

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.35,537.86

СОБСТВЕННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ
В МИЛЛИМЕТРОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

© 2021 г. А. К. Лященко^{а,*}, И. М. Каратаева^а, В. С. Дуняшев^а, А. Ю. Ефимов^а

^а Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 119991 Москва, Россия

*e-mail: aklyas@mail.ru

Поступила в редакцию 13.10.2020 г.

После доработки 17.10.2020 г.

Принята к публикации 20.10.2020 г.

Рассмотрены экспериментальные и расчетные методы определения радиоярких контрастов водных растворов в миллиметровой области спектра. В качестве модельных систем использованы растворы соляной и азотной кислот. Выделены особенности данного диапазона частот. Исследованы связи СВЧ- и КВЧ-диэлектрических спектров с изменениями квазиоптических параметров растворов и их радиоярких характеристик. На основании обобщения материала и сравнения с данными для других водных растворов электролитов и неэлектролитов обоснован новый метод дистанционного изучения свойств растворов.

Ключевые слова: диэлектрическая спектроскопия, радиометрия, водные растворы кислот

DOI: 10.31857/S0044453721080197

С расширением возможностей радиотехнической аппаратуры и появлением высокочувствительных радиометров миллиметрового (мм) диапазона проявляется еще одно аномальное свойство водных растворов, связанное с изменением коэффициентов собственного излучения и радиоярких контрастов в растворах электролитов. Специфика мм-диапазона здесь выступает достаточно наглядно как с теоретических, так и с прикладных позиций. В последнем случае это связано с биологическими и медицинскими эффектами мм-волн и экологическим мониторингом [1–5]. В теоретическом плане анализ поляризации водного диэлектрика позволяет выделить гидратационные составляющие и отдельно оценить вклады ориентационной поляризации и поляризационные эффекты динамики ионной атмосферы в комплексной диэлектрической проницаемости раствора. В работах [6–9] радиояркие характеристики были изучены экспериментально с помощью радиометра на частоте 61.2 ГГц для растворов с одно- и многозарядными ионами в растворе. Они определяются квазиоптическими коэффициентами растворов. В начальной области концентраций в согласии с экспериментом их значения были рассчитаны из экспериментальных данных о дипольных и ионных потерях в области основного максимума дисперсии комплексной проницаемости растворов и исходных данных электропроводности растворов. Представляет интерес оценить рассматриваемые эф-

фекты в случае водных растворов сильных кислот, обладающих аномально высокой электропроводностью, связанной с эстафетным механизмом подвижности протона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования образцов воды и растворов в лабораторных условиях проводили с использованием высокочувствительного радиометра с фиксированной частотой 61.2 ГГц (ИРЭ РАН, НПО Исток, Фрязино). Устройство радиометра и методики проведения измерений и расчетов описаны ранее [6, 7, 10, 11]. Показания прибора оцифровывают и передают на ПК, где с помощью специальной программы ведется запись и дальнейшая обработка сигнала. Измеряется радиофизический отклик U (напряжение на выходе рупора в вольтах). Эффект перехода от воды к раствору проявляется в виде величин $\Delta U = U_{\text{раствора}} - U_{\text{воды}}$. На рис. 1 представлены измеренные значения ΔU для растворов HCl и HNO₃ разных концентраций. Градуировка шкалы прибора с использованием эталонов описана в [7]. Исходя из нее, можно рассчитывать относительные изменения излучения растворов по сравнению с водой. Интенсивность собственного излучения раствора χ целесообразно выражать через квазиоптические коэффициенты и радиояркую температуру $T_{\text{я}}$ ($T_{\text{я}} = \chi T$, где T – термодинамическая температура). В данной работе весь эксперимент проведен при $T =$

