

ФИЗИКОХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.8+537.226.2

РАДИОЯРКОСТНЫЕ КОНТРАСТЫ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НИТРАТОВ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В МИЛЛИМЕТРОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА© 2022 г. А. К. Лященко^a, А. Ю. Ефимов^a, В. С. Дуняшев^a^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: aklyas@mail.ru

Поступила в редакцию 27.07.2021 г.

После доработки 11.10.2021 г.

Принята к публикации 13.10.2021 г.

С помощью высокочувствительного радиометра на частоте 61.2 ГГц (миллиметровая область спектра) в лабораторных условиях изучены радиояркостные характеристики водных растворов нитратов щелочных металлов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+). Показаны разнознаковые радиояркостные эффекты для растворов со слабо гидратирующимися (Cs^+ , K^+) и более сильно гидратирующимися (Li^+ , Na^+) ионами. Параметры радиояркости сопоставлены с расчетными данными из диэлектрических спектров в миллиметровой области спектра. Показано, что излучение растворов связано с гидратационными дипольными и ионными вкладами в диэлектрические потери, причем учет последних необходим даже в миллиметровой области. Для изученных систем установлено согласие экспериментальных и расчетных радиояркостных параметров в начальной области концентраций.

Ключевые слова: излучение, радиометрический сигнал, электролиты, гидратация, диэлектрические потери

DOI: 10.31857/S0044457X22040122

ВВЕДЕНИЕ

Радиометрические приемники успешно используются в экспериментах по дистанционной диагностике поверхности Земли (с использованием авиации и спутников [1–3]). Разные интенсивности сигналов радиотеплового излучения объектов обусловлены различием их собственной излучательной способности. Эти различия при одинаковой термодинамической температуре объектов можно охарактеризовать как радиояркостные контрасты. Такие же контрасты могут быть получены для образцов воды и водных растворов разного состава и концентраций в лабораторных условиях. Параметры излучения (радиояркости) водных систем, полученные экспериментальным методом в нашей лаборатории, относятся к области крайне высоких частот (в настоящей работе 61.2 ГГц или 4.9 мм).

В наших предыдущих работах сопоставление расчетных диэлектрических параметров с радиояркостными подробно рассматривалось для водных систем 2 : 1 и 3 : 1 электролитов [4–7].

Цель настоящей работы — исследование радиояркостных характеристик водных растворов 1 : 1 электролитов и их связь с расчетными диэлектрическими параметрами в миллиметровой области спектра. В качестве модельных систем выбрана группа солей с фиксированным анионом

и различными катионами — это нитраты щелочных металлов (лития, натрия, калия, цезия). Дифференциация параметров радиояркости для систем с сильно гидратированными (Li^+ , Na^+) и слабо гидратированными катионами (Cs^+ , K^+) была показана ранее на примере рядов сульфатов [4]. В рассматриваемом случае анион NO_3^- является сильным нарушителем структуры воды и способен нивелировать различия в действии катионов щелочных металлов [8]. Характерные изменения излучения в ряду систем с разной гидратацией катиона могут быть установлены на основе измерений собственного излучения растворов.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Оптические и диэлектрические свойства растворов связаны друг с другом посредством соотношения коэффициента отражения $R(\nu)$ и комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\nu)$ (формула Френеля, случай нормально падающей волны) [9]:

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

Комплексная диэлектрическая проницаемость $\epsilon^*(\nu)$ определяется с помощью экспери-

