

УДК 543.31

© Л. Н. Галль, А. С. Бердников, И. Р. Галль, С. И. Максимов, Н. Р. Галль, 2020

## ДИЭЛЬКОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЕДИНЕНИЙ НАТРИЯ

Методом низкочастотной диэлькометрии высокого разрешения зарегистрированы структурные изменения в водных растворах соединений натрия в диапазоне концентраций  $10^{-2}$ – $10^{-6}$  М. Все эксперименты проводились при комнатной температуре. Экспериментальные результаты в частотном диапазоне 50–1000 кГц представлены в виде зависимостей  $\operatorname{tg} \delta$  от логарифма частоты  $\omega$  возбуждения колебательного контура, в катушку индуктивности которого помещена стеклянная пробирка с исследуемым раствором. 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.

*Кл. сл.:* вода, структура растворов электролитов, низкочастотная диэлькометрия, реактивные потери, тангенс угла диэлектрических потерь

### ВВЕДЕНИЕ

Важная роль, которую соли натрия играют в живых системах и в технике, уже много десятков лет стимулирует изучение физико-химических свойств их водных растворов. При этом для живых систем, в отличие от технических применений, интерес представляют разбавленные и высокоразбавленные растворы хлорида натрия, о структуре которых имеется относительно немного информации. Наиболее информативным экспериментальным методом до последнего времени считался метод ИК-спектроскопии высокого разрешения [1], однако область исследований этим методом ограничена ближним окружением раствора вблизи структурирующих центров — ионов диссоциирующей соли. Для получения экспериментальной информации, отражающей структурные изменения раствора в области дальней гидратации, необходимы экспериментальные методы, чувствительные к низкоэнергетическим структурным возмущениям [2]. Как было показано в [3], наиболее чувствительным и информативным методом для этого случая является метод низкочастотной L-диэлькометрии, в котором исследуемый раствор при измерениях помещается в катушку индуктивности колебательного контура. В этом случае электропроводность раствора влияет на результаты исследований значительно слабее, чем при использовании общепринятой в диэлькометрии емкости ячейки [4], и это позволяет передвинуть частотную границу измерений водных и водосодержащих растворов в низкочастотную область, приле-

гающую к килогерцовому диапазону частот. Реактивные потери при этом, как и в диэлькометрии вообще, характеризуются изменением параметров резонанса колебательного контура — добротности контура (она уменьшается при увеличении реактивных потерь) и величины настроечной емкости контура, соответствующей резонансу.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МАТЕРИАЛЫ

В [5] нами было показано, что наиболее информативной областью частот при измерениях структурных изменений в разбавленных водных растворах электролитов методом L-диэлькометрии является частотная область 50–800 кГц, где находится наиболее информативная и хорошо воспроизводящаяся часть спектра реактивных потерь для этих растворов. Для повышения надежности измерений были изменены параметры измерительных катушек, перекрывающих указанный диапазон измерений в экспериментальной установке. Эти параметры приведены в таблице.

Внешний вид установки, собранной на базе комутра ВМ-560 фирмы "Тесла" (бывш. Чехословакия) [6] с тремя катушками — "индукционными ячейками", представлен на рис. 1.

Принцип измерений на разработанной установке был подробно описан в [4] и состоит в следующем. В ячейку индуктивности, выполненную в виде соленоида с отверстием по оси, при измерениях вставляется стеклянная пробирка

Параметры ячеек индуктивности установки для исследований растворов

№ катушки	Частотный диапазон, кГц	Индуктивность $L$ , мГн	Собств. емкость $C_0$ , пФ	Сопротивление $R$ , Ом
3	50–140	32	7	28.8
4	90–260	9.5	6.5	15.8
5	240–800	1.15	17	5.6