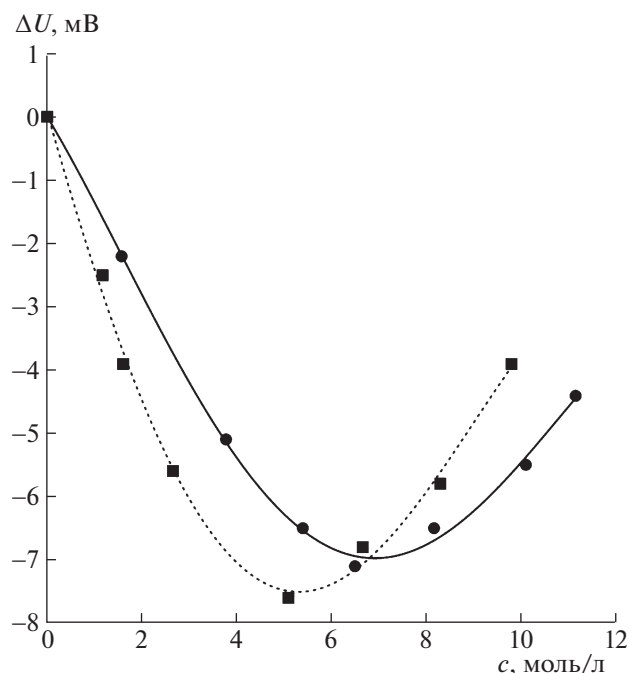


Рис. 1. Разности показаний радиометра $\Delta U = U_{\text{раствора}} - U_{\text{воды}}$ в зависимости от концентраций HNO_3 (■) и HCl (●) на частоте 61.2 ГГц.

= 298.15 К. Соответствующие параметры радиояркостности, полученные методом радиометрии, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Разность сигналов $\Delta U = U_{\text{раствора}} - U_{\text{воды}}$, коэффициенты излучения χ и радиояркостные температуры $T_{\text{я}}$ растворов HCl и HNO_3 , полученные с помощью радиометра на частоте 61.2 ГГц (c – концентрация кислоты)

| Система | c , моль/л | ΔU , мВ | χ | $T_{\text{я}}$, К |
|----------------------|----------------|-----------------|--------|--------------------|
| H_2O | 0 | 0 | 0.506 | 150.9 |
| HCl | 1.17 | -2.5 | 0.479 | 142.8 |
| | 1.60 | -3.9 | 0.465 | 138.8 |
| | 2.65 | -5.6 | 0.448 | 133.70 |
| | 5.09 | -7.6 | 0.428 | 127.67 |
| | 6.66 | -6.8 | 0.436 | 129.9 |
| | 8.29 | -5.8 | 0.446 | 132.9 |
| | 9.80 | -3.9 | 0.465 | 138.76 |
| | HNO_3 | 1.58 | -2.2 | 0.482 |
| 3.76 | | -5.1 | 0.453 | 135.1 |
| 5.39 | | -6.5 | 0.439 | 130.9 |
| 6.49 | | -7.1 | 0.433 | 129.1 |
| 8.17 | | -6.5 | 0.439 | 130.9 |
| 10.10 | | -5.5 | 0.449 | 133.9 |
| | 11.14 | -4.4 | 0.460 | 137.1 |

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Существует связь между диэлектрическими свойствами и квазиоптическими характеристиками растворов. Зная комплексную диэлектрическую проницаемость водных растворов $\epsilon^*(\nu)$ на частоте ν , можно найти их квазиоптические параметры. Коэффициент отражения $R(\nu)$ рассчитывается из $\epsilon^*(\nu)$ с помощью формулы Френеля (случай нормально падающей волны):

$$R(\nu) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon^*(\nu)} - 1}{\sqrt{\epsilon^*(\nu)} + 1} \right|^2.$$

При полном поглощении излучения образцом коэффициент отражения (в условиях термодинамического равновесия) будет связан с измеряемым в радиометрическом эксперименте коэффициентом излучения $\chi(\nu)$ простым соотношением: $\chi(\nu) = 1 - R(\nu)$. Основной радиометрический показатель – радиояркостная температура $T_{\text{я}}(\nu)$ на частоте ν находится из выражения: $T_{\text{я}}(\nu) = \chi(\nu)T$.

