки мембрани.

Концентрація дейтерію у важкій воді складала 99,96 %, у легкій – 0,00042% (4,2 ppm).

Контролювали зміну рівнів важкої та легкої води у часі.

На основі отриманих експериментальних результатів побудовано кінетичні залежності, які наведені на рис. 5.1 (а, б) та 5.2. Як видно з цих рисунків, загальною закономірністю для двох експериментів є істотне зниження рівня легкої води.

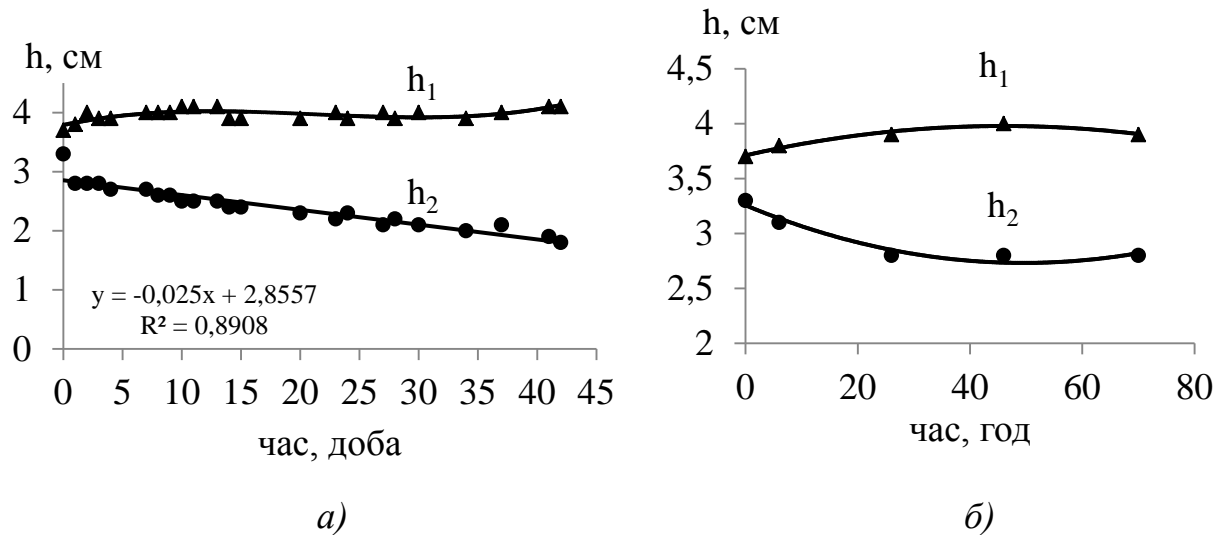


Рисунок 5.1 – Зміна рівня зразків важкої (h_1) та легкої (h_2) води у часі при осмотичному переносі води (важка вода розміщена в камері осмометру до активного шару мембрани): а – протягом усього експерименту (більше 1000 год); б – на початковій ділянці експерименту (перші 70 год).

Осмотичне перенесення води припиняється, коли настає рівновага у системі розчин – мембрана – розчин. За цих умов висота підйому в камері з розчином (в нашому випадку це важка вода) повинна дорівнювати висоті зниження рівня в камері з розчинником (легка вода). На процес осмотичного перенесення води через напівпроникну перегородку (мембрану) при проведенні прямого осмосу може впливати ймовірна дифузія розчинених речовин зі сторони підкладки мембрани. У зв'язку з цим у мембрані (підкладці) можливе накопичення компонентів, що створюють власний осмотичний тиск. Тоді осмотичний тиск, який ми вимірюємо – різниця між осмотичним тиском вихідного розчину (важка вода) з боку активного шару

мембрани і легкої води з протилежного боку мембрани може не в повній мірі описувати процеси, які протікають в експериментальній осмотичній комірці.

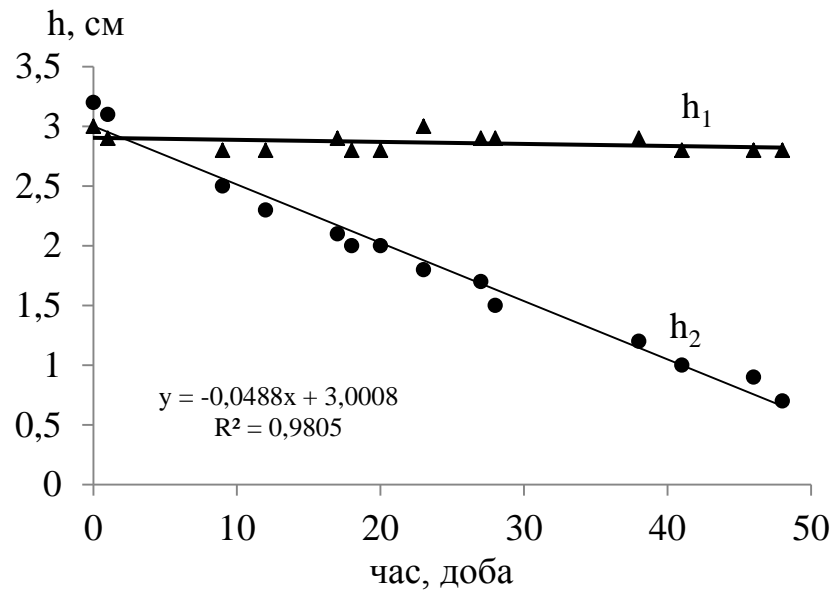


Рисунок 5.2 – Зміна рівня зразків важкої (h_1) та легкої (h_2) води у часі при осмотичному переносі води (важка вода розміщена в камері осмометру до підкладки мембрани)

В експерименті №1 концентрація дейтерію в камерах осмометру з важкою і легкою водою після завершення досліджень становила відповідно 52 % та 51 %. При цьому рівень важкої води зріс на 0,4 см, а легкої – знизився на 1,5 см. Однією з причин розходження рівнів може бути наступне явище. В осмометрі, в якому проводилися дослідження, мембрану розташовували вертикально, початковий об'єм важкої та легкої води був однаковим і становив $\sim 10 \text{ см}^3$.

Можна очікувати, що у процесі прямого осмосу має місце накопичення солей у пористій структурі підкладки мембрани, тобто осмотичний тиск у самій мембрані може бути досить значним. У розглянутому експерименті, коли легка вода розташована до підкладки мембрани, в перші години процесу (~ 70 год) відбувається різке зниження її рівня (див. рис. 5.1, б). Для цієї початкової ділянки характерним є те, що швидкість зниження рівня води

майже у 2 рази більша за приріст. Можна припустити, що в обох камерах осмометра в цей момент концентрація розчинених компонентів наближається до рівноважної ($h_1 = 3,9$ см, $h_2 = 2,8$ см). Далі рівень у камері осмометра з легкою водою знижується. У дереві, наприклад, під дією осмотичного тиску рослинний сік (вода з розчиненими в ній мінеральними речовинами) піднімається по ксилемі від коренів до самої верхівки. Одні тільки капілярні явища не здатні створити достатню підйомну силу – наприклад, секвої потребує доставки розчину на висоту навіть до 100 м. При цьому у дереві рух концентрованого розчину, яким є рослинний сік, нічим не обмежений. Можна припустити, що за наявності взаємопов'язаних пор у мембрані, відбувається процес підйому розчину по всій площі мембрани. Рівень у камері з легкою водою істотно знижується, так як відбувається процес переходу води в бік більшої концентрації розчину (у самій мембрані). З цієї причини рівень важкої води змінюється несуттєво.

Аналогічний характер мають кінетичні криві зміни рівнів води в експерименті, в якому замість легкої води використовували зразок дистильованої води (~ 150 ppm) з тією лише різницею, що швидкість зниження рівня води зростає до 10 разів (рис. 5.3).

Як видно із рис. 5.2 особливістю експерименту №2 у порівнянні з №1 є істотне зниження рівня легкої води. Рівень важкої води не змінюється.

Висота підйому в камері з розчином (в нашому випадку це важка вода) h_1 повинна дорівнювати висоті зниження рівня в камері з розчинником (легка вода) h_2 , тобто $h_1 = h_2$. Однак, $h_2 < h_1$. На нашу думку, це зумовлено наступними явищами. При розміщенні важкої води до підкладки мембрани, а легкої – до активного шару мембрани, практично миттєво, в поровій структурі мембрани відбувається накопичення розчинених у легкій воді компонентів. При цьому в ній (мембрані) виникає осмотичний тиск. Цей тиск, ймовірно, значно вищий ніж осмотичний тиск важкої води. Це перешкоджає вирівнюванню концентрацій розчинених компонентів в обох камерах осмометру. Зниження рівня в камері осмометру з легкою водою

може бути обумовлено її рухом по поровій структурі мембрани під дією власного осмотичного тиску.

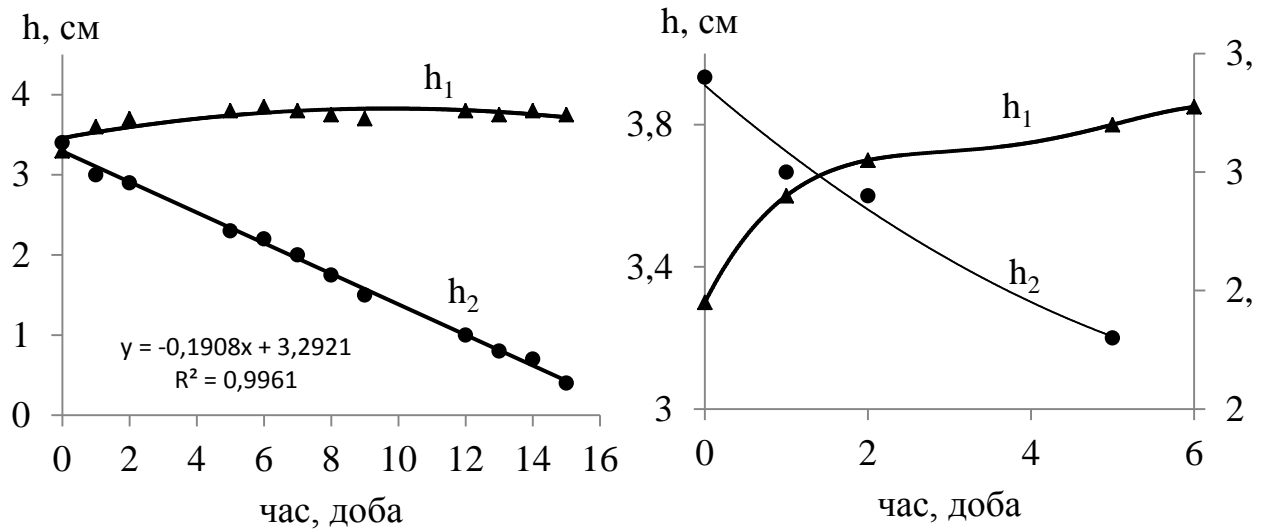


Рисунок 5.3 – Зміна рівня зразків важкої (h_1) та дистильованої (h_2) води у часі при осмотичному переносі води (важка вода розміщена в камері осмометру до активного шару мембрани): *a* – протягом усього експерименту (більше 300 год); *б* – на початковій ділянці експерименту (перші 140 год).

