

УДК 543.31

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И ПОЯВЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНЫХ ПИКОВ В НИЗКОЧАСТОТНЫХ СПЕКТРАХ ДИЭЛЬКОМЕТРИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2022 г. Л. Н. Галль^{а,*}, А. С. Бердников^а, И. Р. Галль^а, С. И. Максимов^а, Н. Р. Галль^б

^аИнститут аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

^бФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: lngall@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.01.2022 г.

После доработки 18.01.2022 г.

Принята к публикации 20.01.2022 г.

Структурные изменения в водных растворах солей электролитов в диапазоне концентраций 10^{-2} – 10^{-6} М исследованы методом низкочастотной диэлькометрии высокого разрешения и регистрируются по изменению тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$, отражающего реактивные процессы в растворе. Все эксперименты проводились при комнатной температуре. Экспериментальные результаты в частотном диапазоне 50–1000 кГц представлены в виде зависимостей тангенса диэлектрических потерь от логарифма частоты ω возбуждения колебательного контура, в катушку индуктивности которого помещена стеклянная пробирка с исследуемым раствором соли электролита. Наблюдаемые зависимости носят выраженный спектральный характер, положения пиков в спектрах достоверно воспроизводятся и характеризуют катионный и анионный состав раствора. Концентрационные изменения наблюдаемых спектров позволяют отнести водные растворы солей электролитов к классическим растворам.

Ключевые слова: вода, структура растворов электролитов, низкочастотная диэлькометрия, реактивные потери, тангенс угла диэлектрических потерь

DOI: 10.31857/S0044453722070135

Важная роль, которую соли электролитов играют в живых системах и в технике, уже много десятиков лет стимулирует изучение физико-химических свойств их водных растворов. При этом значительный интерес представляют разбавленные и высоко разбавленные растворы солей электролитов, о структуре которых имеется относительно немного информации. Наиболее информативным экспериментальным методом до последнего времени оставался метод ИК-спектроскопии высокого разрешения [1], однако область исследований этим методом ограничена ближним окружением раствора вблизи возмущающих центров – ионов электролитов [2]. В последнее время появляется все больше теоретических исследований, в которых предполагается, что заряд иона в водном растворе формирует не только ближнюю сферу сольватированных молекул воды, но и участвует в самоорганизации всей системы раствора [3–5]. Для получения экспериментальной информации, отражающей возможные структурные изменения раствора в расширенной области гидратации, необходимы экспе-

риментальные методы, чувствительные к низкоэнергетическим структурным возмущениям. Эффективным методом исследования растворов в существенно более низкочастотной области, чем ИК-методы, является диэлектрическая спектроскопия, и диэлектрические методы исследования свойств воды и водных растворов в последнее время интенсивно развиваются [5, 6]. Основной сложностью при их введении в экспериментальную практику является интерпретация полученных данных, и этому вопросу посвящено большое число экспериментальных и теоретических исследований [5, 7, 8].

Существенный сдвиг в низкочастотную область измерений позволяет реализовать L-диэлькометрия – метод, предложенный в 80-х годах, в котором раствор для измерений помещается не в емкость колебательного контура, а в его катушку индуктивности [8]. В этом случае электропроводность раствора влияет на результаты исследования значительно слабее, чем при использовании емкостной ячейки, что позволяет передвинуть частотную границу измерений водных и водосодер-