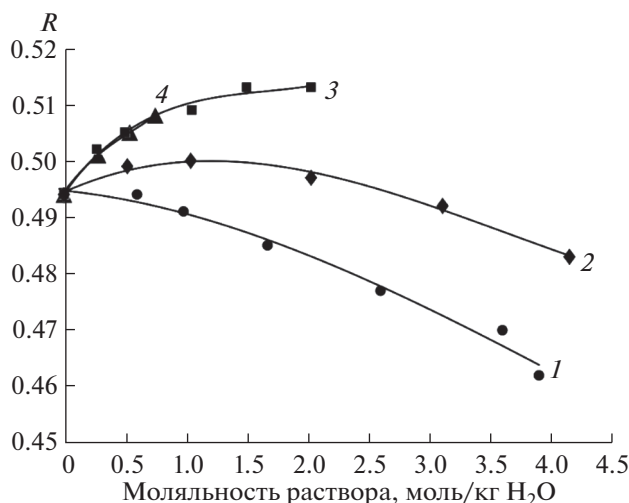


Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициентов отражения R по расчетным диэлектрическим данным. Растворы: 1 — LiNO_3 , 2 — NaNO_3 , 3 — KNO_3 , 4 — CsNO_3 .

ментально измеряемых диэлектрической проницаемости $\epsilon'(v)$ и диэлектрических потерь $\epsilon''(v)$ [10]:

$$\epsilon^*(v) = \epsilon'(v) - i\epsilon''(v), \quad i = \sqrt{-1}. \quad (2)$$

Для определения значений ϵ' и ϵ'' для иной частоты v (в данном случае для $v = 61.2$ ГГц) требуется аппроксимировать диэлектрические данные, полученные для других частот в рамках заданной релаксационной модели спектра комплексной диэлектрической проницаемости. В настоящей работе диэлектрические данные ϵ' и ϵ'' в области максимума дисперсии воды в диапазоне частот 7–25 ГГц для водных растворов нитратов щелочных металлов [8] были аппроксимированы функциями вида:

$$\epsilon(v) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (2\pi i v \tau)^{1-\alpha}}, \quad (3)$$

где ϵ_∞ — высокочастотный предел для рассматриваемой области дисперсии, ϵ_s — статическая диэлектрическая проницаемость, τ — время релаксации, α — параметр распределения времени релаксации [9, 11].

Диэлектрические потери электролитов (ϵ'') складываются из двух составляющих — дипольных и ионных потерь:

$$\epsilon''(v) = \epsilon''(v)_d + \epsilon''(v)_i. \quad (4)$$

Дипольные потери связаны с поглощением излучения из-за переориентации дипольных молекул. В растворах электролитов в дополнение к дипольной составляющей потерь присутствуют движения заряженных ионов под действием излучения (ионный вклад в потери). Частотная за-

висимость ионного вклада выражается формулой [9, 12]:

$$\epsilon''(v)_i = \frac{\sigma}{2\pi\epsilon_0 v}, \quad (5)$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная, σ — электропроводность раствора, См м^{-1} [13, 14].

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости коэффициентов отражения R , рассчитанные для частоты 61.2 ГГц для всех изученных систем. Разнознаковость изменений величин R позволяет дифференцировать системы с разной гидратацией катиона. Коэффициент отражения R связан с измеряемым в радиометрическом эксперименте коэффициентом излучения χ простым соотношением:

$$\chi = 1 - R.$$

Радиояркостьная температура T_y находится из выражения:

$$T_y = (1 - R) \cdot T = \chi \cdot T,$$

(в настоящей работе термодинамическая температура $T = 298.15$ К).

Значения χ и T_y представлены в табл. 1. Сопоставлены два варианта рассчитанных параметров. В одном случае учитываются как ионные, так и дипольные диэлектрические потери (χ , T_y), а в другом — только дипольный вклад в ϵ'' ($\chi(d)$, $T_y(d)$).

В настоящее время пересчет диэлектрических и оптических свойств растворов максимально ускорен и упрощен благодаря компьютерной программе, разработанной в нашей лаборатории [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С помощью высокочувствительного радиометра с фиксированной рабочей частотой 61.2 ГГц (ИРЭ РАН, НПО “Исток”, Фрязино) были изучены радиояркостьные характеристики образцов воды и водных растворов солей в широкой области концентраций. Растворы солей для исследования готовили весовым методом с использованием бидистиллированной воды. Относительно небольшой интервал концентраций для CsNO_3 и KNO_3 связан с их малой растворимостью в воде.