На підставі отриманих результатів зроблено висновок, що осмотичний тиск у поровій структурі мембрани, який виникає в процесі ізотопного осмосу, є однією з причин істотного зниження рівня легкої води в камері осмометру у порівнянні з рівнем важкої води.

Встановлено, що розміщення мембрани (активний шар і підкладка) в камерах осмометру з важкою та легкою водою здійснює суттєвий вплив на процес ізотопного осмосу.

5.2. Процес прямого осмосу крізь полімерну напівпроникну мембрану, яка розділяє зразки води з різним вмістом дейтерію

В умовах експериментів осмотичний потік визначається осмотичним тиском у зразках води, розділених мембраною. На підставі вихідного складу

води за хімічними елементами (див. табл. 5.1), використовуючи рівняння Вант-Гоффа, зроблена оцінка осмотичного тиску ($\pi_{\text{осм}}$) зразків води [241].

Осмотичний тиск оцінювали за формулою Вант-Гоффа ($\pi_{\text{осм}} = C_M RT$, де C_M – молярна концентрація розчину; R – універсальна газова стала; T – температура розчину) без урахування концентрації ізотопологів води. Оскільки за результатами визначення хімічного складу зразків деіонізованої ($D/H = 144,7$ ppm) та легкої води, вони є зблизькими, склад першої у табл. 5.1. не наводиться. Оцінка значення $\pi_{\text{осм}}$ для важкої, легкої ($D/H = 4,2$ ppm) та деіонізованої показала, що він не перевищує $3 \cdot 10^{-3}$ кПа. Осмотичний тиск зразка води з $D/H = 25$ ppm та мінералізацією $\sim 300 - 400$ мг/дм³ знаходиться у межах $13 - 17$ кПа. Отримані величини $\pi_{\text{осм}}$ дозволяють представити можливі схеми осмотичного перенесення через напівпроникну мембрану при розміщенні в камері 1 осмотичної комірки досліджуваних зразків води (рис. 5.4) з відповідною зміною рівнів у камерах 1 та 2. В основу схем покладена робота [242].

На рис. 5.4, а показана схема осмотичного потоку $J_{\text{H}_2\text{O}}$ крізь мембрану ESPA1 в процесі прямого осмосу при розміщенні в камері 1 зразка води з $D/H = 4,2$ та $144,7$ ppm, у камері 2 – важкої води з $D/H = 99,96$ %, що містять елементи в концентраціях, представлених у табл. 5.1. Ймовірно, поряд з потоком $J_{\text{H}_2\text{O}}$, матиме місце зустрічне цьому потоку перенесення розчинених компонентів J_c . Відомо, що процес прямого осмосу завжди проходить на тлі внутрішньої і зовнішньої концентраційної поляризації (КП) [243 – 246]. Зовнішня КП виникає на границі поділу мембрана – розчин. Внутрішня КП створює осмотичний тиск в мембрані, виникаючи в підкладці мембрани (зниження C_1 до C_2) та у її активному шарі (зниження C_3 до C_4) (див. рис. 5.4, а). Звідси впливає, що осмотичне перенесення буде визначатися ефективним осмотичним тиском ($\pi_{\text{еф}}$).

На рис. 5.4, в показана зміна рівнів в камерах 1 і 2, що відбувається в процесі прямого осмосу. Зниження рівня в камері 1 і підвищення його в

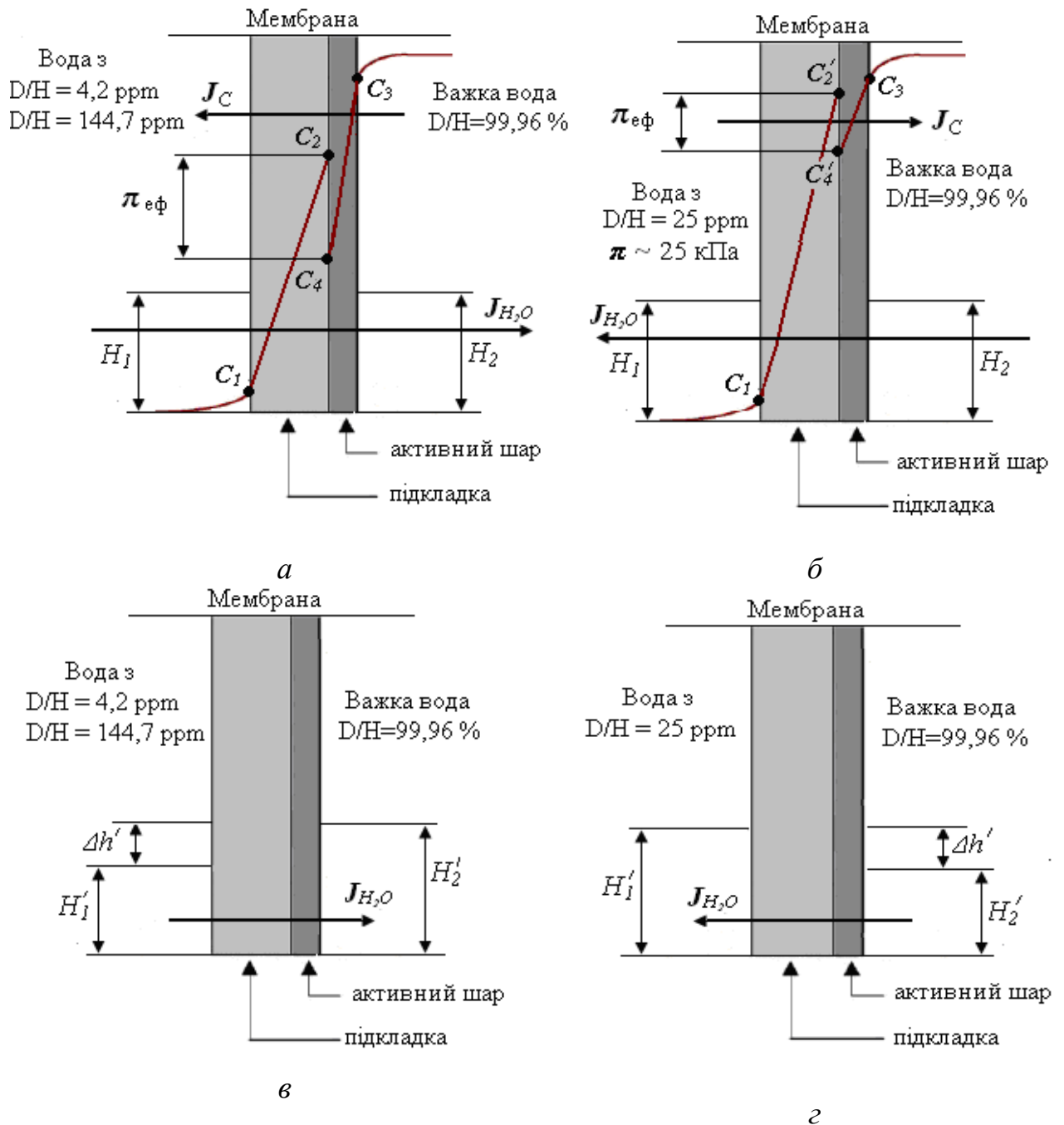
камері 2 повинно призводити до зміни концентрації присутніх в воді компонентів відповідно до властивості для даної мембрани іонної проникності.

Таблиця 5.1

Результати прямого осмосу води с різною концентрацією дейтерію

Елемент	Камера 1 з водою 4,2 ppm		Камера 2 з водою 99,96 %		Камера 1 з водою 25 ppm		Камера 2 з водою 99,96 %	
	до прямого осмосу	після прямого осмосу	до прямого осмосу	після прямого осмосу	до прямого осмосу	після прямого осмосу	до прямого осмосу	після прямого осмосу
Концентрація хімічного елемента, ppm								
Cr	0,2	1,9	0,2	1,9	0,3	0,5	0,2	2,0
Mn	1,4	14,8	22,2	9,7	0,4	2,8	22,2	3,4
Ni	3,9	7,1	7,3	2,9	0,3	1,4	7,3	2,5
Cu	0,2	3,7	1,6	1,9	0,3	0,1	1,6	1,8
Se	0,1	7,6	18,4	16,5	0,5	0,6	18,4	5,1
Ba	2,6	16,3	4,0	5,6	0,0	5,8	4,0	5,6
Cd	<0,01	0,5	<0,6	0,1	<0,01	0,2	<0,6	0,1
Co	0,1	0,7	0,2	0,4	0,04	0,1	0,2	1,0
Концентрація хімічного елемента, мг/дм ³								
Na	н/в*	н/в	0,80	н/в	10,00	10,30	0,80	0,86
K	н/в	н/в	0,06	н/в	0,14	0,09	0,06	0,12
Mg	н/в	н/в	0,06	н/в	12,00	15,00	0,06	0,08
Ca	н/в	н/в	0,38	н/в	28,60	29,30	0,38	0,22

Примітка. * - не визначали.



C_1 ; C_1' ; C_3 – вихідні концентрації хімічних елементів у воді 4,2; 144,7 і 25 ppm; C_2 ; C_2' ; C_4 C_4' – концентрації хімічних елементів, що встановлюються під впливом внутрішньої КП в підкладці і активному шарі мембрани; H_1 и H_2 – рівні води в камерах 1 і 2; J_{H_2O} – осмотичний потік води (розчинника); J_c – осмотичний потік розчинених у воді хімічних компонентів; π , $\pi_{эф}$ – осмотичний і ефективний осмотичний тиск води; Δh , $\Delta h'$ – приріст і зниження рівня води в камері осмометру

Рисунок 5.4. – Схеми осмотичного перенесення води з різним вмістом дейтерію через мембрану ESPA1 в процесі прямого осмосу

На рис. 5.4, б представлена схема осмотичного перенесення при розміщенні в камері 1 легкої води з $D/H = 25$ ppm та мінералізацією до 300 мг/дм^3 , в камері 2 – важкої води з $D/H = 99,96 \%$. На рис. 5.4, з показано, як повинні при цьому змінюватися рівні вод в камерах осмометру. Однак, як впливає з рис. 5.5, осмотичний процес проходить з приростом рівня важкої води в камері 2 (див. рис. 5.4, в).