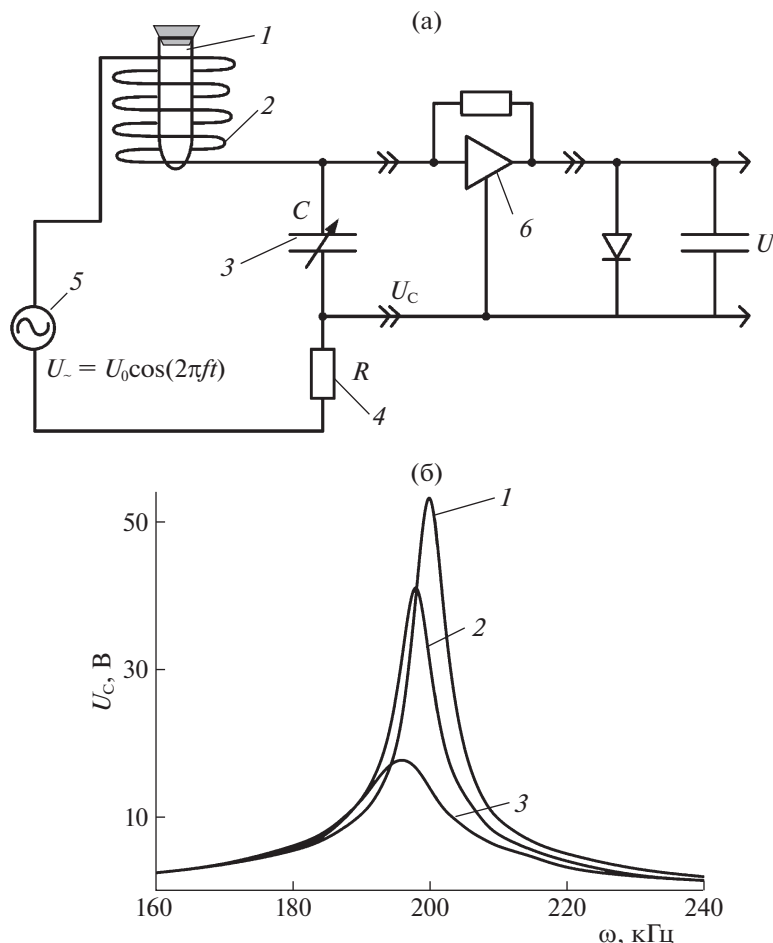


Рис. 1. Измерительная L-ячейка в колебательном контуре и принцип измерений: а – колебательный контур с измерительной соленоидальной ячейкой: 1 – пробирка с исследуемым раствором, 2 – катушка индуктивности, 3 – образцовый конденсатор переменной емкости, 4 – суммарное активное сопротивление элементов контура, 5 – генератор, задающий напряжение $\tilde{U} = U_0 \cos 2\pi ft$ в широком диапазоне частот f , 6 – детектирующий усилитель; б – резонансные кривые $U_C(f)$ колебательного контура Q-метра с L-ячейкой при величине настроечной емкости $C = 58$ пФ: 1 – без пробы, 2 – после внесения пробирки с бидистиллятом, 3 – после внесения пробирки с раствором NaCl в концентрации 1×10^{-4} М.

жащих растворов в килогерцовый диапазон частот [9].

Целью настоящей работы является получение методом L-диэлькометрии информации о структурных изменениях в водных растворах солей электролитов, проявляющихся при их достаточно высоких разбавлениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод L-диэлькометрии применительно к получению структурной информации о разбавленных и высокоразбавленных водных растворах [8, 9] – это метод, в котором диэлектрические объекты и жидкости с низкой электропроводностью помещаются в слабое высокочастотное электромагнитное поле, создаваемое соленоидом (L-ячейкой). Схема устройства для реализации мето-

да представлена на рис. 1а. Пробирка с раствором (1) помещается внутрь соленоида (2) с индуктивной L, который является частью последовательного колебательного LC-контура, вторым элементом которого является образцовый конденсатор C переменной емкости (3), обеспечивающий для заданной частоты настройку контура в резонанс, определяемый по максимальному значению добротности контура Q.