По техническим причинам прямые измерения диэлектрических параметров на интересующей нас частоте затруднены. Поэтому использовали экстраполяцию известных диэлектрических данных для частот 7–25 ГГц на частоту 61.2 ГГц.

Комплексная диэлектрическая проницаемость на частоте ν определяется как $\epsilon^*(\nu) = \epsilon'(\nu) - i\epsilon''(\nu)$, где ϵ' – диэлектрическая проницаемость, ϵ'' – диэлектрические потери, i – мнимая единица. В случае неэлектролитов для воспроизведения спектра $\epsilon^*(\nu)$ в диапазоне частот обычно используют функцию Дебая, модифицированную Коулом и Коулом [12]:

$$\epsilon^*(\nu) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (i2\pi\nu\tau)^{1-\alpha}}, \quad (1)$$

где ϵ_{∞} – высокочастотный предел для рассматриваемой области дисперсии; ϵ_s – статическая диэлектрическая проницаемость; τ – время релаксации; α – параметр распределения времен релаксации. Значение $\epsilon''(\nu)$ для воды определяется дипольной релаксацией молекул и может быть получено из выражения (1). В случае растворов электролитов поглощение идет уже по двум механизмам, связанным как с переориентациями дипольных молекул воды, так и со смещениями заряженных ионов в переменном электромагнитном поле. Вклад ионных потерь рассчитывается с использованием экспериментальных данных по низкочастотной электропроводности [13]:

$$\epsilon_i''(\nu) = \frac{\sigma}{2\pi\epsilon_0\nu}, \quad (2)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная (8.854×10^{-12} Ф/м), σ – удельная электропроводность раствора, См/м. Таким образом, для растворов электро-

литов общие диэлектрические потери находятся как сумма потерь, рассчитанных по (1) и (2):

$$\epsilon''(\nu) = \epsilon_d''(\nu) + \epsilon_i''(\nu),$$

где $\epsilon_d''(\nu)$ – дипольные, а $\epsilon_i''(\nu)$ – ионные диэлектрические потери.

Ранее проведенные измерения комплексной диэлектрической проницаемости растворов HCl и HNO₃ в области максимума дисперсии растворов (7–25 ГГц) были использованы для определения параметров функции (1) [14, 15]. Полученные значения приведены в табл. 2.

Оба вклада в $\epsilon''(\nu)$ зависят от частоты, при этом вид зависимостей $\epsilon_d''(\nu)$ и $\epsilon_i''(\nu)$ различен. Ионные потери преобладают на низких частотах, сравнимы с дипольными в области максимума дисперсии воды и заметно меньше дипольных потерь в миллиметровой области. На рис. 2 это показано на примере двух растворов с разными концентрациями HNO₃. Там же указана частота 61.2 ГГц, на которой были проведены радиометрические измерения.

Ионный вклад в $\epsilon''(\nu)$ быстро уменьшается с ростом частоты, поэтому им часто пренебрегают в миллиметровой области частот. В связи с этим представляет интерес сопоставить оба варианта расчета радиоярких характеристик растворов. В одном случае учитываются как ионные, так и дипольные диэлектрические потери (χ , T_j), а в другом – только дипольный вклад в ϵ'' ($\chi(d)$, $T_j(d)$). В табл. 3 приведены рассчитанные из имеющихся экспериментальных данных по ϵ^* коэффициенты излучения и радиояркие температуры для дипольных и полных потерь.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Имеющийся экспериментальный материал и оценки параметров из диэлектрических данных в области максимума дисперсии воды растворов позволяют более подробно рассмотреть изменения χ в начальной области концентраций. Как видно из рис. 3 и 4 при невысоких концентрациях наблюдается согласие этих величин с расчетными значениями. Это свидетельствует о правильности выбора релаксационных моделей и значений параметров для ионных и гидратационных вкладов на рассматриваемых частотах мм диапазона. Тем самым, в начальной области концентраций они оказываются пригодными и для растворов кислот с высокими ионными потерями. Для растворов HNO₃ согласие несколько хуже. В то же время следует отметить, что оно определяется не только экспериментальными радиояркими характеристиками, но и точностью подбора релаксационной модели для описания спектров в см-области.