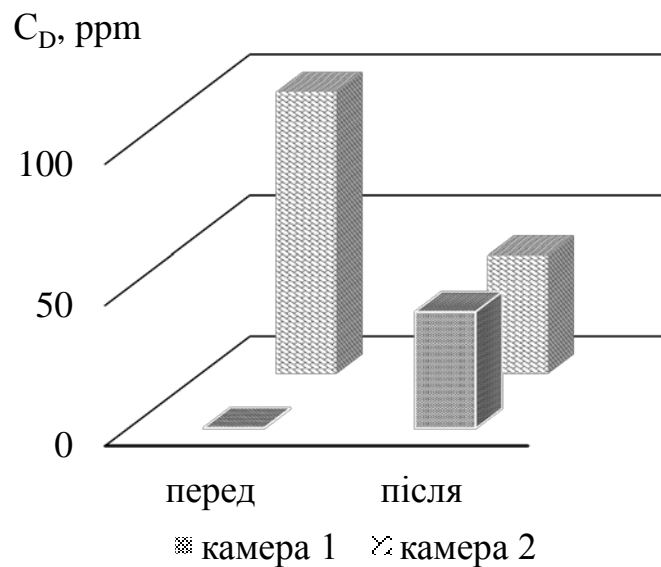


Рисунок 5.5 – Зміна концентрації дейтерію (C_D) у камерах осмотичної комірки (1 – деіонізована вода з $D/H = 144,7$ ppm; 2 – важка вода) у процесі прямого осмосу (до та після). Тривалість експерименту – 400 год.

Таким чином, для всіх зразків води зі зниженим вмістом дейтерію в камері 1, незалежно від концентрації хімічних елементів і мінералізації води, спостерігається приріст рівня води в камері 2.

Дані табл. 5.1 показують зміну концентрації хімічних елементів в процесі прямого осмосу при розміщенні в камері 1 легкої води з $D/H = 4,2$ і 25 ppm, а також важкої води з $D/H = 99,96 \%$ в камері 2. Ці результати відображають сумарний ефект переносу компонентів як конвективним шляхом, так і за рахунок дифузії. Якщо осмотичний потік (конвективний

потік q^k) спрямований з легкої води у важку, то при більш високій концентрації будь-якого компонента в легкій воді (Cr, Na, R, Mg, Ca), ніж у важкій воді, дифузний потік компонента q^d буде збігатися з q^k . Коли концентрація компонента в легкій воді (Ba, Co, Cd, Se, Cu, Ni, Mn) нижче, ніж у важкій воді, q^d не збігається з його конвективним потоком q^k . При цьому q^d спрямований назустріч q^k .

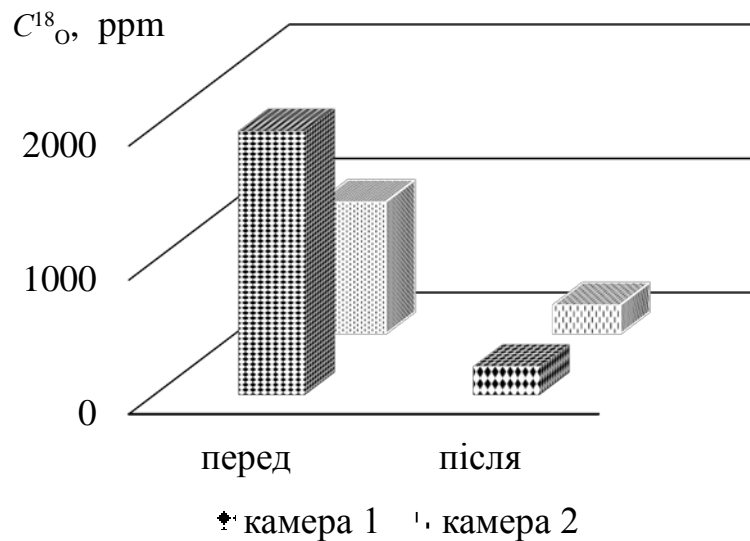


Рисунок 5.6 – Зміна концентрації кисню-18 ($C^{18}O$) у камерах осмотичної комірки (1 – деіонізована вода з $D/H = 144,7$ ppm; 2 – важка вода) у процесі прямого осмосу (до та після). Тривалість експерименту – 400 год.

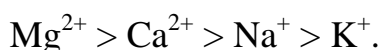
Досягнення рівності осмотичних тисків в камерах осмометру при фіксованому вихідному об'ємі легкої і важкої води в них супроводжується зниженням рівня легкої води в камері 1 і підвищенням рівня важкої води в камері 2. Концентрація кожного окремого компонента в легкій і важкій воді після завершення осмосу буде залежати від селективності мембрани за цими компонентами. Так, відомо [247], що в порядку убудування селективності мембран типу ESPA деякі з іонів, представлених в табл. 5.1, розташовуються в наступний ряд:



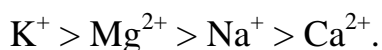
Отже, в умовах, коли дифузійний потік компонента q^d збігається з q^k , підвищення концентрації у воді Cr, Co і Mg до 25 ppm в обох камерах осмометру після осмосу викликано, в основному, високою затримуючою здатністю цих компонентів мембраною. Якщо q^d спрямований назустріч q^k , то фіксується інтегральна величина концентрації компонента в камерах, в якій виділити внесок селективності і дифузійного переносу експериментально є неможливим. Крім цього, ми вважаємо, вагомим є внесок високої гідратуючої здатності легкої води внаслідок її структурних особливостей [248, 249]. Можна припустити, що за рахунок високої гідратації легкої води розміри гідратованого іона можуть бути порівняні або навіть перевищувати розміри пор в підкладці мембрани і не переноситися через мембрану осмотичним потоком.

Опосередковано це підтверджують зміни концентрацій елементів в експериментах з легкої водою з D/H = 25 ppm. В даному випадку проявляється великий внесок осмотичного потоку, який виникає через концентраційні відмінності Na, Ca, K, Mg в легкій і важкій воді (див. рис. 5.4, з, а також табл. 5.1).

Виходячи з класичних уявлень про вплив гідратуючої здатності іонів на іонну проникність мембран [250], слід було б очікувати, що проникність іонів в цьому випадку буде збільшуватися в ряду:



Однак, в дійсності, як видно з табл. 5.1, іони розташовуються в наступний ряд:



Причому тільки для калію, що має найнижчу енергію гідратації $\Delta H = 339$ кДж/(моль-іонів), фіксується помітне зниження його концентрації в камері 1 і зростання в камері 2. Можна припустити, зміни проникності іонів, що спостерігаються, викликані, перш за все, високою активністю легкої води, що змінює ступінь гідратації даних іонів.

Розглядаючи осмос як процес, який наближає систему до рівноваги шляхом вирівнювання концентрацій по обидві сторони напівпроникної мембрани, отримані результати дозволяють дійти висновку, що в умовах осмосу збідненої за дейтерієм і важкої води, рушійною силою осмотичного перенесення є відмінність концентрацій ізотопологів води. Це підтверджують також дані, отримані при вимірюванні концентрації дейтерію і кисню-18 в камерах осмотичної комірки після завершення прямого осмосу (див. рис. 5.4 та 5.5).

Наближена оцінка величини ізотопного осмотичного тиску, виконана за максимальним приростом маси води в камері 2 за час проведення експерименту, становить $\pi_{\text{осм}} \sim 0,09$ кПа. Істинне значення осмотичного тиску $\pi_{\text{осм}}$ може бути отримано, якщо мембрана є абсолютно непроникною по компонентам, що містяться в цій воді. Він може бути заниженим через вплив зовнішньої та внутрішньої КП мембрани. Також складно розрахувати точне значення $\pi_{\text{осм}}$ у досліджуваній системі через брак інформації щодо дейтерію та кисню-18.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

Досліджено осмотичне перенесення через полімерну напівпроникну мембрану зразків води з різною концентрацією дейтерію у процесі прямого осмосу. Вперше виявлено осмотичне перенесення ізотопологів води – дейтерію і кисню-18 крізь полімерну напівпроникну мембрану, що розділяє легку і важку воду. Експериментально обґрунтовано, що рушійною силою осмотичного перенесення – ізотопного осмосу – є відмінність концентрацій ізотопологів води. Показано, що ізотопний осмос пригнічує осмотичний потік, який виникає через різницю концентрацій хімічних компонентів, розчинених у легкій та важкій воді

Встановлено, що розміщення мембрани (активний шар та підкладка) в камерах осмометру з важкою та легкою водою здійснює суттєвий вплив на процес ізотопного осмосу.

На підставі отриманих результатів зроблено висновок, що осмотичний тиск в поровій структурі мембрани, який виникає в процесі ізотопного осмосу, є однією з причин істотного зниження рівня легкої води в камері осмометру в порівнянні з рівнем важкої води.

ВИСНОВКИ

У представленій дисертаційній роботі розширено уявлення про воду як складну колоїдну систему, здатну до самоорганізації. Досліджено взаємозв'язок ізотопного складу води з властивостями, структурою та параметрами процесів її обробки. Проведено експериментальне визначення структурних особливостей, фізико-хімічних показників зразків води з різним вмістом дейтерію, а також його впливу на мембранний транспорт при баромембранному фільтруванні та в процесі прямого осмосу.

1. Встановлено вплив концентрації дейтерію на кількісні зміни фізико-хімічних властивостей води різного ізотопного складу при температурах 4 – 25 °С, що дає змогу передбачити регулюючу роль дейтерію у процесі структуроутворення (асоціації) води.

2. Уперше показано вплив концентрації дейтерію на структурні зміни води. Отримано нелінійний характер концентраційних залежностей та зафіксовано характерні для самоорганізації критичні точки при $D/H = 200$, 40000 і 90000 ppm, які зумовлені переходом системи з одного структурного стану в інший.

3. Уперше встановлено вплив температури на ступінь структурування води різного ізотопного складу, що носить ступінчастий характер з чітко вираженими критичними температурами: 4, 36, 45 і (60 – 70°C), які тісно пов'язані зі структурними особливостями води, її фізичними властивостями та функціями у біологічних системах.

4 Експериментально встановлено межі оптичних неоднорідностей досліджених зразків води в залежності від вмісту дейтерію та температури методами динамічного та малокутового розсіювання світла, а також шляхом опромінення вакуумним ультрафіолетом, які раніше, головним чином, досліджувалися методами теоретичних розрахунків.

5 Уперше досліджено мембранний транспорт зразків води з різним вмістом дейтерію та встановлено іонну проникність полімерних мембран при

їх баромембранному фільтруванні, яка знижується у 1,5 – 4 рази при фільтруванні води, збідненої на дейтерій, порівняно із природною, що зумовлено її структурними особливостями.