В качестве устройства использован специализированный диэлькометр высокого разрешения с L-ячейкой, описанный в [10], с набором катушек индуктивности – измерительных ячеек, обеспечивающих диапазон измерений 50 КГц–1 МГц. Объекты и жидкости (1) с низкой электропроводностью помещаются в слабое высокочастотное электромагнитное поле, создаваемое соленоидом (L-ячейкой). Соленоид (2) с индуктивностью L

входит в последовательный колебательный LC-контур высокоточного Q-метра Тесла ВМ-560 (Чехословакия), вторым элементом которого является образцовый конденсатор С переменной емкости (3), обеспечивающий для заданной частоты настройку контура в резонанс, определяемый по максимальному значению напряжения на емкости контура. Радиотехническая сторона измерительной цепи обсуждается в [11, 12].

Принцип измерений продемонстрирован на рис. 1б, где представлены зависимости добротности контура Q от подстроечной емкости С при настройке контура в резонанс: ввод пробирки с жидкостью внутрь катушки индуктивности (L-ячейки) колебательного контура Q-метра нарушает условие резонанса на используемой частоте за счет дополнительных активных и реактивных составляющих, и для достижения резонанса контура с пробой необходимо изменить (уменьшить) подстроечную емкость С. Добротность контура Q при этом также уменьшается, что свидетельствует об изменении как активного, так и реактивного сопротивления L-ячейки, которые могут быть вычислены из полученных данных. Информацию удобно представлять в виде изменения тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$, где ϵ'' — реактивная часть диэлектрической константы для раствора, помещенного в катушку индуктивности, а ϵ' — ее активная часть. Такое представление позволяет избежать проблем с абсолютной калибровкой измерений.

Величина $\text{tg } \delta$, характеризующая реактивные потери в растворе, определяется из экспериментальных данных по общепринятой формуле [8]:

$$\text{tg } \delta = (Q_1 C_1 - Q_2 C_2) / Q_1 Q_2 (C_1 - C_2), \quad (1)$$

где добротности $Q_{1,2}$ и подстроечные емкости $C_{1,2}$ являются величинами, непосредственно измеряемыми на Q-метре ВМ-560, а индексы 1 и 2 относятся: первый — к резонансу в колебательном контуре без пробы, а второй — к резонансу на той же частоте в контуре с пробой. При величинах $Q_{1,2} \geq 20$ и значениях собственной емкости катушек C_0 , много меньшей величин подстроечной емкости: $C_0 \ll C_{1,2}$ ошибка в определении $\text{tg } \delta$ не превышает 5%. Оба перечисленных условия соблюдались во всех проведенных нами измерениях.

Для приготовления растворов электролитов использовали бидистиллированную воду, ХС-соли металлов I группы — Li, Na, K и Cs, а также физиологический раствор NaCl с концентрацией 0.15 М. Измерения проводились в диапазоне концентраций растворов веществ 10^{-2} – 10^{-7} М. Концентрации растворов изменялись последовательным разбавлением. Все приводимые далее зависимости воспроизводимо измерялись не менее 10–50 раз. Чистота бидистиллята и отсутствие

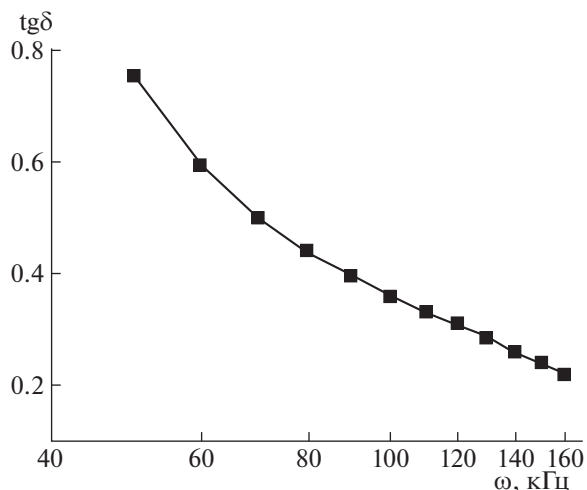


Рис. 2. Зависимость тангенса диэлектрических потерь от частоты для бидистиллированной воды в диапазоне частот 50–160 кГц.

