

УДК 628.1.03:53 + 546.212*2

**В.В. Гончарук¹, Е.А. Орехова², М.Д. Скильская¹,
А.А. Кавицкая¹**

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КРИОСКОПИИ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ ВОД
С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ДЕЙТЕРИЯ**

¹Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского
НАН Украины, г. Киев;

²University of Geneva, Versoix, Switzerland
a_kav@ukr.net

Методом криоскопии определена температура замерзания легкой воды с $D/ = 4,2$ пррт, $^{16}O / ^{16}O = 910$ пррт. Установлено, что легкая вода замерзает при плюсовой температуре $(0,3 \pm 0,1^\circ C)$ независимо от скорости охлаждения. Показано, что замерзает легкая вода начинает только в переохлажденном метастабильном состоянии. В условиях эксперимента зародышеобразование и рост дендритовых кристаллов льда зависит от скорости охлаждения и начинается при температуре $-5,3; -8,8; -9,8 \pm 0,1^\circ C$ со средней скоростью охлаждения соответственно $0,2; 0,3; 0,5^\circ C \text{ мин}^{-1}$. Показано, что в обычной воде рост дендритовых кристаллов льда начинается при минусовой температуре $(-6,4; -7,5; -8,8 \pm 0,1^\circ C)$ и увеличивается с повышением средней скорости охлаждения соответственно от $0,2$ до $0,6^\circ C \text{ мин}^{-1}$. Установлено, что начальная температура замерзания тяжелой воды составляет $-3,0 - -4,0 \pm 0,1^\circ C$ при скорости ее охлаждения $0,2 - 1,0^\circ C \text{ мин}^{-1}$. Однако при этом температура замерзания обычной и тяжелой вод не зависит от скорости охлаждения и, согласно справочным данным, составляет соответственно $0,1 \pm 0,1$ и $3,9 \pm 0,1^\circ C$.

Ключевые слова: криоскопия, легкая вода, тяжелая вода, температура охлаждения, температура замерзания.

Введение. Результаты двадцатилетних исследований обычной воды с природным изотопным составом обобщены в [1]. За последнее десятилетие изучение этого объекта продолжает расширяться, внося

© В.В. Гончарук, Е.А. Орехова, М.Д. Скильская, А.А. Кавицкая, 2015

коррективы в ранее полученные результаты и дополняя новыми данными о свойствах воды [2 – 10]. Неизменным базовым остается такой физический показатель, как температура замерзания обычной и тяжелой вод. В настоящее время в мировой научной литературе информация о температуре замерзания легкой воды достаточно малочисленна. Так, результаты исследований температуры замерзания легкой воды представлены в работе [11]. Для определения температуры замерзания использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что температура замерзания легкой воды с $D/H = 4$ ppm, $^{18}O/^{16}O = 750$ ppm находится в диапазоне от -4 до $-1^{\circ}C$, который определен для образцов воды с различной массой ($0,0050 - 0,0002$ г) [11]. Влияние массы образца на температуру замерзания воды отмечено в работах [1, 12, 13]. В них при исследовании температур замерзания переохлажденной обычной воды получены кардинально различающиеся результаты. В связи с этим главный акцент делается на методики проведения исследований: массу образцов, их химическую чистоту, метод анализа степени переохлаждения воды.

Цель данной работы – исследование температур замерзания легкой воды, воды с природным изотопным составом и тяжелой воды при использовании метода криоскопии.

Метод криоскопии основан на измерении различий между температурой замерзания раствора и температурой замерзания чистого растворителя. Полученные экспериментальные данные трактуются по кривым зависимости $f(T) = \tau$ (где T – температура; τ – время охлаждения системы) [10, 14].

Замораживание, согласно понятиям термодинамики, является фазовым переходом первого рода. Оно связано с выделением скрытой теплоты и тем, что все термодинамические параметры системы, а также параметры переноса претерпевают разрыв.

Тепловой эффект фазового перехода изменяет скорость охлаждения системы, что приводит к изломам на кривых охлаждения при возникновении или исчезновении какой-либо фазы в системе. По таким изломам и обнаруживают начало и конец фазового перехода в системе.