6 Уперше досліджено процес прямого осмосу крізь полімерну напівпроникну мембрану, яка розділяє зразки води з різним вмістом дейтерію. Обґрунтовано, що осмотичний перенос води – ізотопний осмос – визначається різницею концентрацій дейтерію та кисню-18 і пригнічує осмотичний потік, що спричинений різницею концентрацій хімічних компонентів у досліджуваних зразках води.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ:

1. Fawcett W.R. Liquids, Solutions, and Interfaces: From Classical Macroscopic Descriptions to Modern Microscopic Details. – Oxford: Oxford Univ. Press, 2004.
2. Chaplin M. Water Structure and Behavior. – <http://www.lsbu.ac.uk/water>.
3. Гончарук В.В. Наука о воде / Гончарук В.В. – К.: Наукова думка, 2010. – 512 С.
4. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды / Зацепина Г.Н. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. – 184 С.
5. Вернадский В.И. Живое вещество / Вернадский В.И. – М.: Наука, 1978. – 358 С.
6. Необычные свойства воды пограничного слоя / С.Е. Постнов, Р.Я. Подчерняева, М.В. Мезенцева [и др.] // Вестник Российской академии естественных наук. – 2009, №3. – С. 12 – 15.
7. Шишелова Т.И., Корзун Н.Л., Толстой М.Ю. Перспективы и направления в исследовании воды. – М.: Изд-во «Академия естествознания», 2014. – 60 С.
8. Ball P. Life's matrix: a biography of water. – Los Angeles: University of California Press, 2001. – 417 P.
9. Туров В.В., Гунько В.М. Кластеризованная вода и пути ее использования. – К.: Наукова думка, 2011. – 316 С.
10. Структура воды: гигантские гетерофазные кластеры воды / А.Н. Смирнов, В.Б. Лапшин, А.В. Балышев [и др.] // Химия и технология воды. – 2005. – №2. – С. 11 – 37.
11. Вода как гетерогенная структура / Сыроешкин А.В., Смирнов А.Н., Гончарук В.В. [и др.] // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2006. – № 88. – С. 843 – 854.

12. Roy R. The structure of liquid water; Novel insights from materials research; Potential relevance to homeopathy / R. Roy, W. Till, I. Bell, M. Hoover // *Materials Research Innovations* – 2005. – Vol. 9, No 4. – P. 577 – 608.
13. Лобышев В.И. Вода как сенсор слабых воздействий физической и химической природы / В.И. Лобышев // *Российский химический журнал* – 2007. – Т. LI. – №1. – С. 107 – 113.
14. Kononov L.O. Chemical reactivity and solution structure: on the way to a paradigm shift / L.O. Kononov // *RSC Advances*. – 2015. – №5. – P. 46718.
15. Ло, Ш. Наноструктуры в очень разбавленных водных растворах / Ш. Ло, В. Ли // *Российский химический журнал*. – 1999. – Т. 43. – № 5. – С. 40 – 48.
16. Lo, S.Y. Evidence for the existence of stable-water-clusters at room temperature and normal pressure / S.Y. Lo, X. Geng, D. Gann // *Physics Letters A*. – 2009. – V. 373. – P. 3872 – 3876.
17. Avdeev M.V. Structural features of molecular-colloidal solutions of C60 fullerenes in water by small-angle neutron scattering / M.V. Avdeev, A.A. Khokhoryakov, T.V. Tropinet [et al.] // *Langmuir*. – 2004. – V. 20. – P. 4363 – 4368.
18. Б.В. Дерягин. Вода в дисперсных системах / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, Ф.Д. Овчаренко и др. – М.: Химия, 1989. – 288 с.
19. Смирнов, А.Н. Супранадмолекулярные комплексы воды/ А.Н. Смирнов, А.В. Сыроешкин // *Российский химический журнал*. – 2004. – Т. 48. – №2. – С. 125 – 135.
20. Subramanian D. Mesoscale inhomogeneities in aqueous solutions of 3-methylpyridine and tertiary butyl alcohol / D.Subramanian, D.A. Ivanov, I.K. Yudin, M.A. Anisimov [et al.] // *J. Chem. Eng. Data*. – 2011. – No. 56(4). – P. 1238 – 1248.
21. Bharmoria P. Temperature Invariance of NaCl Solubility in Water: Inferences from Salt-Water Cluster Behavior of NaCl, KCl, and NH₄Cl / P. Bharmoria,

- H. Gupta, V.P. Mohandas [et al.]// J. Phys. Chem. – 2012. – No. 116. – P. 11712–11719.
22. Hagemeyer D. Direct experimental observation of the aggregation of α -amino acids into 100–200 nm clusters in aqueous solution / D. Hagemeyer, J. Ruesing, T. Fenske [et al.] // RSC Adv. – 2012. – No. 2. – P. 4690 – 4696.
23. Montagnier L. Transduction of DNA information through water and electromagnetic Biology and Medicine / L. Montagnier, E. Del Giudice, J. Aissa [et al.]// Electromagnetic Biology and Medicine. – 2015. – V.34(2). – P. 106 – 112.
24. Del Giudice E. The origin and the special role of coherent water in living systems / E. Del Giudice, V. Voeikov, A. Tedeschi, G. Vitiello // Fields of the Cell, Chapter 5. – 2014. – P. 95 – 111.
25. Del Giudice, E. Influence of Gravity on the Collective Molecular Dynamics of Liquid Water: The Case of the Floating Water Bridge / E. Del Giudice, G. Vitiello // Water. – 2011. – P. 133 – 141.
26. Elmar C.F. The floating water bridge / Elmar C. Fuchs, Jakob Woisetschläger, Karl Gatterer [et. al] // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2007. – Vol. 40, No 19. – P. 6112 – 6114.
27. Elmar C.F. Dynamic of the floating water bridge / Elmar C. Fuchs, Karl Gatterer, Gert Holler, Jakob Woisetschläge // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2008. – Vol. 41, No 18. – P. 185502.
28. Бульенков Н.А. Роль модульного дизайна в изучении процессов системной самоорганизации / Н.А. Бульенков // Биофизика. – 2005. – Т. 50. – № 5. – С. 620–664.
29. Бульенков Н.А. О возможной роли гидратации как ведущего интеграционного фактора в организации биосистем на различных уровнях иерархии // Биофизика. – 1991. – Т. 36. – № 2. – С. 181–243.
30. Yinnon T. Dynamics in Perturbed Very Dilute Aqueous Solutions: Theory and Experimental Evidence / T. Yinnon, V. Elia // Int. J. Modern Phys. B. – 2013. – No. 27. – P. 1350005.

31. Kobayashi K. Dependence on accelerating voltage of crystal structural changes in water ice thin film under electron beam irradiation / K. Kobayashi, H. Yasuda // *Physica B: Condensed Matter*. – 2013. – Vol. 411. – P. 88 – 92.
32. Braga S.L. Visualization of dendritic ice growth in supercooled water inside cylindrical capsules / S.L. Braga, J.J. Milon // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2012. – V. 55. – P. 3694 – 3703.
33. Волошин, В.П. Корреляции движения молекул в воде и водных растворах / В.П. Волошин, Ю.И. Наберухин // XII Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы Сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам». Тезисы докладов. – Иваново. – 2015. – С.117 – 118.
34. Твердислов А.В., Сидорова А.Е., Яковенко Л.В. Биофизическая экология. – М.: КРАСАНД, 2012. – 544 с.
35. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии / Б.Д. Сумм // М.: Издательский центр «Академия». – 2006.– 240 с.
36. Рамбиди Н.Г., Березкин А.В. Физические и химические основы нанотехнологий. – М.: Физматлит, 2009. – 456 с.
37. Хакен Г. Тайны природы. Синергетика: учение о взаимодействии. – Москва – Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. – 320 с.
38. Галль Л.Н. Физические принципы функционирования живого организма. – СПб.: Издательство Политехн. Ун., 2014. – 400 с.
39. Медоуз Д.Х. Азбука системного мышления. – Пер. с англ. – М.: БИНОМ, 2011. – 343 с.
40. Хакен Г. М. Информация и самоорганизация. Макроскопический подход к сложным системам. –М.: Мир, 1991. – 240 с.
41. Prigogine I. Order out of Chaos: Man's new dialogue with nature / Prigogine I., Stengers I. – USA, New York, Bantam Books, 1984. – 385 p.
42. Маленков Г.Г. Структура и динамика жидкой воды / Г.Г. Маленков // *Журнал структурной химии*. – 2006. –Т. 47. –С. 5 – 35.

43. Маленков Г.Г. Согласованное движение молекул в водных средах. Извлечение корреляции из шума / Г.Г. Маленков, Ю.И. Наберухин, В.П. Волошин // Российский химический журнал. – 2009. – Т. 53. – № 6. – С. 25 – 32.
44. Бахманн К. Неопознанный мир: Земля // GEO. – 2008. – №1. – С. 76 – 94.
45. Karl Trincher. Über das Wasser und die Warmblütigkeit Wasser – noch immer ein lebendiges Geheimnis / Trincher K. // SANUM-Post. – 1991. – Nr. 15, S. 21 – 26.
46. Ruth M.L. Water and Life: The Unique Properties of H₂O / Ruth M. Lynden-Bell, Simon Conway Morris, John D. Barrow [and ect]. – CRC press, 2010. – 396 P.
47. В.Я. Антонченко. Основы физики воды / Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. – К.: Наукова думка, 1991. – 670 С.
48. Билобров В.М. Водородная связь. Межмолекулярные взаимодействия / Билобров В.М. – К.: Наукова думка, 1993. – 595 С.
49. Pauling L. Die Natur der chemischen Bindung [3rd ed.] / L. Pauling – Weinheim: Verlag Chemie, 1968. – 267 P.
50. Хобза П. Межмолекулярные комплексы: роль вандерваальсовых систем в физической химии и биодисциплинах / П. Хобза, Р. Заградник – М: Мир, 1989. – 376 С.
51. Bernal J.D. A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions / J. D. Bernal, R.H. Fowler// J. Chem. Phys. – 1933. – V.1, №8. – P. 515 – 517.
52. Математические модели, описывающие структуру воды / Игнатов И., Мосин О., Великов Б. // Интернет – журнал «Науковедение». – 2013. – №3. – С. 1 – 25.
53. Маено Н. Наука о льде / Маено Н. – М: Мир, 1988. – 230 С.
54. Franks F. Water: A matrix of life / Franks F. – [2-nd ed.]. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000. – 192 P.

55. Пиментел Дж. Водородная связь / Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. –М.: Наука, 1964. – 463 С.
56. Antonov A. Reports from the 6th National Conference of Biomedical Physics and Engineering / Antonov A., Galabova T. – Sofia, 1992, P. 67.
57. Thermodynamic properties and structural features of water at normal and high pressures / Sinitsin V.V., Ponyatovsky E.G., Kolesnikov A.I. [and etc] // Solid States Ionics. – 2001. – V.145. – P. 415 – 420.
58. X.F. Pang. Water: molecular structure and propeties / Xiao Feng Pang. – World Scientific, 2014. – 472 P.
59. Tanaka H. Thermodynamic stability and negative thermal expansion of hexagonal and cubic ices / Tanaka Hideki // J. Chem. Phys. – 1998. – V.108. – P. 4887 – 4893.
60. Huang Y. Prediction of a new ice clathrate with record low density: A potential candidate as ice XIX in guest-free form / Y. Huang, C.Zhu, L. Wang [et.al] //Chemical Physics Letters. – 2017. – Vol. 671. – P. 186 – 191.
61. A one-dimensional ice structure built from pentagons / Carrasco J., Michaelides A., Forster M. [and etc] // Nature Materials. – 2009. – V.8. – P. 427 – 431.
62. Geometrical frustration in the ferromagnetic pyrochlore $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ / Harris M.J., Bramwell S.T., McMorrow D.F. [and etc] // Physical Review Letters. – 1997. – V.79, N13. – P. 2554 – 2557.
63. Measurement of the charge and current of magnetic monopoles in spin ice / Bramwell S.T., Giblin S.R., Calder S. [and etc] // Nature. – 2009. – V.461, N7266. – P. 956 – 959.
64. Экранирование магнитного поля магнитными монополями в спиновом льде / И.А. Рыжкин, М.И. Рыжкин // Письма в ЖЭТФ. – 2011. – Т.93, вып. 7. – С. 426–430.
65. I.A. Ryzhkin. Frustration model of proton disorder in ice / Ryzhkin I.A // Solid State Communications. – 1984. – V.52, N1. – P. 49 – 52.