Радиометр включает в себя антенну, приемник и регистрирующее устройство (персональный компьютер) с установленной на него специальной программой, где ведется запись регистрируемого сигнала в виде зависимостей уровня напряжения (U) от времени (в часах, минутах и секундах) [16]. Более подробное описание устройства радиометра и методики проведения измерений приведено в работе [17], а градуировки шкалы — в

[4]. Градуировку шкалы прибора осуществляли с помощью медной пластины. Нулевой уровень сигнала медной поверхности лежит намного выше сигналов для воды и растворов, но отвечает минимальному значению (обратная шкала). Перед измерениями прибор прогревали в течение 1–1.5 ч после включения питания установки, таким образом обеспечивалась стабилизация режима работы радиометра. Для предотвращения перегрева радиометра использовали два небольших вентилятора. Во время измерений сигнал от радиометра может достаточно сильно флуктуировать, поэтому отклонения, связанные с нестабильностью внешних условий, отбрасывали. Для повышения точности и достоверности результатов эксперимента проводили парные измерения уровней напряжения для воды и растворов солей. Пример участка зависимости уровня напряжения от времени для воды и 0.5 моль/кг раствора нитрата цезия представлен на рис. 2. Среднее значение этих величин использовали для расчета $\Delta U = U_{\text{воды}} - U_{\text{раствора}}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были сопоставлены расчетные и экспериментальные данные для всех изученных систем. На рис. 3 видно, что для них наблюдаются одинаковые закономерности. В то же время более детальное количественное сопоставление моделей вряд ли возможно, так как расчетные данные требуют значительно большей детализации экспериментальных спектров в области максимума дисперсии, это связано с выбранной релаксационной моделью и ее параметрами. Они могут несколько отличаться у разных авторов. Например, по данным Бартеля с соавт. [9], значения высокочастотного предела диэлектрической проницаемости ϵ_{∞} являются переменными. Время релаксации τ в случае растворов разных солей может несколько отличаться в релаксационных моделях разных авторов. Например, по данным [8], разброс значений τ для 3.11 моль/кг H_2O нитрата натрия составляет 5.7–7.1 пс, для того же раствора с концентрацией 4.15 моль/кг H_2O — 4.7–7.3 пс и т.д. Таким образом, согласие определяется не только точностью эксперимента и расчета радиоярких характеристик, но и выбранными параметрами исходной релаксационной модели для описания главного максимума дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости раствора.

В целом ряд изменений коэффициентов излучения соответствует изменению гидратации катионов в ряду их кристаллохимических радиусов. В то же время изменения гидратации влияют как на структурно-кинетическую подвижность воды, так и на подвижность самих ионов и связанные с ней процессы электропроводности. Из табл. 1 следует, что суммарное излучение определяется

Таблица 1. Радиояркие параметры воды и растворов солей на частоте 61.2 ГГц, рассчитанные из диэлектрических данных

Соль	m , моль/кг	$\chi(d)$	χ	$T_y(d)$, К	T_y , К
H_2O	0	0.506	0.506	150.8	150.8
CsNO_3	0.28	0.505	0.499	150.5	148.7
	0.54	0.507	0.495	151.1	147.5
	0.75	0.509	0.492	151.7	146.7
KNO_3	0.27	0.505	0.498	150.5	148.4
	0.5	0.506	0.495	150.8	147.5
	1.05	0.511	0.491	152.3	146.4
	1.5	0.513	0.487	152.9	145.2
NaNO_3	2.03	0.518	0.487	154.4	145.2
	0.52	0.512	0.501	152.6	149.3
	1.04	0.518	0.5	154.4	149
	2.03	0.53	0.503	158	149.9
LiNO_3	3.11	0.541	0.508	161.3	151.4
	4.15	0.555	0.517	165.4	154.1
	1.67	0.541	0.515	161.3	153.5
	2.6	0.556	0.523	165.7	155.9
	3.6	0.567	0.53	169	158
	3.9	0.576	0.538	171.7	160.4