Давно известно, что начало кристаллизации (замораживания) в процессе охлаждения воды – явление крайне непредсказуемое и зависящее от многих факторов [1, 11, 12]. Для определения температуры замерзания при гомогенной нуклеации, когда лед образуется путем спонтанных флуктуаций упорядоченности в чистой жидкости, иссле-

дурмый образец воды должен быть тщательно очищен от всех посторонних примесей.

Методика эксперимента. В основе методологии исследований лежит сравнительная оценка данных, полученных в идентичных условиях для легкой воды, воды с природным изотопным составом и тяжелой воды. Критерием корректности результатов для легкой воды является значение ее температуры замерзания, полученное в соответствии со справочными значениями [15, 16] температур замерзания воды с природным изотопным составом и тяжелой воды.

Объекты исследования. В работе анализировали три образца воды с различным содержанием дейтерия: легкая вода с $D/H = 4,2$ ppm (-974‰), $^{18}O = 910$ ppm (-546‰) производства ЗАО "Легкая вода" (Россия), получена методом высокоэффективной вакуумной ректификации; деионизированная вода с $D/H = 144,7$ ppm, $^{18}O/^{16}O = 1966$ ppm, получена в Институте коллоидной химии и химии воды НАН Украины очисткой дистиллированной воды обратным осмосом с последующим ионным обменом; тяжелая вода с $D/H = 99,96$ абс. ат.% ("Merck KGaA", Германия).

Методики анализа и химический состав исследуемых вод представлены в [17]. Результаты химического анализа свидетельствуют об отсутствии в них инородных примесей. В связи с этим в нашей работе изучаемые воды рассматриваются как однокомпонентные системы, которые отличаются только содержанием изотопологов (протия и кислорода), и кривые охлаждения вод, полученные в процессе исследований, объясняются на основе фазовых переходов первого рода. По этим изломам определяли температуру замерзания легкой воды, воды природного изотопного состава и тяжелой воды. Объем образцов воды составлял 5 см^3 . Их охлаждение осуществляли в капсулах из поливинилхлорида, которые герметично закрывали.

Регистрация температуры. Температуру образцов воды регистрировали двумя видами термометров: ртутным и электронным.

Использовали ртутный стеклянный термометр типа ТЛ-4 4-Б (ГОСТ 215-73) (Клинское ПО "Термоприбор", Россия). Цена деления – $0,1^\circ\text{C}$, диапазон измерений – от -30 до 20°C . Погрешность измерений в диапазоне температуры от -30 до -1°C составляла $\pm 0,3^\circ\text{C}$, в диапазоне от -1 до 100°C – $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

Электронный термометр с датчиком температуры (термопара) VS-7036 (производства КНР) имел диапазон измерений от -50 до 70°C ,

точность измерений – $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Частота регистрации данных в результате их обновления на электронном термометре – 20 с.

При выборе типа термометра, которым фиксировали изменение температуры вод при их охлаждении, руководствовались экспериментальными значениями температур охлаждения исследуемых вод при разных скоростях охлаждения, когда точность измерений была максимальной. Термометры размещали в герметично закрытых капсулах с образцами вод. Значения температуры записывали одновременно для трех образцов воды через равные промежутки времени.

Охлаждение образцов воды. Охлаждение проб проводили в криостате МК-70 (MLW, Германия). Для этого капсулы с образцами воды помещали вертикально непосредственно в охлаждаемую жидкость криостата. Регулирование скорости охлаждения осуществляли изменением исходной температуры хладагента криостата. Исходная температура образцов воды находилась в диапазоне от $15,0$ до $19,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Расчет средней скорости охлаждения. Среднюю скорость охлаждения ($v_{\text{ср}}, ^{\circ}\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$), которая является индивидуальной для каждого образца воды, рассчитывали по формуле

$$v_{\text{ср}} = \frac{|T_i| + |T_f|}{\tau_i - \tau_f},$$

где T_i , T_f – соответственно исходная и конечная температуры пробы; τ_i – время, соответствующее температуре T_i ; τ_f – время, соответствующее температуре T_f .