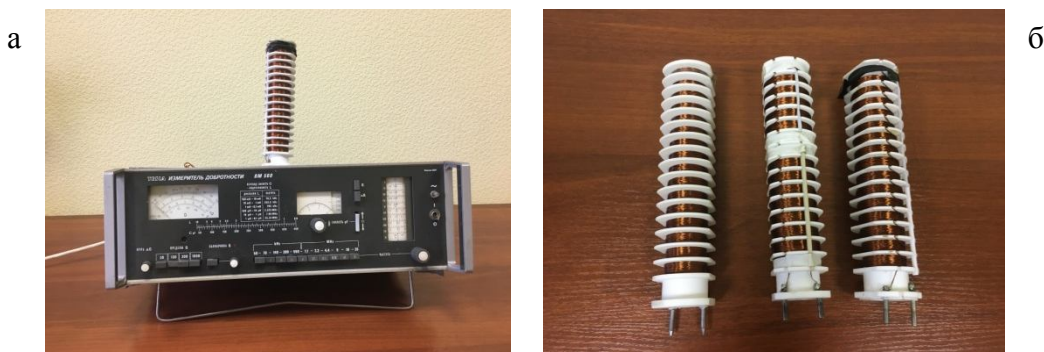


Рис. 1. Куметр ВМ-560 с ячейкой индуктивности (а) и комплект из трех ячеек (б), используемых для измерений в диапазоне частоты 70–800 кГц

с раствором (пробой). Диаметр центральных отверстий в каркасах катушек — 26 мм, длина области однородного магнитного поля — 200 мм. Объем пробы, используемой для измерений и размещаемой в центральной области соленоида, составлял 70 мл.

Процесс измерений состоит в следующем. После установки частоты, на которой производится измерение, контур настроенной емкостью настраивается на резонанс. Параметры контура в резонансе для каждой частоты, т.е. величины  $Q$  — добротности контура и  $C$  — настроенной емкости контура, последовательно измеряются: без пробы — величины  $(Q_1, C_1)$  и с пробой — величины  $(Q_2, C_2)$ , после чего величина  $\operatorname{tg} \delta$  — тангенса диэлектрических потерь, характеризующего реактивные потери в растворе, вызванные его структурированием, определяется по формуле

$$\operatorname{tg} \delta = (Q_1 C_1 - Q_2 C_2) / (Q_1 Q_2 (C_1 - C_2)).$$

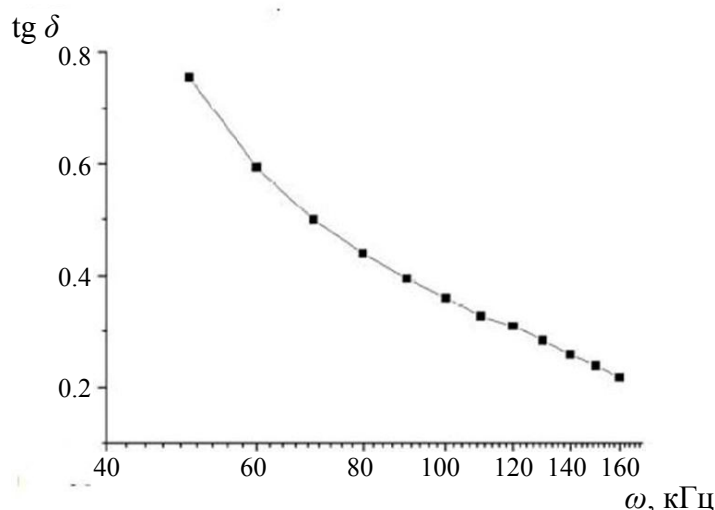
Как было показано Л.П. Семихиной [3], эта формула представляет величину  $\operatorname{tg} \delta$  при условии, когда в измерениях величина  $Q > 20$  с ошибкой не более 5 %.