66. I.A. Ryzhkin. Similarities and differences between spin and water ice models / I.A. Ryzhkin // American Physical Society March Meeting. – 2012. – V.57, N1. – P. B8.00007.
67. Эйзенберг Л. Строение и свойства воды / Эйзенберг Л., Кауцман В. – Ленинград: Гидрометеоиздат, 1975. – 280 С.
68. Успенская Е.В. Изучение структуры воды на супрамолекулярном уровне для разработки новых методов стандартизации и контроля качества минеральных вод и жидких лекарственных форм: автореф. дис.на соиск. уч. степени канд.хим. наук: спец. 15.00.02 / Е.В. Успенская. – М., 2007. – 22 С.
69. Орехова О.О. Дослідження кластерної структури води як колоїдної системи: автореф. дис.на здоб. наук. ступеня канд.хім. наук: спец. 02.00.11/ О.О. Орехова. – К., 2012. – 20 С.
70. Goncharuk V.V. About water as cluster disperse system / V.V. Goncharuk, A.V. Bulanova, V.V. Malyarenko // X Ukrainian-Polish Symposium Theoretical and Experimental studies of interfacial Phenomena and their technological Applications, 26–30 Sept. 2006, P. 1.: Book of proceedings. – Lviv-Uslissia: MCSU, 2006. – P. 105 – 108.
71. Саркисов Г.Н. Структурные модели воды / Г.Н. Саркисов // Успехи Физических Наук. – 2006. – Т. 176, №8. – С. 833 – 845.
72. Гунько В.М. Вода на межфазной границе / Гунько В.М., Туров В.В., Горбик П.П. – К.: Наукова думка. – 2009. – 694 С.
73. Orientation and motion of water molecules at air/water interface / W. Gan, D. Wu, Z. Zhang [et. al.] // Chinese Journal of Chemical Physics. – 2006. – Vol. 19, No 1. – P. 20 – 24.
74. Kuo I.F. An ab initio molecular dynamics study of the aqueous liquid-vapor interface / I.F. Kuo, C.J. Mundy // Science. – 2004. – Vol. 303, No5658 – P. 658 – 660.
75. Marx D. Throwing tetrahedral ice / Dominik Marx // Science. – 2004. – Vol. 303, No – 5658. – P. 634 – 636.

76. Shaw R.A. Heterogeneous surface crystallization observed in undercooled water / R.A. Shaw, A.J. Durant, Y. Mi // *Journal of Physical Chemistry B [Letters]*. – 2005. – Vol. 109, No 20 – P. 9865 – 9868.
77. Ultrafast vibrational energy transfer between surface and bulk water at the air-water interface / M. Smits, A. Ghosh, M. Sterrer [et. al.] // *Physical Review Letters*. – 2007. – Vol. 98, No 9 – P. 098302 – 098306.
78. Liu P. Hydrogen-bond dynamics in the air-water interface / P. Liu, E. Harder, B.J. Berne // *Journal of Physical Chemistry B [Letters]* – 2005. – Vol. 109, No 7 – P. 2949 – 2955.
79. Huang Y. Hydrogen-bond relaxation dynamics: Resolving mysteries of water ice / Y. Huang, X. Zhang, Z. Ma [et. al]. – *Coordination Chemistry Reviews*, 2014. – 127 P.
80. Greef R. The water-like film on water / R. Greef, J.G. Frey // *Physica Status Solidi (c)*. – 2008. – Vol. 5, No 5. – P. 1184 – 1186.
81. Vibrational response of hydrogen-bonded interfacial water is dominated by intramolecular coupling / M. Sovago, R.K. Campen, G.W. Wurpel [et. al.] // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 100, No 17 – P. 173901 – 173905.
82. Surface relaxation in liquid water and methanol studied by x-ray absorption spectroscopy / K.R. Wilson, R.D. Schaller, D.T. Co [et. al] // *Journal of Chemical Physics*. – 2002. – Vol. 117, No 16 – P. 7738 – 7744.
83. On the structure of water at the aqueous/air interface / Y. Fan, X. Chen, L. Yang [et. al] // *Journal of Physical Chemistry B [Letters]* – 2009. – Vol. 113, No 11 – P. 11672 – 11679.
84. Teschke O. Water molecular arrangement at air/water interfaces probed by atomic force microscope / O. Teschke, E.F. de Souza // *Chemical Physics Letters*. – 2005. – Vol. 403, No 1 – 3. – P. 95 – 101.
85. Adsorption of atmospherically relevant gases at the air/water interface: free energy profiles of aqueous solvation of N₂, O₂, O₃, OH, H₂O, HO₂, and H₂O₂ / R. Vácha, P. Slavíek, M. Mucha [et. al] // *Journal of Physical Chemistry A* – 2004. – Vol. 108, No 11 – P. 11573 – 11579.

86. Boström M. Hofmeister effects in surface tension of aqueous electrolyte solution / M. Boström, W. Kunz, B.W. Ninham // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21, No 6. – P. 2619 – 2623.
87. Schechter R.S. The electrical state of a gas/water interface / R.S. Schechter, A. Graciaa, J. Lachaise // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1998. – Vol. 204, No 2. – P. 398 – 399.
88. The hydrated proton at the water liquid/vapor interface / M. K. Petersen, S.S. Iyengar, T.J. Day [et. al] // *Journal of Physical Chemistry B [Letters]* – 2004. – Vol. 108, No 14. – P. 14804 – 14806.
89. Дерягин Б.В. Поверхностные силы / Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. – М.: Наука, 1985. – 398 С.
90. Израелашвили Дж. Межмолекулярные и поверхностные силы / Израелашвили Дж. [Пер. с англ. И.М. Охапкин, К.Б. Зельдович; науч.ред. И.В. Яминский] – М.: Научный мир, 2011. – 456 С.
91. Дерягин Б.В. Исследования поверхностной конденсации и адсорбции паров вблизи насыщения оптическим микрополяризационным методом / Б.В. Дерягин, З.М. Зорин // *Журнал физической химии*. – 1955. – Т. 29, № 10. – С. 1755 – 1770.
92. Тарасевич Ю.И. Состояние и структура воды вблизи гидрофобных поверхностей / Ю.И. Тарасевич // *Коллоидный журнал*. – 2011. – Т. 73, № 2. – С. 248 – 258.
93. Тарасевич Ю.И. Поверхностные явления на дисперсных материалах / Тарасевич Ю.И. – К.: Наукова думка. – 2011. – 390 С.
94. Kakiuchi M. Distribution of isotopic water molecules, H₂O, HDO, and D₂O, in vapor and liquid phases in pure water and aqueous solution systems / Masahisa Kakiuchi // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2000. – Vol. 64, No 9. – P. 1485 – 1492.
95. F. Jin. Slow relaxation mode in mixtures of water and organic molecules: supramolecular structures or nanobubbles? / F. Jin, J. Ye, L. Hong [et al.] // *Journal of Physical Chemistry*. – 2007. – Vol. 111. – P. 2255 – 2261.

96. Бункин Н. Ф. Малоугловое рассеяние лазерного излучения на стабильных образованиях микронного масштаба в дважды дистиллированной воде / Н.Ф. Бункин, Н.В. Суязов, Д.Ю. Цапенюк // Квантовая электроника. – 2005.– Т. 35, № 2. – 180 – 184.
97. N.F. Bunkin. Cluster structure of stable dissolved gas nanobubbles in highly purified water / N.F. Bunkin, N.V. Suyazov, A.V. Shkirin [et al.] // Journal Experimental and Theoretical Physics. – 2009. – Vol. 108. – P. 800 – 816.
98. F. Jin. Direct measurement of the nanobubble-induced weak depletion attraction between a spherical particle and a flat surface in an aqueous solution / F. Jin, X. J. Gong, J. Yea [et al.] // Soft Matter – 2008. – Vol. 4. – P. 968 – 971.
99. K. Ohgaki. Physicochemical approach to nanobubble solutions / K. Ohgaki, N.Q. Khanh, Y. Joden [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2010. – Vol. 65. – P. 1296 – 1300.
100. S. Yang. Characterization of nanobubbles on hydrophobic surfaces in water / S. Yang, S.M. Dammer, N. Bremond [et al.] // Langmuir. – 2007. – Vol. 23. – P. 7072 – 7077.
101. Zhang X.H. A nanoscale gas state / X.H. Zhang, A. Khan, W.A. Ducker // Phys. Rev. Lett. – 2007. – Vol. 98. – P. 136101.
102. Zhang X.H. Nanobubbles at the interface between water and a hydrophobic solid / X.H. Zhang, A. Quinn, W.A. Ducker // Langmuir. – 2008. – Vol. 24. – P. 4756 – 4764.
103. Tyrrell J.W. Images of nanobubbles on hydrophobic surfaces and their interactions / J.W. Tyrrell, P. Attard // Physical Review Letters. – 2001. – Vol. 87. – P. 176104.
104. B.M. Borkent. Superstability of surface nanobubbles / B.M. Borkent, S.M. Dammer, H. Schönherr [et al.] // Physical Review Letters. – 2007. – Vol. 98. – P. 204502.

105. Pushkarova R.A. Surface forces measured between an air bubble and a solidsurface in water / R.A. Pushkarova, R.G. Horn // *Colloids and Surfaces A*. –2005. – Vol. 261. – P. 147 – 152.
106. D. Subramanian. Resolving the mystery of aqueous solutions of tertiary butyl alcohol/ D. Subramanian, M.A. Anisimov // *J. Phys. Chem. B*. – 2011. – Vol. 115. – P. 9179.
107. M. Sedlak. Large-Scale Supramolecular Structure in Solutions of Low Molar Mass Compounds and Mixtures of Liquids: II. Kinetics of the Formation and Long-Time Stability/ Marián Sedlák // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – Vol. 110. – P. 4339 – 4345.
108. M. Sedlak. Supramolecular Structure in Solutions of Low Molar Mass Compounds and Mixtures of Liquids. III. Correlation with Molecular Properties and Interactions /Marián Sedlák // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – Vol. 110. – P. 13976 – 13984.
109. M. Sedlak. Large-Scale Inhomogeneities in Solutions of Low Molar Mass Compounds and Mixtures of Liquids: Supramolecular Structures or Nanobubbles?/ M. Sedlák, D. Rak // *J. Phys. Chem. B*. – 2013. – Vol. 117. – P. 2495 – 2504.
110. Булавин Л.А. Динамический фазовый переход в воде как важнейший фактор провоцирования денатурации белков в теплокровных организмах / Л.А. Булавин, Н.П. Маломуж // *Физика живого*. – 2010. – №2. – С. 16–22.
111. Fisenko A.I. Role of the H-bond network in the creation of life-giving properties of water / A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh // *Chem. Phys*. – 2008. – V. 345. – P. 164–172.
112. Bardik V. Light scattering study of human serum albumin in pre-denaturation: Relation to dynamic transition in water at 42 °C / V. Bardik, V. Gotsulskii, E. Pavlov [et. al] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2012. – N 176 – P. 60–64.
113. Шершавина А.А. Физическая и коллоидная химия. Методы физико-химического анализа. – М.: Новое знание, 2005. – 800 с.