Таблица 2. Значения параметров моделей диэлектрических спектров, использованных при экстраполяции диэлектрических данных из диапазона частот 7–25 ГГц на частоту 61.2 ГГц

| Система | c , моль/л | σ , См/м | ϵ_S | τ , пс | α |
|------------------|--------------|-----------------|--------------|-------------|----------|
| H ₂ O | 0 | 0 | 78.4 | 8.25 | 0 |
| HCl | 0.25 | 9.35 | 70.7 | 8.0 | 0.02 |
| | 0.50 | 18.00 | 65.0 | 7.9 | 0.08 |
| | 1.00 | 33.84 | 51.4 | 7.2 | 0.17 |
| | 1.50 | 44.80 | 39.8 | 6.5 | 0.15 |
| HNO ₃ | 0.25 | 9.80 | 70.36 | 7.74 | 0 |
| | 0.50 | 20.04 | 63.04 | 7.23 | 0.02 |
| | 1.00 | 37.41 | 49.76 | 6.51 | 0.07 |

Сравнение с данными для других растворов электролитов показывает, что наблюдается падение излучения при переходе от воды к раствору, как и в растворах хлорида калия. Причем здесь оно проявляется даже в большей степени, чем в

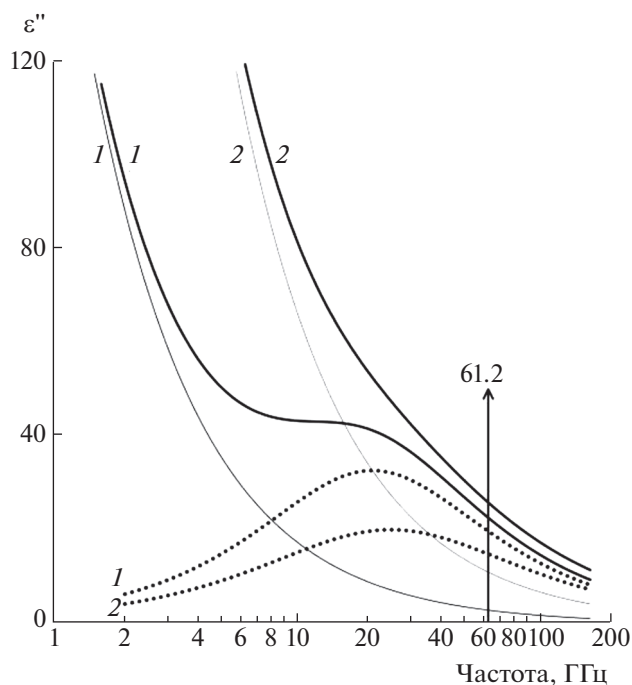


Рис. 2. Частотные зависимости разных вкладов диэлектрических потерь в 0.25 М (1) и 1.0 М (2) водных растворах HNO₃: ионные потери (сплошные линии), дипольные потери (пунктирные линии), полные диэлектрические потери (утолщенные сплошные линии). Показана частота радиометрических экспериментов.