Последовательная смена L-ячеек обеспечивает возможность проведения измерений в перекрывающихся частотных окнах в диапазоне частот 50–800 кГц с высокой точностью и воспроизво-

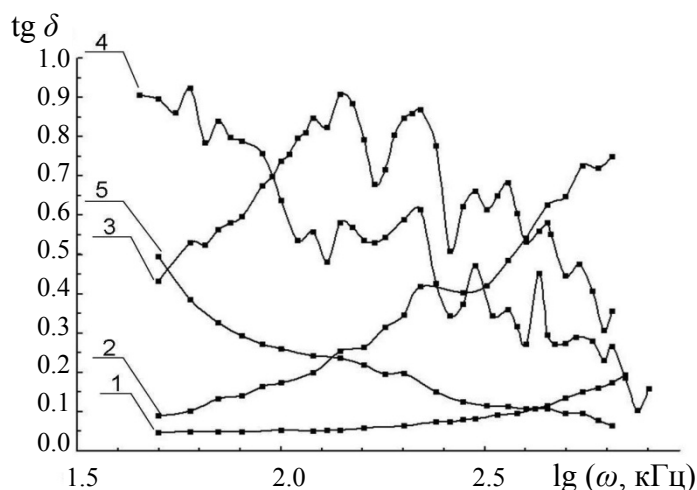
димостью. Для удобства представления экспериментальной информации диапазон частот  $\omega$ , составляющий в данном случае 1.5 порядка, далее на рисунках дан в логарифмическом масштабе, причем частота  $\omega$  бралась в кГц.

Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду, физиологический раствор NaCl с концентрацией 0.15 М, а также ХЧ соляную кислоту и едкий натр. Во всех случаях измерения проводились в диапазоне концентраций растворенных 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 структурирующих дефектов в пробирках контролировались на той же установке по форме кривой  $\operatorname{tg} \delta$  для бидистиллята в частотном диапазоне проводимых измерений.

На рис. 2 приведена частотная зависимость тангенса диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg} \delta$ ) для бидистиллята в стеклянной пробирке в частотном диапазоне 50–160 кГц, полученная на данной установке. Как видно, эта кривая плавно уменьшается с увеличением частоты и не имеет особенностей, что свидетельствует об отсутствии в бидистилляте упорядоченностей, доступных для измерений на данной установке.



**Рис. 2.** Зависимость  $\text{tg } \delta$  от частоты для бидистиллированной воды в диапазоне частот 50–160 кГц



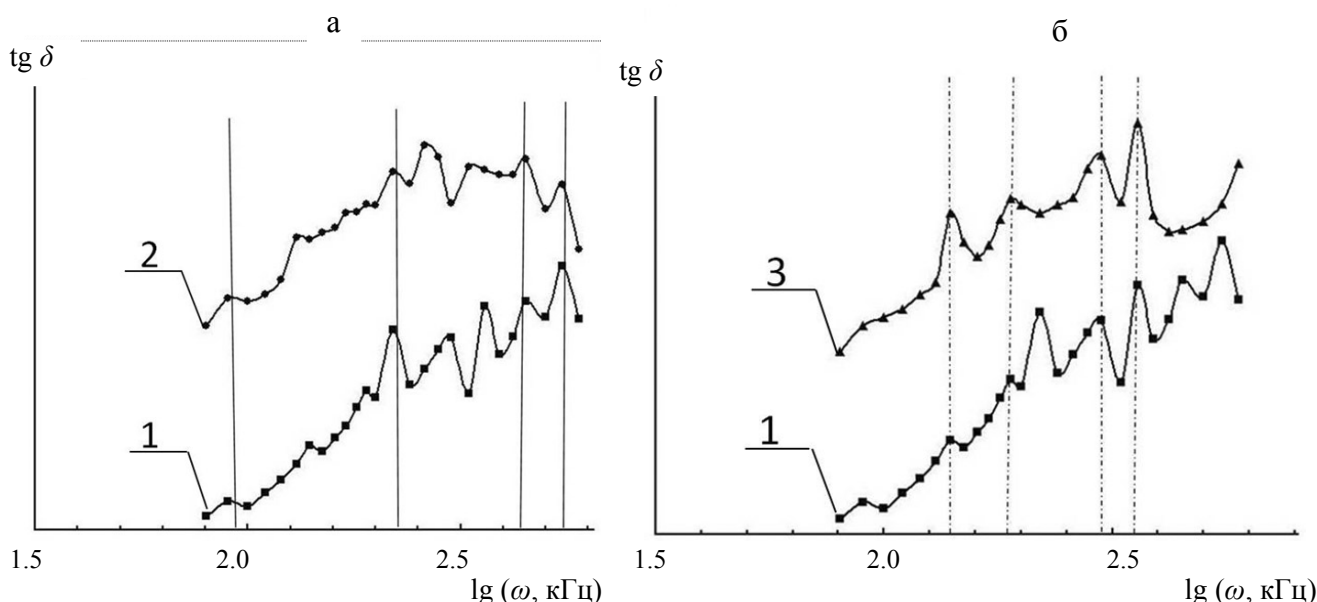
**Рис. 3.** Зависимость  $\text{tg } \delta$  от логарифма частоты для водных растворов NaCl разных молярных концентраций. 1 —  $10^{-2}$ , 2 —  $10^{-3}$ , 3 —  $10^{-4}$ , 4 —  $10^{-5}$ , 5 —  $10^{-6}$  М