суммой двух вкладов, связанных с гидратационными дипольными и ионными потерями. Оба вклада на миллиметровых волнах дают сопоставимые вклады в суммарную величину эффекта (при разных для различных ионов доминирующих вкладах). Динамика молекул воды под действием разных катионов в рассматриваемом случае меняется не сильно, однако этот вклад, несомненно, присутствует (рис. 4). Роль второй составляющей, связанной с влиянием динамики самих ионов и связанными с ней электропроводностью и ионными потерями на высоких частотах, также необходимо учитывать. Как видно из рисунков, этот вклад может определять знак концентрационного изменения коэффициентов излучения и радиояркости рассматриваемых систем. Все это определяет наличие радиоярких контрастов в многокомпонентных растворах и более сложных водных системах и может влиять на другие свойства растворов.

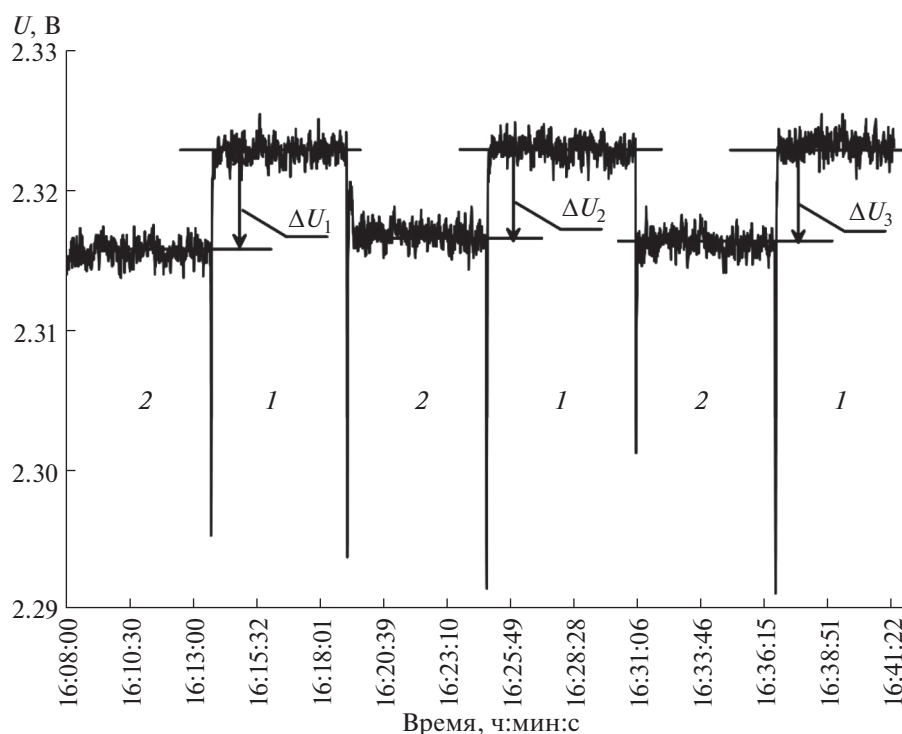


Рис. 2. Участок радиометрических измерений излучения чистой воды и раствора CsNO_3 с концентрацией 0.5 моль/кг H_2O : 1 – вода, 2 – раствор.