Таблица 3. Коэффициенты излучения χ и радиоаркостная температура $T_{я}$ водных растворов HCl и HNO₃ на частоте 61.2 ГГц, полученные экстраполяцией диэлектрических данных из диапазона частот 7–25 ГГц

| Система | c , моль/л | $\chi(d)^*$ | χ | $T_{я}(d)^*$, К | $T_{я}$, К |
|------------------|--------------|-------------|--------|------------------|-------------|
| H ₂ O | 0 | 0.506 | 0.506 | 150.9 | 150.9 |
| HCl | 0.25 | 0.520 | 0.496 | 155.0 | 148.0 |
| | 0.50 | 0.534 | 0.491 | 159.3 | 146.2 |
| | 1.00 | 0.567 | 0.485 | 169.1 | 144.7 |
| | 1.50 | 0.604 | 0.481 | 180.0 | 143.4 |
| HNO ₃ | 0.25 | 0.516 | 0.491 | 153.8 | 146.5 |
| | 0.50 | 0.528 | 0.479 | 157.5 | 142.9 |
| | 1.00 | 0.561 | 0.469 | 167.3 | 139.7 |

* Расчет без учета ионной составляющей.

случае других систем. В случае растворов солей такое уменьшение связано со слабой гидратацией ионов. В то же время гидратацию иона H⁺ ни в коей мере нельзя считать слабой. Здесь образуются

устойчивые гидратные комплексы. С другой стороны, аномально высокая подвижность протона определяет повышенную электропроводность и большие ионные потери (понижающая составляющая в χ). Отмеченное относится к первой области концентраций, где присутствует исходная тетраэдрическая структура воды и аномальная подвижность протона. Минимум на зависимостях χ объясняется с этих позиций. Как и в случае электропроводности, он определяется, в первую очередь, образованием сложных ионно-водных агрегатов в условиях отсутствия исходной структуры воды и пониженных значениях диэлектрических констант [16]. Этот эффект проявляется при концентрации растворов HCl 5–6 М, а для растворов HNO₃ – при 6–7 М. При больших концентрациях низкочастотная электропроводность падает при увеличении концентрации, так же, как и величины χ . Таким образом, в концентрированных растворах кислот проявляется добавочный механизм взаимодействий, определяющий изменения радиоаркостных контрастов. Развиваемый подход создает возможности развития нового метода дистанционного исследования свойств агрессивных водных сред в широкой области концентраций.

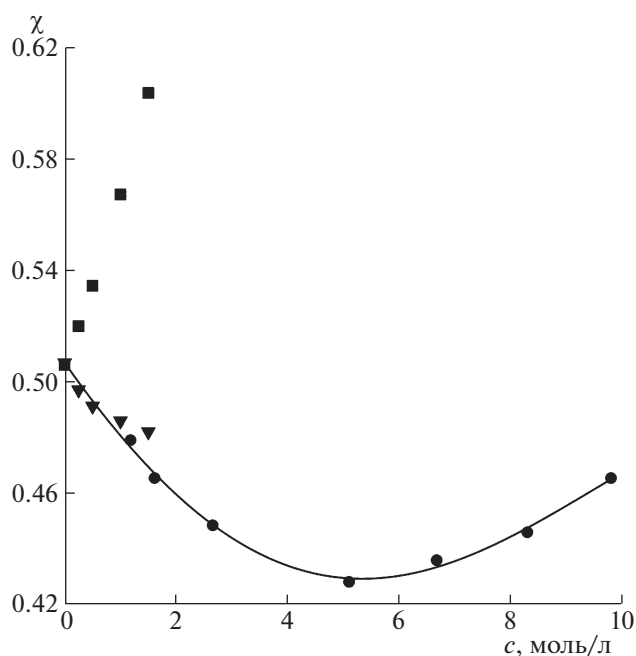


Рис. 3. Концентрационные зависимости коэффициента излучения χ на частоте 61.2 ГГц для растворов HCl: экспериментальные измерения (●), расчеты χ из диэлектрических данных с учетом ионных потерь (▼) и без учета ионных потерь (■).