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 – 3 показаны кривые охлаждения легкой, обычной и тяжелой вод. Результаты получены при изменении скорости охлаждения от $0,2$ до $1,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$. В таблице представлены обобщенные экспериментальные данные, полученные в наших исследованиях. В связи с тем, что температурный диапазон, как показали результаты экспериментов, находился в диапазоне $-13,5$ – $3,9 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, значения температур (см. рис. 1 – 3, таблица) были получены при использовании электронного термометра, имеющего точность измерений $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Рассмотрим рис. 1, кривая 1, на котором показано изменение температуры легкой воды во времени при скорости охлаждения $0,2^{\circ}\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Результаты исследования вод с различным содержанием дейтерия методом криоскопии

$V_{\text{ср}},$ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{МИН}^{-1}$	Легкая вода с $\text{D}/\text{H} = 4,2$ ррт, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 910$ ррт		$V_{\text{ср}},$ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{МИН}^{-1}$		Деионизированная вода с $\text{D}/\text{H} = 147$ ррт, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} =$ 1966 ррт		$V_{\text{ср}},$ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{МИН}^{-1}$		Тяжелая вода (99,96%)		
	$T_{\text{макс. охлад}}$	$T_{\text{замерз}}$	$T_{\text{макс. охлад}}$	$T_{\text{замерз}}$	$T_{\text{макс. охлад}}$	$T_{\text{замерз}}$	$T_{\text{макс. охлад}}$	$T_{\text{замерз}}$	$T_{\text{макс. охлад}}$	$T_{\text{замерз}}$	$T_{\text{замерз}}$
$0,2 \pm 0,1$	$-5,3 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$-6,4 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	$+3,9 \pm 0,1$	$-0,3 \pm 0,1$	$+3,9 \pm 0,1$	
$0,3 \pm 0,1$	$-8,8 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$-7,3 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$	$-2,8 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$	
$0,3 \pm 0,1$	$-7,8 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$-7,5 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$	$-4,0 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$	3,81
$0,5 \pm 0,1$	$-9,8 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$-8,8 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$	$-3,8 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$	

* Значение для H_2^{18}O дано в [18].

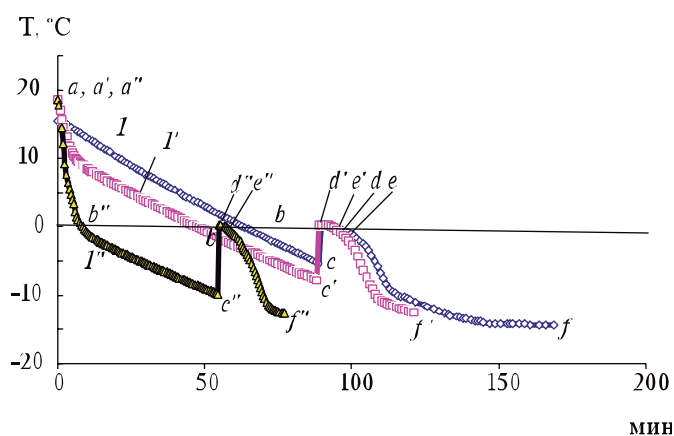


Рис. 1. Кинетика охлаждения легкой воды при скорости охлаждения: $0,2$ (I), $0,3$ (I'), $0,5^{\circ}\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ (I'').

Участок *abc* характеризует процесс охлаждения легкой воды. При скорости охлаждения $0,2^{\circ}\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$, температуре $-5,3 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ в точке *c*, а также, возможно, и в ее окрестности возникают центры кристаллизации воды, т.е. начинается ее замерзание. На участке *cd* растут тонкие пластинчатые кристаллы дендритового льда. При их росте выделяется скрытое тепло, которое поглощается переохлажденной водой. Процесс по времени соответствует участку *de*. В точке *e* при $0,3 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ легкая вода замерзает. Участок *ef* свидетельствует об охлаждении льда. Дальнейшее его охлаждение до $-13,3 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ (до температуры в криостате) не приводит к образованию двухфазной системы (на участке *ef* отсутствует скачок температуры). Можно предположить, что свойства и структура воды, которая образовалась в результате плавления замороженной легкой воды, отличаются от исходной легкой воды.