структурирующих дефектов в пробирках контролировались на той же установке по форме кривой тангенса диэлектрических потерь от частоты для бидистиллята в частотном диапазоне проводимых измерений 50–260 кГц. Для данного устройства и в данном частотном диапазоне величина тангенса диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) для бидистиллированной воды (рис. 2) с увеличением частоты плавно уменьшается от 0.8 до нескольких сотых без каких-либо структурных нарушений.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Измерения частотных положений пиков в спектрах тангенса диэлектрических потерь от частоты для водных растворов хлоридов электролитов показало, что эти пики имеют строго определенное положение в спектрах, индивидуальное для каждого металла. Измерения, проводимые в диапазоне концентраций 10^{-2} – 10^{-7} М, показывают, что для растворов всех солей форма зависимости тангенса диэлектрических потерь от частоты существенно изменяется при изменении концентрации соли [10], что отражает изменение проводимости растворов (соответствующие рисунки в зависимости от концентрации для перечисленных здесь солей приводятся в [10]). При концентрации 10^{-2} М проводимость раствора для растворов всех измеряемых солей еще слишком велика, и зависимость тангенса диэлектрических потерь от частоты не имеет никаких спектральных особенностей и потому не информативна. При уменьшении концентрации значение тангенса диэлектрических потерь увеличивается и уже при 10^{-3} М в этой зависимости проявляются спектральные особенности. Наиболее информа-

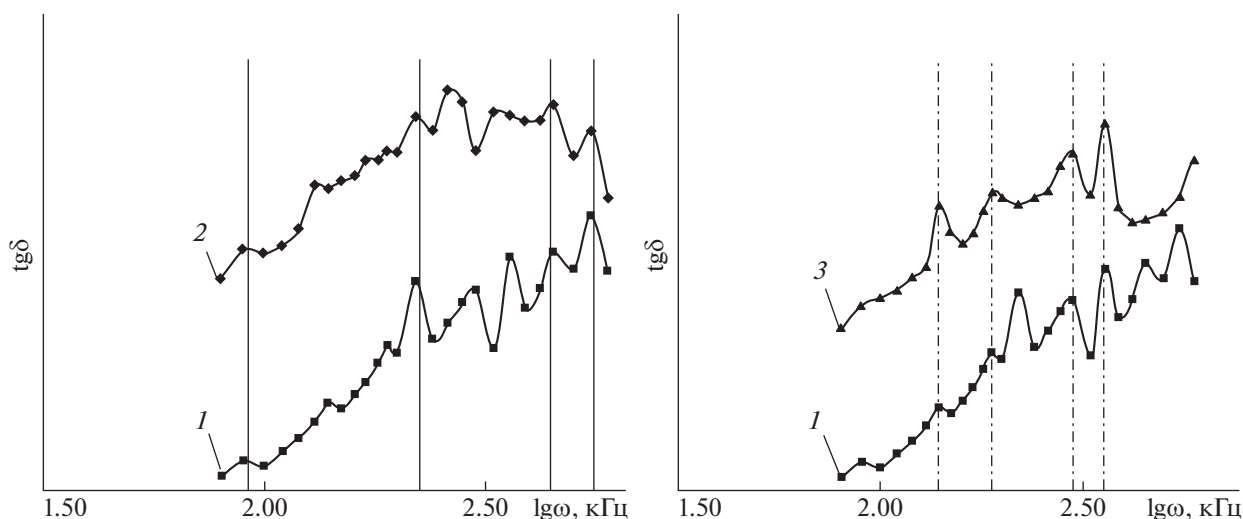


Рис. 3. Зависимости тангенса диэлектрических потерь от логарифма частоты (а, б) для водных растворов NaCl (1), HCl (2) и NaOH (3) в концентрациях $\sim 2 \times 10^{-4}$ М (кривые сдвинуты по оси $\text{tg } \delta$ для наглядности сравнения): сравнение растворов NaCl (1) и HCl (2) (вертикальными линиями отмечены совпадающие пики, связанные со структурами воды для ионов Cl^-), сравнение растворов NaCl (1) и NaOH (3) (вертикальными линиями отмечены совпадающие пики, связанные со структурами воды для ионов Na^+).