114. Пеньков Н.В. Об особенностях температурных зависимостей спектров воды в терагерцовой области / Н.В. Пеньков, В.А. Яшин, Н.Э. Швирст и др. // Биофизика. – 2014. – Т. 59. – вып. 2. – С. 271-273.
115. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters / Craig H. // Science. – 1961. – V.26, N133. – P. 1833 – 1834.
116. J. Gat. Isotope Hydrology: A Study of the Water Cycle / Joel R. Gat. – London: World Scientific, 2010. – 200 P.
117. Ферронский В.И. Изотопия гидросферы земли / Ферронский В.И., Поляков В.А. – М.: Научный мир, 2009. – 617 С.
118. R. Gonfiantini. Standards for stable isotope measurements in natural compounds / R. Gonfiantini // Nature. – 1978. – N271. – P. 534 – 536.
119. High-Precision Laser Spectroscopy D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Measurements of Microliter Natural Water Samples/ Lis G., Wassenaar L.I., Hendry M.J. // Analytical Chemistry. – 2008. – V.80, N1. – P. 287 – 293.
120. Изотопный состав воды и долголетие / И. И. Игнатов, О. В. Мосин // Вода: гигиена и экология. – 2013. – Т.1, № 3 – 4. – С. 22 – 32.
121. Eight glacial cycles from an Antarctic ice core / Laurent Augustin, Carlo Barbante, Piers R. F. Barnes [and etc] // Nature. – 2004. – N429. – P. 623 – 628.
122. Демихов Ю.Н. Дейтерий в природных водах центральной части Украинского щита / Демихов Ю.Н., Фомин Ю.А. // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища Нац. акад. наук України [голов. ред. Е.В. Соботович]. – К.: ІГНС, 2009, Вып. 17 – С. 45 – 62.
123. Мониторинг изотопного состава водорода и кислорода природных вод бассейна Днепра (Киев) / Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н., Борисова Н.Н. // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища Нац. акад. наук України [голов. ред. Е.В. Соботович]. – К.: ІГНС, 2012, Вып. 21 – С. 52 – 63.

124. Solar System History from Isotopic Signatures of Volatile Elements / R. Kallenbach, Therese Encrenaz, Johannes Geiss [and etc]. – Bern: Springer Science and Business Media, 2012. – 427 P.
125. Игнатов И. Изотопный состав воды и ее температура в процессе эволюционного происхождения жизни и живой материи / Игнатов И., Мосин О.В. // Астраханский вестник экологического образования. – 2013. – Т.23, №1. – С. 113 – 127.
126. Тритій у біосфері / [за ред. Е.В. Собоновича, В.В. Доліна]. – К.: Наукова думка, 2012. – 224 С.
127. Comparative study of pre-treatment procedures for ^3H monitoring in water samples from environmental protection programs / A. Tarancón, H. Bagán, G. Rauret, J.F. García // Science of the Total Environment. – 2010. – N408. – P. 2233 – 2238.
128. Diabate S. Organically bound tritium / Diabate S., Strack S. // Health Physics. – 1993. – Vol. 65, No 6. – P. 698 – 712.
129. Перепелиця О.П. Екохімія та ендоекологія елементів: довідник з екологічного захисту / Олександр Петрович Перепелиця. – К.: Національний університет харчових технологій, Екохім, 2004. – 736 С.
130. Baumgartner F. Non-exchangeable organically bound tritium (OBT): its real nature / Baumgartner F., Donhaerl W. // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2004. – Vol. 379, No 2. – P. 204 – 209.
131. Кабанов Д.И. К обоснованию контроля органически связанного трития в окружающей среде ядерных установок / Д.И. Кабанов, О.А. Кочетков, Г.В. Фомин [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. – 2012. – Вып. 1. – С. 17 – 22.
132. Grigera R. An effective pair potential for heavy water / Raul Grigera // J. Chem. Phys. – 2001. – V.114, №18. – P. 8064 – 8067.
133. Merz K. Deuterium perturbs the molecular arrangement in the solid state / Klaus Merz, Anna Kupka // Crystal Growth and Design. – 2015. – V. 15, N4. – P. 1553 – 1558.

134. Isotopic quantum effects in water structure measured with high energy proton diffraction / B. Tomberli, C.J. Benmore, P.A. Egelstaff, J. Neufeind, V. Honkimaki // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2000. – V. 12, N12. – P. 2597 – 2612.
135. И.Б. Рабинович. Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей / И.Б. Рабинович. – М.: Наука, 1968. – 308 С.
136. Isotopic fractionation of water during evaporation / C.D. Cappa, M.B. Hendricks, D.J. DePaolo, R.C. Cohen // *Journal of Geophysical research*. – 2003. – V. 108, N D16. – P. 131 – 139.
137. Calculation of vapor pressure isotope effects in the rare gases and their mixtures using an integral equation theory / J. Bigeleisen, J. Lopes, A. Padua, L. Rebelo // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 118, N 11. – P. 5028–5037.
138. Денько Е.И. Действие тяжелой воды (D_2O) на клетки животных, растений и микроорганизмы / Денько Е.И. // *Успехи современной биологии*. – 1970. – Т. 70, № 4. – С. 41 – 47.
139. J.F. Thomson. Physiological effects of D_2O in mammals. Deuterium Isotope Effects in Chemistry and Biology / Thomson J.F. // *Annals of the New York Academy of Sciences*. – 1960. N 84. – P. 736 – 744.
140. Effect of Heavy Water on Protein Flexibility / P. Cioni, G.B. Strambini // *Biophysical Journal*. – 2002. – V. 82, N 6. – P. 3246 – 3253.
141. Biological Influence of Deuterium on Procariotic and Eukaryotic Cells / O. Mosin, I. Ignatov // *European Journal of Molecular Biotechnology*. – 2014. – V.3, № 1. – P. 11 – 24.
142. Isotope effects in chemistry and biology / A. Kohen, H. Limbach. – Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2006. – P.1 – 39.
143. Strekalova T. Deuterium content of water increases depression susceptibility: the potential role of a serotonin-related mechanism / Strekalova T., Evans M., Chernopiatko A. [et. al] // *Behavioural Brain Research*. – 2015. – Vol. 277. – P.237 – 244.

144. Retrospective evaluation of the effects of deuterium depleted water consumption on 4 patients with brain metastases from lung cancer / Krempels K., Somlyai I, Somlyai G. // *Integr. Cancer Ther.* – 2008. – V.7, N3. – P. 172 – 181.
145. A retrospective study of survival in breast cancer patients undergoing deuterium depletion in addition to conventional therapies / Krempels K., Somlyai I., Gyöngyi Z. [and etc]. // *J. Cancer Res. Ther.* – 2013. – V.1, N 8. – P. 194 – 200.
146. Avila D.S. Anti-aging effects of deuterium depletion on Mn-induced toxicity in a *C. Elegans* model / Avila D., Somlyai G., Somlyai I., Aschner M. // *Toxicology Letters.* – 2012. – Vol. 211, No 3. – P. 319–324.
147. Gyongyi Z. Deuterium depleted water effects on survival of lung cancer patients and expression of Kras, Bcl2 and Myc genes in mouse lung / Gyongyi Z., Budan F., Szabo I. [et. al] // *Nutrition and cancer.* – 2013. – Vol. 65, No 2. – P. 240 – 246.
148. Research concerning the radioprotective and immunostimulating effects of deuterium-depleted water / Bild W., Stefanescu I., Haulica I. [et. al] // *Rom. J. Physiol.* – 1999. – V 36, No 3 – 4. – P.205 – 218.
149. Deuterium variation of human blood serum / Berdea P., Cuna S., Cazacu M.[et. al] // *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Physica.* – 2001, Special Issue. – P. 256–258.
150. Somlyai G. Deuterium as a key element in cell growth regulation / Somlyai G. // *Biokemia.* – 2007. – V. 31. – P. 28 – 32.
151. Deuterium-depleted water (DDW) inhibits the proliferation and migration of nasopharyngeal carcinoma cells in vitro / Hongqiang Wang, Baohua Zhu, Zhiwei He [et. al] // *Biomedicine & Pharmacotherapy.* – 2013. – V. 67, No 6. – P. 489 – 496.
152. *Reaction Rates of Isotopic Molecules* / Melander L., Saunders W. –New York: Wiley & Sons, 1980. – 391 P.

153. A primary hydrogen-deuterium isotope effect observed at the single-molecule level / Siran Lu, Wen-Wu Li, Dvir Rotem, Ellina Mikhailova, Hagan Bayley // *Nature Chemistry*. – 2010. – N 2. – P. 921 – 928.
154. Kaatze U. Broadband dielectric spectrometry of liquids and biosystems / U. Kaatze, Y. Feldman // *Measurement Science and Technology*. – 2006. – Vol. 17. – P. 17 – 35.
155. Jansson H. Slow dielectric response of Debye-type in water and other hydrogen bonded liquids / H. Jansson, R. Bergman, J. Swenson // *Journal of Molecular Structure*. – 2010. – Vol. 972. – P. 92 – 98.
156. Jansson H. Hidden slow dynamics in water / H. Jansson, R. Bergman, J. Swenson // *Physical Review Letters*. – 2010. – Vol. 104, N 1. – P. 017802 – 017806.
157. Head-Gordon T. Tetrahedral structure or chains for liquid water / T. Head-Gordon, M. E. Johnson // *Proceeding of the National Academy of Science U.S.A.* – 2006. – Vol. 103. – P. 7973 – 7977.
158. Influence of carbohydrates on the solvation dynamics of water answers terahertz absorption measurements and molecular modeling simulations / M. Heyden, E. Bründermann, U. Heugen [et al.] // *Journal of American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – P. 5773 – 5779.
159. Structure formation in water by the action of weak magnetic fields and xenon. Electron microscopic analysis / E. E. Fesenko, V. I. Popov, V. V. Novikov [et al.] // *Biophysics*. – 2002. – Vol. 47. – P. 365 – 370.
160. Schmidt D. A. Structural correlations in liquid water: A new interpretation of IR spectroscopy / D. A. Schmidt, K. Miki // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2007. – Vol. 111, N 10. – P. 10119 – 10122.
161. Revisiting the total ion yield x-ray absorption spectra of liquid water microjets / C. D. Cappa, J. D. Smith, K. R. Wilson [et al.] // *Journal of Physics : Condensed Matter*. – 2008. – Vol. 20. – P. 205105 – 205108.