Следовательно, легкая вода с $\text{D}/\text{H} = 4,2$ ppm, $^{18}\text{O} = 910$ ppm имеет температуру замерзания $0,3 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ при средней скорости охлаждения $0,2^{\circ}\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$.

На рис. 1, кривая I' показана кинетика охлаждения легкой воды при повышении скорости охлаждения до $0,3^{\circ}\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ (участок *a'b'c'* на кривой охлаждения). Температура переохлаждения, при которой начинается процесс замораживания легкой воды, в этих условиях снизилась до $-8,8 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Однако температура замерзания после перелома на кривой охлаждения не изменилась и составила $0,3 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ (участок

$d'e'$). Участок $e'f'$ не имеет скачкообразного изменения температуры и, как показано выше, характеризуется постепенным снижением температуры до $-12,6 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Таким образом, температура замерзания легкой воды с повышением скорости охлаждения на 22% составляет $0,3 \pm 0,1^\circ\text{C}$. При росте скорости охлаждения до $0,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$ (см. рис. 1, кривая $1''$, участок $a''b''c''$) наблюдается еще большее переохлаждение легкой воды – $-9,8 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Однако скачок температуры на кривой охлаждения такой же, как и в случаях, рассмотренных выше, – до $0,3 \pm 0,1^\circ\text{C}$. При этом температура замерзания легкой воды (точка d'') составляет $0,3 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Экспериментальные данные криоскопии деионизированной воды, которые представлены на рис. 2, получены при скоростях охлаждения $0,2; 0,3; 0,6^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ (соответственно кривые 2, 2', 2''). Температура переохлаждения деионизированной воды в пределах указанных скоростей охлаждения изменяется от $-6,4$ до $-8,8 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Перелом на кривых охлаждения фиксируется в точках c, c', c'' при $0,1 \pm 0,1^\circ\text{C}$ независимо от скорости охлаждения. Однако для полного завершения процесса замерзания деионизированной воды (точки e, e', e''), в отличие от легкой воды, требуется время. Об этом свидетельствуют достаточно протяженные горизонтальные участки (см. рис. 2) – соответственно $de, d'e', d''e''$. Следовательно, температура замерзания деионизированной воды с природным содержанием дейтерия согласуется со справочными данными [14] и составляет $0,1 \pm 0,1^\circ\text{C}$ независимо от скорости охлаждения.

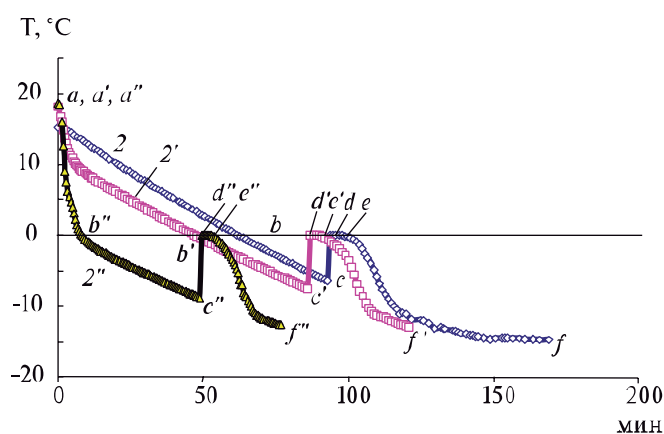


Рис. 2. Кинетика охлаждения деионизированной воды при скорости охлаждения: $0,2$ (2), $0,3$ (2'), $0,6^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ (2'').

На рис. 3 показано изменение температуры охлаждения тяжелой воды во времени при скоростях охлаждения $0,2 - 1,0^{\circ}\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$. Температура переохлаждения тяжелой воды изменяется незначительно, несмотря на повышение скорости в пять раз. Она находится в диапазоне $-2,8 - -3,8 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

В точках c, c', c'' происходит скачок температуры на кривых охлаждения до $3,9 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, причем независимо от скорости охлаждения. Отличительной особенностью для тяжелой воды (см. рис. 3) является отсутствие участков $de, d'e', d''e''$ на кривых охлаждения.