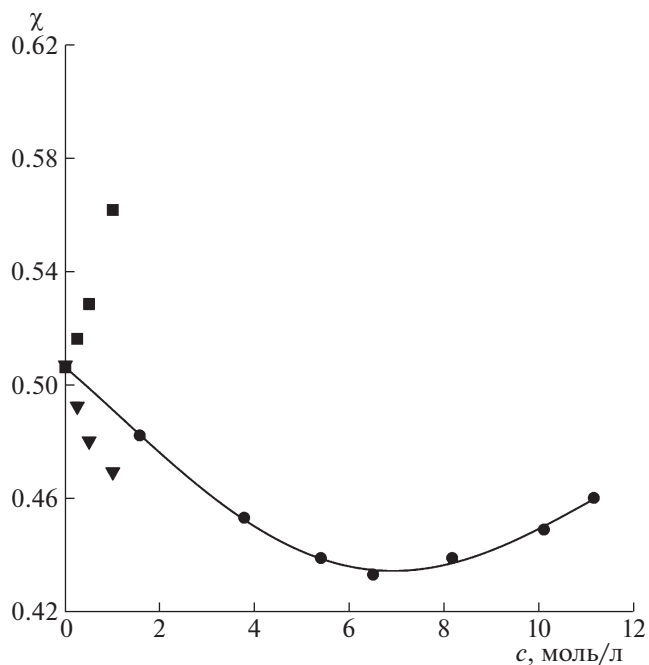


Рис. 4. Концентрационные зависимости коэффициента излучения χ на частоте 61.2 ГГц для растворов HNO₃: экспериментальные измерения (●), расчеты χ из диэлектрических данных с учетом ионных потерь (▼) и без учета ионных потерь (■).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и при частичной поддержке РФФИ (грант № 19-03-00033а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бецкий О.В., Кислов В.В., Лебедева Н.Н.* Миллиметровые волны и живые системы. М.: "Сайнс-Пресс", 2004. 271 с.
2. *Тамбиев А.Х., Киркоров Н.Н., Бецкий О.В.* Миллиметровые волны и фотосинтезирующие организмы. Монография / Под ред. Ю.В. Гуляева и А.Х. Тамбиева. М.: Радиотехника, 2003. 175 с.
3. *Лященко А.К.* // Биомедицинская радиоэлектроника. 2007. № 8–9. С. 62.
4. *Шутко А.М.* СВЧ-радиометрия водной поверхности. М.: Наука, 1986. 188 с.
5. *Садовский И.Н., Шарков Е.А., Кузьмин А.В. и др.* // Исследование земли из космоса. 2014. № 6. С. 79. <https://doi.org/10.7868/S0205961414060050>
6. *Лященко А.К., Каратаева И.М., Козьмин А.С., Бецкий О.В.* // Докл. АН. 2015. Т. 462. № 5. С. 561. <https://doi.org/10.7868/S0869565215170168>
7. *Лященко А.К., Каратаева И.М., Дуняшев В.С.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 4. С. 552. <https://doi.org/10.1134/S0044453719040204>
8. *Лященко А.К., Ефимов А.Ю., Дуняшев В.С., Каратаева И.М.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 237. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20020099>
9. *Лященко А.К., Ефимов А.Ю., Дуняшев В.С., Ефименко И.А.* // Там же. 2020. Т. 65. № 11. С. 1565. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20110112>
10. *Криворучко В.И.* // Изв. вузов. Радиофизика. 2003. Т. 46. № 8–9. С. 782.
11. *Козьмин А.С.* Низкоинтенсивное электромагнитное излучение миллиметрового диапазона воды и водных растворов. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Волгоград, 2011. 180 с.
12. *Cole K.S., Cole R.H.* // J. Chem. Phys. 1942. V. 10. P. 98. <https://doi.org/10.1063/1.1723677>
13. *Hasted J.B.* Aqueous Dielectrics. L.: Chapman and Hall, 1973. 302 p.
14. *Lileev A.S., Loginova D.V., Lyashchenko A.K.* // Mendeleev Commun. 2007. № 17. P. 364. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2007.11.024>
15. *Lyashchenko A.K., Lileev A.S.* // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. № 5. P. 2008. <https://doi.org/10.1021/je900961m>
16. *Лященко А.К., Иванов А.А.* // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 5. С. 69.