162. Maréchal Y. The molecular structure of liquid water delivered by absorption spectroscopy in the whole IR region completed with thermodynamics data / Y. Maréchal // *J. Mol. Structure.* – 2011. – Vol. 1004, N 1 – 3. – P. 146 – 155.
163. Chumaevskii N. A. Some peculiarities of liquid water structure / N. A. Chumaevskii, M. N. Rodnikova // *Journal of Molecular Liquids.* – 2003. – Vol. 106. – P. 167 – 177.
164. Rey R. Hydrogen bond dynamics in water and ultrafast infrared spectroscopy / R. Rey, K. B. Moller, J. T. Hynes // *Journal of Physical Chemistry A.* – 2002. – Vol. 106. – P. 11993 – 11996.
165. Millo A. Mid-IR fiberoptic ATR spectroscopy of the solid-liquid phase transition of water / A. Millo, Y. Raichlin, A. Katzir // *Applied Spectroscopy.* – 2005. – Vol. 59. – P. 460 – 466.
166. Ultrafast memory loss and energy redistribution in the hydrogen bond network of liquid H₂O / M. L. Cowan, B. D. Bruner, N. Huse [et al.] // *Nature.* – 2005. – Vol. 434. – P. 199 – 202.
167. Potekhin S. A. Spin-dependent absorption of water molecules / S. A. Potekhin, R. S. Khusainova // *Biophysical Chemistry.* – 2005. – Vol. 118. – P. 84 – 87.
168. Modig K. Temperature-dependent hydrogen-bond geometry in liquid water / K. Modig, B. G. Pfrommer, B. Halle // *Physical Review Letter.* – 2003. – Vol. 90. – P. 075502 – 075506.
169. Бильдюкевич А.В. Новые виды ультрафильтрационных мембран (обзор) / Бильдюкевич А.В., Солдатов В.С., Капуцкий Ф.Н // *Химия и технология воды.* – 1990. – Т. 12, № 6. – С. 542 – 548.
170. New generation of low fouling nanofiltration membranes / BartelsC., WilfM., CaseyW., CampbellJ. // *Desalination.* – 2008. – V.221, N1 – 3. – P. 158 – 167.
171. <https://www.lenntech.com/products/membrane/hydranautics>.
172. Рохлин Г.Н. Разрядные источники света / Г.Н. Рохлин. – М.: Энергоатомиздат. – 1991. – 720 С.

173. Frew J.E. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides at low concentrations in aqueous solution / J.E. Frew, P. Jones, G. Scholes // *Analytica Chimica Acta*. – 1983. – Vol. 155. – P. 139 – 150.
174. Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия: ГОСТ 10929-76. – [Введ. 01.01.1977]. – М.: Госстандарт СССР, 1976. – 12 с.
175. Aghabozorg H. A Brief Review on Formation of (H₂O)_n Clusters in Supramolecular Proton Transfer Compounds and Their Complexes/ Aghabozorg H., Eshtiagh-Hosseini H., Salimi A., Mirzaei M.// *J. Iran. Chem. Soc.* – 2010. – 7, N 2. – P. 289 – 300.
176. Справочное руководство пользователя. Система для характеристики наночастиц Malvern ZetasizerNano, 2007. – 50 с.
177. ISO 22412:2008. Particle Size Analysis: Dynamic Light Scattering(DLS). Geneva: Intern. Organization for Standardization – 2008.
178. Гершензон Е.М. Молекулярная физика / Гершензон Е.М., Малов Н.Н., Мансуров А.Н. – М.: Академия, 2000. – 266 С.
179. Никеров В.А. Физика. Современный курс [Электронный ресурс]: Учебник / В.А. Никеров – М., Дашков и К, 2012. – 452 С.
180. Вайсбергер А. Физические методы органической химии / Вайсбергер А. – М.: Издательство Иностранной Литературы, 1950. – Т.1. – 583 С.
181. ГОСТ 10028-81. Вискозиметры капиллярные стеклянные. Технические условия
182. Ельцов С.В., Физическая и коллоидная химия / С.В. Ельцов, Н.А. Водолазкая. – Харьков: Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, 2005. – 241 С.
183. Практикум по коллоидной химии и электронной спектроскопии / [под ред. С.С. Воюцкого и Р.М. Панич]. – М., Химия, 1974. – С. 224.
184. Волков В.А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы / Волков Виктор Анатольевич. – М., ЛАНЬ, 2015. – 672 С.

185. ГОСТ 18995.1-73 (СТ СЭВ 1504-79). Продукты химические жидкие. Методы определения плотности.
186. Патент України № 103972, МПК С 02 F 1/44 (2006/01). Спосіб одержання води зі зниженим вмістом дейтерію / В.В. Гончарук. – Заявл. 07.12.2012; Опубл. 10.12.2013, Бюл. №23.
187. Веденов А.А. Физика растворов / Веденов А.А. – М.: Наука, 1984. – 112 С.
188. Хеве Ч. Структура воды в полимерах // Вода в полимерах / под ред. С. Роуланда. – М: Мир, 1984. – С. 137 – 149. – 555 С.
189. Starkweather H.W. Water in Polymers // S. P. Rowland Ed. – ACS Symposium Series 127 – American Chemical Society, Washington, D. C., 1980. – P. 433.
190. Buksek H. Zeta potential determination of polymeric materials using two differently designed measuring cells of an electrokinetic analyzer / Buksek H., Luxbacher T., Petrinic I. // Acta Chimica Slovenica. – 2010. – Vol. 57. – P. 700 – 706.
191. Szymczyk A. Barriere, advanced electrokinetic characterization of composite porous membranes / Szymczyk A., Dirir Y., Picot M. [et.al] // Journal of Membrane Science. – 2013. – Vol. 429. – P. 44 – 51.
192. Adamczyk Z. Streaming potential studies of colloid, polyelectrolyte and protein deposition / Adamczyk Z., Sadlej K., Wajnryb E. [et.al] // Advances in Colloid and Interface Science. – 2010. – Vol. 153, No 1 – 2. – P. 1 – 29.
193. Роулэнд С. Вода в полимерах: Пер. с англ. / Стэнли Роулэнд. – М.: Мир, 1984. – 555 С.
194. Хеммингер В. Калориметрия: теория и практика / В. Хеммингер, Г. Хенер. – М.: Химия, 1989. – 176 С.
195. Tokmachev A.M. Hydrogen bond networks in water clusters (H₂O)₂₀. An exhaustive quantum chemical analysis /A. Tokmachev, A. Tchougreff, R. Dronskowski // European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry – 2010. – Vol. 11, No 2. – P.384 – 388.

196. Smirnov A.N. Water structure: giant heterophase clusters of water / Smirnov A.N., Lapshin A.V., Balyshv A.V. [et.al] // Journal of Water Chemistry and Technology – 2005. – Vol. 27, No 2. – P. 1 – 15.
197. Symons M.C.R. Water structure: unique but not anomalous / M.C.R. Symons// Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A: Math. Phys. Eng. Sci. – 2001. – Vol. 359, No 6. –P. 1631 – 1646.
198. Домрачев Г.А. Об одном из механизмов генерации пероксида водорода в океане / Г.А. Домрачев, Ю.Л. Родыгин, Д.А. Селивановский и др. – В кн.: Химия морей и океанов. – М.: Наука, 1995. – С. 169 – 177.
199. Blough N. Molecular probe systems for reactive transients innatural waters./ N. Blough, E. Micinski, B. Dister [et al.] // Mar. Chem. – 1990. – Vol. 30. No 1. – P. 45 – 70.
200. В.В. Гончарук. Кинетика образования пероксида водорода при вакуумном ультрафиолетовом облучении воды / В.В. Гончарук, С.А. Доленко, А.М. Кравченко, А.О.Самсоны-Тодоров // Химия и технология воды. – 2016. – Т. 38, №6. – С. 555 – 564.
201. Доленко С.А. Применение вакуумного ультрафиолетового облучения для исследования образцов воды с различным солевым содержанием /С.А. Доленко, А.М. Кравченко, А.И. Маринин, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2017. – Т. 39, №1. – С. 3 – 13.
202. Фотохімічна деструкція фенолу у гумусовмісних водах: автореф. дис.на здоб. наук. ступеня канд.хім. наук: спец. 21.06.01/ Г.М. Кравченко. – К., 2017. – 20 С.
203. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М., Изд. АН СССР, 1957 – 182 с.
204. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. – 2-е изд., перераб. –Л.: Химия, 1984. – 272 с.
205. Loboda O. Theoretical study on icosahedral water clusters / Loboda O., Goncharuk V. // Chemical Physics Letters. – 2010. – Vol.484, No4 – 6. – P. 144 – 147.

206. Guo Y. Superconductivity Modulated by Quantum Size Effects / Guo Y., Zhang Y., Bao X., Han T. et al // Science. – 2004. – Vol. 306, N 5703. – P. 1915 – 1917.
207. Lederhos J.P. Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrates/ Lederhos J.P., Long J.P., Sum A.K., Sloan E.D // Chem. Engineering Science. – 1996. – Vol. 51, N 8. – P. 1221 – 1229.
208. I. Ignatov. Structural mathematical models describing water clusters energy/ Ignatov I., Mosin O. // Mathematical Theory and Modeling. – 2013. – Vol. 3, No 11. – P. 72 – 88.
209. Frank H.S. Pauling's model and the thermodynamic properties of water / Frank H.S., Quist A.S. // Journal of Chemistry Physics. – 1961. – No 34. – P. 604 – 611.
210. Robinson G.W. Refractive index mysteries of water / Robinson G.W., Cho C.H., Gellene G.I. // Journal of Chemistry Physics B. – 2000. – Vol. 104, No 30. – P. 7179 – 7182.
211. Cho C.H. Water anomalies and the double-well Takahashi model / Cho C.H., Singh S., Robinson G.W. // Chemical Physics. – 1998. – Vol. 232, No 3. – P. 329 – 341.
212. Chaplin M.F. A proposal for the structuring of water / Chaplin M.F. // Biophysical Chemistry. – 2000. – Vol. 83, No 3. – P. 211 – 221.
213. Khan A. A liquid water model that explains the variation of surface tension of water with temperature / Khan A., Khan M.R., Khan M.F., Khanam F. // Japanese Journal of Applied Physics. – 2001. – Vol. 40, No 3A. – P. 1467 – 1471.
214. Khan A. A cluster model explaining quantitatively the anomalous variation of density of water with temperature // Khan A., Khan R., Khan M.F., Khanam F. // Chemistry Physics Letters. – 1997. – Vol. 266, No 5 – 6. – P. 473 – 480.
215. Huang C. The inhomogeneous structure of water at ambient conditions / C. Huang, K.T. Wikfeldt, T. Tokushima [et. al] // Proceedings of the National Academy of the USA. – 2010. – Vol 106, No 36. – P. 15214 – 15218.