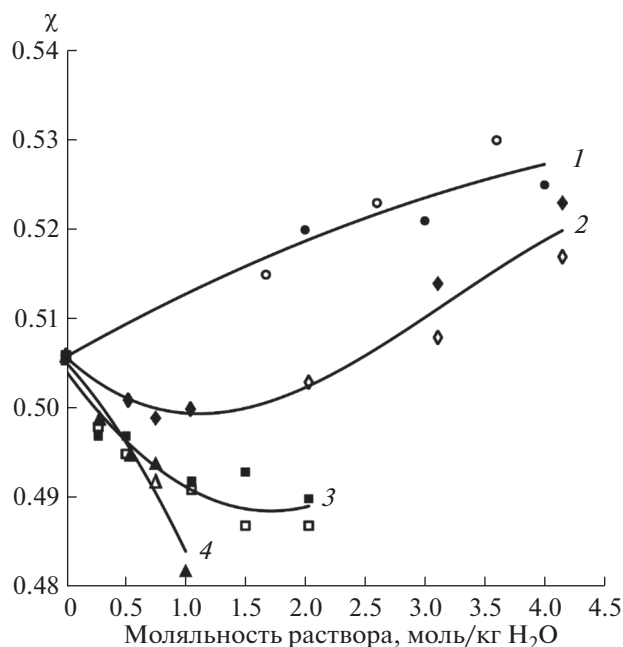


Рис. 3. Концентрационные зависимости коэффициентов излучения χ по расчетным диэлектрическим (светлые символы) и радиометрическим (темные символы) данным. Растворы: 1 – LiNO_3 , 2 – NaNO_3 , 3 – KNO_3 , 4 – CsNO_3 .

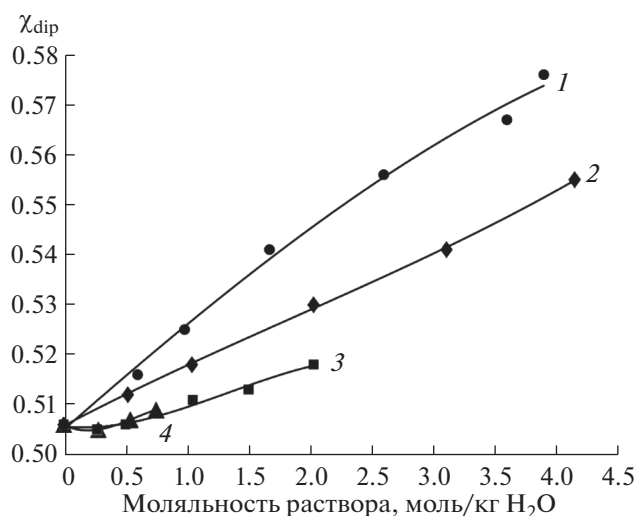


Рис. 4. Концентрационные зависимости коэффициентов излучения χ , рассчитанные из диэлектрических данных без учета ионной составляющей потерь ϵ'' : 1 – LiNO_3 , 2 – NaNO_3 , 3 – KNO_3 , 4 – CsNO_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены радиояркостные контрасты водных растворов 1 : 1 электролитов на примере нитратов щелочных металлов с разной гидратацией ионов. Экспресс-методом радиометрии установлены разнознаковые изменения излучения рас-