тивным для наблюдений структурных изменений в растворе в данном случае является изменение тангенса диэлектрических потерь от частоты в диапазоне средних концентраций: 5×10^{-4} – 10^{-5} М, где эти зависимости демонстрируют спектральное поведение с четко выраженными пиками. При разбавлениях более высоких, чем 10^{-4} М, пики не изменяют своего положения по частоте, хотя их амплитуды уменьшаются и частотные зависимости как бы “сглаживаются”. При концентрации 10^{-6} М пики становятся слабо заметными, и при 10^{-7} М исчезают полностью, а сама зависимость тангенса диэлектрических потерь от частоты для всех растворов приближается по форме и положению к зависимости для бидистиллята.

Но следует особо отметить, что хотя форма пиков (их амплитуды и ширины) сильно и по-разному для различных пиков и катионов изменяются при изменении концентрации соли в растворе, но положение их максимумов по частоте воспроизводится с большой точностью независимо от концентрации, благодаря чему индивидуальности спектров для различных электролитов неизменно сохраняются.

Для идентификации пиков ионов Na^+ и Cl^- было проведено измерение зависимости тангенса диэлектрических потерь от частоты для растворов NaCl, NaOH и HCl одинаковой концентрации (рис. 3). Сравнение зависимостей тангенса диэлектрических потерь от частоты для NaCl и NaOH показывает в этих спектрах группу совпадающих пиков, которые, по всей видимости, являются пиками катионов Na^+ , а сравнение аналогичных зависимостей NaCl и HCl показывает

группу совпадающих пиков, которые, видимо, являются пиками анионов Cl^- . В дальнейшем эти пики, идентифицированные как пики Cl^- , обнаруживались во всех спектрах хлоридов электролитов и во всем диапазоне концентраций.

На рис. 4 представлены зависимости тангенса диэлектрических потерь от частоты для солей LiCl, NaCl, KCl и CsCl при концентрациях 10^{-4} М. Пики, отнесенные к действию аниона Cl^- на этих спектрах выделены вертикальными линиями. Частоты, на которых в этих зависимостях наблюдаются пики катионов Li, Na, K и Cs, представлены в табл. 1, куда также внесены частоты, на которых в спектрах определяется анион Cl^- . Отметим, что частотные положения пиков воспроизводятся достаточно хорошо, как в разных экспериментах, так и для растворов разных солей. Несколько хуже воспроизводятся относительные высоты пиков и их форма, они могут отличаться на 15–20% от эксперимента к эксперименту даже при одинаковых степенях разбавления раствора. При этом нельзя быть полностью уверенными, что какие-то пики не накладываются друг на друга, особенно с учетом того факта, что пики натрия могут присутствовать в спектрах всех растворов — он является основной технологической примесью для элементов первой группы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Интерпретация наблюдаемых результатов очень затруднена, хотя их достоверность не вызывает никаких сомнений: диэлькометрические измерения солей электролитов по L-методике по-