216. Goncharuk V.V. Influence of temperature on water clusters / Goncharuk V.V., Orekhova E.A., Malyarenko V.V. // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2008. – Vol. 30, No 2. – P. 80–84.
217. Ohmine I. Liquid water dynamics: collective motions, fluctuation, and relaxation / Iwao Ohmine // The Journal of Physical Chemistry. – 1995. – Vol. 99, No 18. – P. 6767–6776.
218. Lazaridis T. Orientational correlations and entropy in liquid water / Lazaridis T., Karplus M. // The Journal of Chemical Physics. – 1996. – Vol. 105, No 10. – P. 4294–4316.
219. Shaik M.S. Properties of liquid water from a systematic refinement of a high-rank multipolar electrostatic potential / Shaik M.S, Liem S.Y., Popelier L.A. // The Journal of Chemical Physics. – 2010. – Vol. 132, No 17. – P. 175101.
220. А.Л. Бучаченко. Новая изотопия в химии и биохимии / Анатолий Леонидович Бучаченко. – М: Наука, 2007. – 189 С.
221. Wang R. Nanofibrous microfiltration membranes capable of removing bacteria, viruses and heavy metal ions / Wang R., Guan S., Sato A. [et. al] // Journal of Membrane Science. – 2013. – Vol. 446, No 1. – P. 376 – 382.
222. Salgin S. Streaming potential measurements of polyethersulfone ultrafiltration membranes to determine salt effects on membrane zeta potential / Salgin S., Salgin U., Soyer N. // Journal of Electrochemical Science. – 2013. – Vol. 8. – P. 4073 – 4084.
223. Сафронова Е.Ю. О возможности изменения транспортных свойств ионообменных мембран посредством обработки / Е.Ю. Сафронова, И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. – 2017. – Т. 7, № 2. – С. 76 – 82.
224. Akhondi E. Influence of backwashing on the pore size of hollow fiber ultrafiltration membranes / Ebrahim Akhondi, Farhad Zamani, Adrian Law [et.al] // Journal of Membrane Science. – 2017. – Vol. 521, No 1 – P. 33 – 42.
225. Saeki D. Ultrathin and ordered stacking of silica nanoparticles via spin-assisted layer-by-layer assembly under dehydrated conditions for the

- fabrication of ultrafiltration membranes / Daisuke Saeki, Hideto Matsuyama // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – Vol. 523, No 1 – P. 60 – 67.
226. Чураев Г.Н. Влияние гидрофильности поверхности пор на селективность обратноосмотических мембран / Г.Н. Чураев, Б.В. Дерягин // *Химия и технология воды*. – 1986. – Т. 8, №2. – С. 23 – 28.
227. Kirk B. In Search of the fountain of youth. Preliminary analysis of deuterium's role in DNA degradation / Kirk B. Goodall // *Anti-Aging Medical News: The Official Newsletter of the American Academy of Anti-Aging Medicine*. – Fall, 2003. – P. 7 – 31.
228. Pusch W. Membrane structure and its correlation with membrane permeability / W. Pusch, A. Walch // *Journal of Membrane Science*. – 1982. – Vol. 10, No 2 – 3. – P. 325 – 360.
229. Роуленд С. Вода в полимерах: Пер. с англ. / Стэнли Роуленд. – М.: Мир, 1984. – 555 С.
230. Deuterium-depleted water has stimulating effects on long-term memory in rats / C. Mladin, A. Ciobica, R. Lefter [and etc] // *Neuroscience Letters* – 2014. – V.583, N7. – P. 154 – 158.
231. Deuterium Depleted Water Effects on Survival of Lung Cancer Patients and Expression of Kras, Bcl2, and Myc Genes in Mouse Lung / Zoltán Gyöngyi, Ferenc Budán, István Szabó [et. al] // *Nutrition and Cancer*. – 2013. – V.65, N2. – P. 240 – 246.
232. Мосин О.В. Изотопные эффекты дейтерия в клетках бактерий и микроводорослей / Мосин О.В., Игнатов И. // *Вода: химия и экология*. – 2012. – № 3. – С. 83–94.
233. Оценка антирадикальной активности воды с модифицированным изотопным составом с помощью ЯМР, ЭПР и масс-спектропии / Барышев М.Г. Басов А.А., Болотин С.Н. [и др.]// *Известия РАН. Серия Физическая*. – 2012. – Т.76, №12. – С. 1507–1510.
234. Study of biological activity and D/H ratio of water with the aid of cellular biosensor *Spirostomum ambiguum* / Tsisanova E.S., Uspenskaya E.V.,

- Pleteneva T.V. Syroeshkin A.V. // Traceelements in medicine. – 2010. – V.11, N 2. – P. 83.
235. Deuterium content of water increases depression susceptibility: the potential role of a serotonin-related mechanism / Strekalova T., Evans M., Chernopiatko A. // Behavioural Brain Research. – 2015. – V. 277, N 15. – P. 237–244.
236. Deuterium as a risk factor for mental disorders / [author review Igor Pomytkin] // 3rd International Congress on Deuterium Depletion. – 7–8 May, 2015, Budapest, Hungary.
237. Some physico-chemical properties of deuterium depleted water / [author review Valentin Lobyshev] // 3rd International Congress on Deuterium Depletion. – 7–8 May, 2015, Budapest, Hungary.
238. Physicochemical properties and biological activity of the water depleted of heavy isotopes / V.V. Goncharuk, V.B. Lapshin, T.N. Burdeinaya [et. al] // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2011. – V. 33, No 1. – P. 8 – 13.
239. Revealing water's secrets: deuterium depleted water / V.V. Goncharuk, A.A. Kavitskaya, I.Yu. Romanyukina, O.A. Loboda // Chemistry Central Journal. – 2013. – V.7, N103. – P. 1 – 5.
240. Феномен изотопного осмоса при использовании бентонитовых мембран / Э.В. Собонович, А.В. Пушкарев, А.С. Литовченко [и др.] // Доповіди Національної академії наук України. – 2007. – №1. – С. 179 – 183.
241. Физическая химия / Стромберг А.Г., Семченко Д.П. (4-е изд.) – М.: Высшая школа, 2001. – 527 С.
242. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments / Tzahi Y. Cath, Amy E. Childress, Menachem Elimelech // Journal of Membrane Science. – 2006. – V. 281, N 1 – 2. – P. 70 – 87.
243. Forward osmosis processes: Yesterday, today and tomorrow / Chung T.-S., Zhang S., Wang K.Yu. [et. al] // Desalination. – 2012. – V. 287. – P. 78 – 81.

244. Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges / Zhao S., Zou L., Tang C.Y., Mulcahy D // *Journal of Membrane Science*. – 2012. – V. 396, N 1. – P. 1 – 21.
245. Impact of humic acid fouling on membrane performance and transport of pharmaceutically active compounds in forward osmosis / M. Xie, L.D. Nghiem, W.E. Price, M. Elimelech // *Waterresearch*. – 2013. – V.47, N13. – P. 4567 – 4575.
246. Isotope and Ion Selectivity in Reverse Osmosis Desalination: Geochemical Tracers for Man-made Freshwater / W. Kloppmann, A. Vengosh, C. Guerrot [et. al] // *Environmental Science and Technology* – 2008. – V.42, N13. – P. 4723–4731.
247. Брык М.Т. Ультрафильтрация / Брык М.Т., Цапюк Е.А. – К.: Наукова думка, 1989 – 286 С.
248. Кутепов А.М. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Кутепов А.М. – М.: Наука, 2003. – 404 С.
249. Баньков В.И. Вода, электромагнитные поля и жизнь человека / Баньков В. – Екатеринбург: УГМА, 2011. – 234 С.
250. Мулдер М. Введение в мембранную технологию / Мулдер М. – М.: Мир, 1999. – 513 С.

ДОДАТОК

Список опублікованих праць за темою дисертації

1. Физико-химические свойства и биологическая активность воды, обедненной по тяжелым изотопам / В.В. Гончарук, В.Б. Лапшин, Т.Н. Бурдейная, Т.В. Плетенева, А.С. Чернопятко, И.Д. Атаманенко, А.С. Ульяновцев, Е.В. Успенская, А.О. Самсоны-Тодоров, В.В. Таранов, Г.М. Николаев, А.А. Кавицкая, И.Ю. Романюкина, Р.В. Приходько, Е.А. Орехова, В.А. Яременко, А.С. Котельчук, А.В. Сыроешкин // Химия и технология воды – 2011. – Т. 33, № 1. – С. 15 – 25.
2. Revealing water's secrets: deuterium depleted water / V.V. Goncharuk, A.A. Kavitskaya, I.Yu. Romaniukina, O.A. Loboda // Chemistry Central Journal – 2013. – Vol. 7, No 103 – P. 1 – 5.
3. Изотопный осмос – осмотический перенос изотопологов воды через полимерную мембрану в процессе прямого осмоса / В.В. Гончарук, Т.В. Бурдейная, И.Ю. Романюкина, М.Д. Скильская, В.Я. Демченко, А.А. Кавицкая // Химия и технология воды – 2014. – Т. 36, № 3. – С. 189 – 202.
4. Фотолиз вод с разным изотопным составом / В.В. Гончарук, А.О. Самсоны-Тодоров, О.В. Зуй, И.Ю. Романюкина, В.А. Яременко // Химия и технология воды – 2014. – Т. 36, № 3. – С. 220 – 228.
5. Влияние температуры на степень структурирования воды различного изотопного состава / В.В. Гончарук, И.Ю. Романюкина, М. Д. Скильская, А.И. Маринин, А.В. Сыроешкин, С.А. Доленко // 2017. – Т. 39, № 4. – С. 335 – 344.
6. Влияние концентрации дейтерия на структурные изменения в водных растворах / С.А. Доленко, М.Д. Скильская, А.М. Кравченко, А.И. Маринин, И.Ю. Романюкина, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2017. – Т. 39, №6. – С. 611 – 623.

7. Purification of water from heavy metals by micellar-enhanced ultrafiltration / I.Yu. Romaniukina, I.D. Atamanenko // Abstract book of XII Polish – Ukrainian Symposium “Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications” (24 – 28 August, 2010). – Kielce – Ameliowka, Poland, 2010. P. 124.

8. The influence of deuterium concentration and temperature on the degree of water structuring / S.A. Dolenko, M.D. Skilskaya, I.Yu. Romaniukina, A.I. Marynin, V.V. Goncharuk. // Abstract book of “International research and practice conference nanotechnology and nanomaterials (NANO -2017)” (23 – 26 August 2017). – Chernivtsi, 2017. – P. 571.

9. Збіднена за дейтерієм вода: іонна проникність полімерних мембран у процесі баромембранного фільтрування / В.В. Гончарук, А.О. Кавіцька, М.Д. Скільська, І.Ю. Романюкіна // Тези доповідей Київської Конференції з аналітичної хімії «Сучасні Тенденції» (18 – 21 жовтня, 2017). – Київ, 2017. – С. 45.