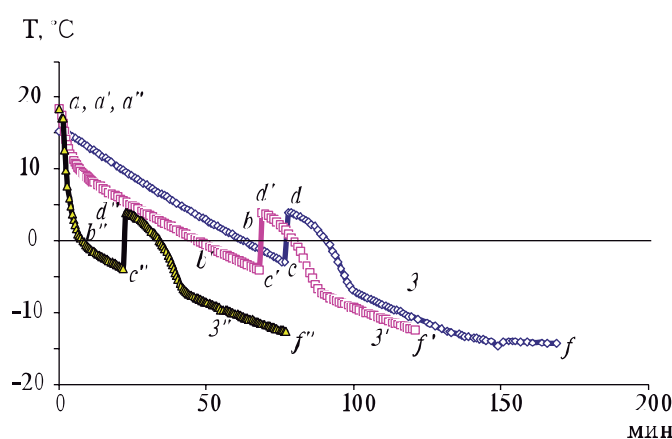


Рис. 3. Кинетика охлаждения тяжелой воды при скорости охлаждения: $0,2$ (3), $0,3$ ($3'$), $1,0^{\circ}\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ ($3''$).

По-видимому, в отличие от легкой и деионизированной вод, в тяжелой воде выделение (стремительное) скрытой теплоты кристаллизации при замерзании воды подавляет процесс кристаллизации. Следует отметить, что последующее охлаждение, описываемое на кривых охлаждения кривыми $df, d'f', d''f''$, приводит к такому же снижению температуры, как и в случае с легкой и деионизированной водами – до $-12,4$; $-12,2$; $-13,2 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ соответственно при средних скоростях охлаждения $0,2$; $0,3$; $1,0^{\circ}\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$. В результате можно заключить, что температура замерзания тяжелой воды составляет $3,8 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ [14].

Выводы. Методом криоскопии определена температура замерзания легкой воды. Установлено, что легкая вода с $\text{D/H} = 4,2 \text{ ppm}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 910 \text{ ppm}$ замерзает при плюсовой температуре $0,3 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ независимо от скорости охлаждения. Показано, что процесс замерзания исследуемых

вод починається тільки в переохладженном метастабільном состояннии вод. При этом температура замерзания обычной и тяжелой вод не зависит от скорости охлаждения. Она согласуется со справочными значениями – соответственно $0,1 \pm 0,1$ и $3,9 \pm 0,1$ °C [14].

Резюме. Методом криоскопії визначена температура замерзання легкої води з $D/H = 4,2$ ppm, $^{18}O/^{16}O = 910$ ppm. Встановлено, що замерзає легка вода при плюсовій температурі $0,3 \pm 0,1$ °C незалежно від швидкості охолодження. Показано, що легка вода починає замерзати лише в переохоложеному метастабільному стані. В умовах експерименту зародкоутворення і ріст дендритових кристалів льоду залежить від швидкості охолодження і починається при $-5,3$; $-8,8$; $-9,8 \pm 0,1$ °C відповідно при середній швидкості охолодження $0,2$; $0,3$; $0,5$ °C · хв⁻¹. Показано, що у звичайній воді зростання дендритових кристалів льоду починається при мінусовій температурі $-6,4$; $-7,5$; $-8,8 \pm 0,1$ °C і прискорюється із збільшенням середньої швидкості охолодження відповідно з $0,2$ до $0,6$ °C · хв⁻¹. Встановлено, що температура, при якій починається процес замерзання важкої води, становить $-3,0$ – $-4,0 \pm 0,1$ °C при швидкості її охолодження $0,2$ – $1,0$ °C · хв⁻¹. Однак при цьому температура замерзання звичайної і важкої вод не залежить від швидкості охолодження і відповідає довідковим значенням відповідно $0,1 \pm 0,1$ та $3,9 \pm 0,1$ °C.