творов по сравнению с водой. Эти эффекты связаны с разной гидратацией сильно или слабо (отрицательная гидратация) гидратирующихся ионов. Растворы нитратов представляют практический интерес в связи с проблемами нитратного солевого загрязнения водоемов и биологических объектов [18–20]. Характеристики излучения и наличие радиоярких контрастов растворов в сложных многокомпонентных системах могут иметь значение в биологических жидкостях и использоваться в химико-технологических процессах [21–24].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН и при частичной поддержке РФФИ (грант № 19-03-00033а).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шутко А.М. СВЧ-радиометрия водной поверхности. М.: Наука, 1986. 188 с.
2. Кортаев Г.К., Пустовойтенко В.В., Радайкина Л.Н. // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. 2004. Т. 11. С. 198.
3. 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>
4. Лященко А.К., Каратаева И.М., Дунышев В.С. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 4. С. 552. [Lyashchenko A.K., Karataeva I.M., Dunyashev V.S. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 4. P. 682.] <https://doi.org/10.1134/S0036024419040204>
5. Лященко А.К., Каратаева И.М. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 1. С. 127. [Lyashchenko A.K., Karataeva I.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 1. P. 128.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617010107>
6. Лященко А.К., Ефимов А.Ю., Дунышев В.С., Каратаева И.М. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 237. [Lyashchenko A.K., Efimov A.Yu., Dunyashev V.S., Karataeva I.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 241.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620020096>
7. Лященко А.К., Ефимов А.Ю., Дунышев В.С., Ефименко И.А. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1565. [Lyashchenko A.K., Efimov A.Yu., Dunyashev V.S., Efimenko I.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 11. P. 1776. <https://doi.org/10.1134/S003602362011011X>]
8. Филимонова З.А., Лилеев А.С., Лященко А.К. // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. № 12. С. 2055. [Filimonova Z.A., Lileev A.S., Lyashchenko A.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. V. 47. № 12. P. 1890.]
9. Barthel J., Buchner R., Munsterer M. Electrolyte data collection. Part 2: Dielectric properties of water and aqueous electrolyte solutions. DECHEMA Chemistry Data Series, 1995. V. 12.
10. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. Киев: Вища школа, 1980. 400 с.
11. Cole K.S., Cole R.H. // J. Chem. Phys. 1942. V. 10. P. 98. <https://doi.org/10.1063/1.1723677>
12. Havriliak S., Negami S. // J. Polym. Sci.: Part C. 1966. № 14. P. 99. <https://doi.org/10.1002/polc.5070140111>
13. Щербаков В.В., Ермаков В.И., Артемкина Ю.М. // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 12. С. 1479.
14. Lobo V.M.M., Quaresma J.L. Handbook of electrolyte solutions. Amsterdam: Elsevier, 1989. Pt. A. 1268 p. Pt. B. P. 1169–2353.
15. Дунышев В.С., Ефимов А.Ю. Программа для пересчета диэлектрических и оптических свойств растворов “DielRk”. М., 2020. № 4. RU2020614440. ISSN 2313-7487.
16. Козьмин А.С. Низкоинтенсивное электромагнитное излучение миллиметрового диапазона воды и водных растворов. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Волгоград, 2011. 180 с.
17. Лященко А.К., Каратаева И.М., Козьмин А.С., Бецкий О.В. // Докл. АН. 2015. Т. 462. № 5. С. 561. [Lyashchenko A.K., Karataeva I.M., Kozmin A.S., Betskii O.V. // Dokl. Phys. Chem. 2015. V. 462. № 2. P. 127.] <https://doi.org/10.1134/S0012501615060032>
18. Брилиг И.А. Нитратное загрязнение подземных вод удобрениями // Гидрогеология и инженерная геология: обзор ВНИИ Экон. минер. сырья и геол.-развед. работ ВИЭМС. М., 1985. 49 с.
19. Закутин В.П., Фетисенко Д.А., Пантелеева З.Н. и др. // Водные ресурсы. 1944. Т. 21. № 3. С. 374.
20. Клецкина О.В., Минькевич И.И. // Вестн. Пермского университета. Геология. 2013. Вып. 4(21). С. 8.
21. Лященко А.К. Диэлектрические и радиояркие характеристики растворов электролитов и биологические следствия // 3-я Всерос. конф. “Физика водных растворов”. 14–15 декабря 2020 г. М.: ООО “МЕКОЛ”, 2000.
22. Лященко А.К. // Биомедицинская радиоэлектроника. 2007. № 8–9. С. 62.
23. Тамбиев А.Х., Киркоров Н.Н., Бецкий О.В. Миллиметровые волны и фотосинтезирующие организмы М.: Радиотехника, 2003. 175 с.
24. Бецкий О.В., Кислов В.В., Лебедева Н.Н. Миллиметровые волны и живые системы. М.: Сайнс-Пресс, 2004. 271 с.