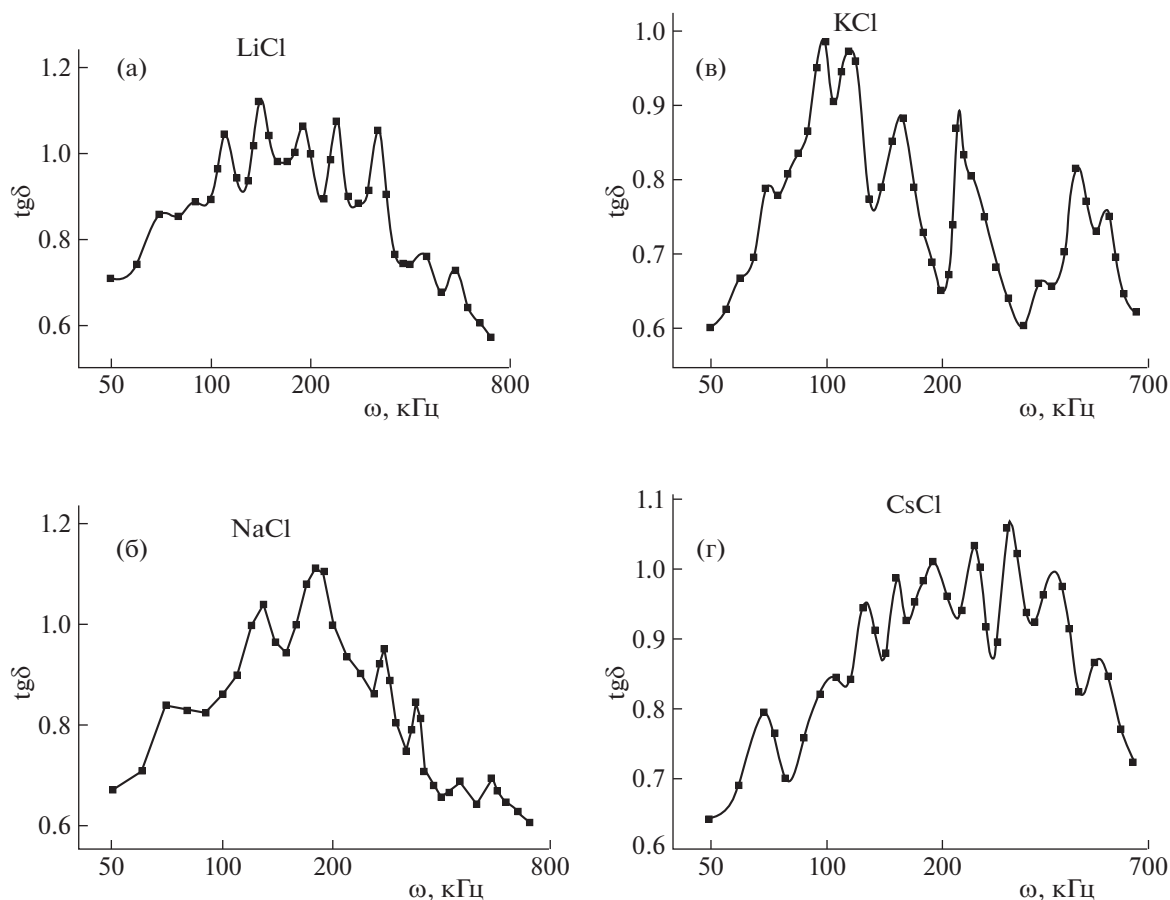


Рис. 4. Характерные кривые зависимости тангенса диэлектрических потерь от частоты для водных растворов солей: LiCl (а), NaCl (б), KCl (в) и CsCl (г) при концентрациях 10^{-4} М.

вторялись, как тестовые, практически уже в течение пяти лет. Также не вызывает сомнений, что наблюдаемые особенности спектров тангенса диэлектрических потерь от частоты связаны с особенностями структурирования растворителя-воды заряженными ионами электролитов и галогенов, и собственно элементные свойства проявляются здесь косвенно.

В общепринятых на сегодня представлениях о строении разбавленных растворов электролитов [4, 5] в качестве ключевой рассматривается роль геометрического размера иона: именно он обеспечивает структуру ориентированных дипольных молекул воды, выстраивающихся вокруг иона в координационные сферы. Теория предсказывает различия в координационных числах молекул воды в первой сфере для ионов Li^+ , Na^+ , K^+ и Cs^+ , и это представление о гидратации хорошо подтверждается измерениями методом ИК-спектроскопии метрией высокого разрешения [2]. Что же касается диэлектрических характеристик, наблюдаемых в данных экспериментах, то они с большой вероятностью характеризуют проявление тех же индивидуальных особенностей ионов. Однако, отно-

сятся они к отклику в ближнем их окружении — первой координационной сфере, или же на большем удалении от иона, структурирующего водорастворитель — это определить затруднительно, но в последнем случае это может свидетельствовать о наличии дальнедействующих электростатических взаимодействий в сильно поляризуемой среде, какой являются молекулы воды с большим дипольным моментом.