V.V. Goncharuk, E.A. Orechova, M.D. Skilskaya, A.A. Kavitskaya

APPLICATION OF THE CRYOSCOPIC METHOD FOR DETERMINATION OF FREEZING TEMPERATURE OF WATER WITH VARIOUS CONTENT OF DEUTERIUM

Summary

The cryoscopic method determined melting temperature of light water with $D/H = 4,2$ ppm, $^{18}O/^{16}O = 910$ ppm. It is established that the light water freezes at zero temperature – $0,3 \pm 0,1$ °C regardless on cooling rate. It is shown that the light water starts freezing only in the overcooled metastable state. Under the experimental conditions, nucleation and growth of dendritic ice crystals depends on the cooling rate and starts at $-5,3$; $-8,8$; $-9,8 \pm 0,1$ °C, respectively, at an average cooling rate of $0,2$; $0,3$; $0,5$ °C · min⁻¹. It is shown that in usual water dendritic ice crystals starts growth at a temperature $-6,4$; $-7,5$; $-8,8 \pm 0,1$ °C and accelerated with increase of average cooling rate, respectively, with $0,2$ to $0,6$ °C min⁻¹. It is established that the

temperature when the process of heavy water freezing starts, is $-3,0 - -4,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ at a speed cooling of $0,2 - 1,0^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. However, freezing temperature of usual and heavy water doesn't depend on cooling rate and corresponds to reference values $0,1 \pm 0,1^\circ\text{C}$ and $3,9 \pm 0,1^\circ\text{C}$ respectively.

Список использованной литературы

- [1] *Вода и водные растворы при температурах ниже 0°C* / Под ред. Ф. Франкса. – К.: Наук. думка, 1985. – 388 с.
- [2] *Goncharuk V.V.* Science about water. – К.: Nauk. dumka, 2010. – 512 p.
- [3] *Goncharuk V.V., Kavitskaya A.A., Romanyukina I.Y. et al.* // Chem. Central. J. – 2013. – 7, N 103. – P. 1 – 5.
- [4] *Robinson G.W., Cho C.H., Gellene G.I.* // J. Phys. Chem., B. – 2000. – 104. – P. 7179 – 7182.
- [5] *Cho C.H., Singh S., Robinson G.W.* // Chem. Phys. – 1998. – 232. – P. 329 – 341.
- [6] *Chaplin M.F.* // Biophys. Chem. – 2000. – 83. – P. 211 – 221.
- [7] *Khan A., Khan M.R., Khan M.F., Khanam F.* // Jap. J. Appl. Phys. – 2001. – 40. – P. 1467 – 1471.
- [8] *Khan A., Khan R., Khan M.F., Khanam F.* // Chem. Phys. Lett. – 1997. – 266. – P. 473 – 480.
- [9] *Huang C., Wikfeldt K.T., Tokushima T. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2009. – 106. – P. 15214 – 15218.
- [10] *Braga S.L., Milon J.J.* // Int. J. Heat and Mass Transfer. – 2012. – 55. – P. 3694 – 3703.
- [11] *Goncharuk V., Lapshin B., Burdeinaya T. et al.* // J. Water Chem. and Technol. – 2011. – 33, N1. – P. 8 – 13.
- [12] *Bigg E.K.* // Proc. Phys. Soc. – 1953. – 66. – P. 688 – 694.
- [13] *Bigg E.K.* // Quart. L. Met. Soc. – 1953. – 79. – P. 510 – 516.
- [14] *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия: В 2-х т. – М.: Высш. шк., 2001. – Т. 1. – 527 с.
- [15] *Краткий справочник по химии* / Под ред. О.Д. Куриленко. – К.: Наук. думка, 1974. – 992 с.
- [16] *Краткая химическая энциклопедия* / Под ред. И. Л. Кнунянц и др. – М.: Сов. энцикл., 1967. – Т. 5. – 1184 с.
- [17] *Goncharuk, V.V., Burdeinaya, T.N., Romanyukina, I.Y. et al.* // J. Water Chem. and Technol. – 2014. – 36, N3. – P. 103 – 109.
- [18] *Изотопный состав воды*/Энциклопедия. – Режим доступа: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/1504699>

Поступила в редакцию 20.11.2014 г.