Отметим, что вихревые электрические и магнитные поля, генерируемые в используемых катушках, пространственно неоднородны и облада-

Таблица 1. Положение пиков на шкале частот для разных элементов

Элемент	ω , кГц
Li^+	90, 115, 140, 200, 280, 350
Na^+	130, 180, 300, 340
K^+	100, 120, 180, 250, 350
Cs^+	110, 140, 190, 220, 280, 360
Cl^-	70, 170, 450, 550

ют очень сложной формой, особенно в присутствии диэлектрика. На сегодня отсутствует последовательная теория, описывающая процессы в L-ячейке. В связи с этим авторы затрудняются выдвинуть предположение о природе наблюдаемых пиков. Они могут быть информацией об удаленных искажениях структуры воды электростатическим полем иона, или же следствием, например, искажения длины водородных связей в первой координационной сфере из-за действия электромагнитного поля соленоида, или же каких-либо более сложных эффектов.

Таким образом, по результатам работы можно сделать следующие краткие выводы.

1. Зависимости тангенса диэлектрических потерь от частоты для водных растворов солей металлов первой группы в диапазоне частот 50–1000 КГц носят спектральный характер; положение пиков на шкале частот зависит только от химической природы катиона или аниона, но не от состава соли.

2. Положение пиков достоверно воспроизводится в интервале концентраций 10^{-3} – 10^{-6} М, что свидетельствует о независимости наблюдаемого структурированного характера растворов от концентрации.

3. Использование L-диэлькометрии, возможно, позволило впервые экспериментально наблюдать эффекты дальнего действия электростатических взаимодействий в жидкостях, ранее предсказанных только теоретически [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жуковский А.П., Ровнов Н.В., Петров Л.Н., Сорвин С.В., Вукс Е.М. // ЖСХ, 1992. № 4. С. 100–104.
2. Жуковский А.П. Дисс. докт. физ.-мат наук. Л.: ЛПИ, 1995.
3. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет. Коллективная монография. Отв. ред. А.М. Кутепов. М.: Наука, 2003.
4. Лященко А.К., Дуняшев В.С. // ЖСХ, 2003. Т. 44. № 5. С. 909–915.
5. Лященко А.К., Новскова Т.А. Коллективная монография “Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз”. Серия: Проблемы химии растворов. Отв. редактор – ак. А.Ю. Цивадзе. М.: Изд. ЛКИ, 2008.
6. Barthel J., Krienke H., Kunz W. // Topics in Physical Chemistry. 1998. V. 5. 401p.
7. Gaiduk V.I. Singapore: World Scientific, 1999, 517 p.
8. Семихина Л.П. Диэлектрические и магнитные свойства воды в водных растворах и биообъектах в слабых электромагнитных полях (Монография). Тюмень. ТГУ. 2006.
9. Киселев В.Ф., Салецкий А.М., Семихина Л.П. // Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. 1990. Т. 31. № 2. С. 53–58.
10. Галль Л.Н., Максимов С.И., Скуридина Т.С., Галль Н.Р. // Научное приборостроение, 2016. Т. 26. № 1. С. 19–24.
11. Потапов А.А. Молекулярная диэлькометрия. Н. Наука, 1994, 285 с.
12. Бланк Т.А., Экспериандова Л.П., Сидлецкий О.П., Касян Н.А., Острась К.С. // Методы и объекты химического анализа. 2007. Т. 2. № 2. С. 156–161.