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ РЕАКТИВНЫХ ПОТЕРЬ РАСТВОРОВ ( $\text{tg } \delta$ ) ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ЧАСТОТЫ ДЛЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ NaCl, HCl И NaOH

На рис. 3 для водного раствора NaCl в диапазоне концентраций  $10^{-2}$ – $10^{-6}$  М представлены типичные для проводимых измерений зависимости  $\text{tg } \delta$  ( $\lg \omega$ ), показывающие изменение  $\text{tg } \delta$  от логарифма частоты возбуждения контура  $\omega$  (в кГц) в диапазоне  $\omega = 50$ – $800$  кГц ( $\lg \omega = 1.7$ – $2.8$ ). Сходные по характеру концентрационные зависимости наблюдались для всех солей металлов I группы.

Как видно из рис. 3, при высоких концентрациях соли NaCl (кривая 1,  $10^{-2}$  М) измеряемый тангенс диэлектрических потерь очень мал и не информативен, что обусловлено большими активными потерями контура, вызванными высокой проводимостью раствора. При концентрации электро-

лита  $10^{-3}$  М и соответственно существенном уменьшении проводимости раствора на кривых  $\text{tg } \delta$  в конце диапазона измерений отмечаются выходящие за погрешности измерений нарушения плавности кривой  $\text{tg } \delta$  (рис. 3, кривая 2). При концентрациях, близких к  $10^{-4}$  М, кривые  $\text{tg } \delta$  ( $\lg \omega$ ) начинают изменять наклон (линия 3), а при дальнейшем уменьшении концентрации форма зависимости  $\text{tg } \delta$  от частоты приближается к таковой для бидистиллята. Наиболее информативным для интерпретации структурных изменений в растворе является изменение  $\text{tg } \delta$  ( $\lg \omega$ ) в диапазоне средних концентраций:  $5 \cdot 10^{-4}$ – $10^{-5}$  М, где эти зависимости демонстрируют спектральное поведение с четко выраженными пиками. Качественно зависимости для  $\text{tg } \delta$  ( $\lg \omega$ ) по положению пиков достаточно хорошо воспроизводятся при многократных измерениях и от образца к образцу, хотя они могут параллельно сдвигаться на 2–5 %, всегда, однако,



**Рис. 4.** Зависимости  $\text{tg } \delta$  от логарифма частоты для водных растворов NaCl (1), HCl (2) и NaOH (3) в концентрациях  $\sim 2 \cdot 10^{-4}$  М (кривые по оси  $\text{tg } \delta$  условно раздвинуты). а — сравнение растворов NaCl (1) и HCl (2): вертикальными линиями отмечены совпадающие пики, отнесенные к структурам воды, связанным с ионами  $\text{Cl}^-$ ; б — сравнение растворов NaCl (1) и NaOH (3): вертикальными линиями отмечены совпадающие пики, отнесенные к структурам воды, связанным с ионами  $\text{Na}^+$

оставаясь подобными друг другу по числу и расположению пиков. Амплитуды пиков в разных измерениях также могут отличаться, но не более чем на 20–30 %. При дальнейшем уменьшении концентрации соли в растворе положение пиков на оси частот не изменяется, но они уменьшаются по амплитуде.

Совершенно неожиданным результатом, полученным при этих измерениях, является то, что пики, наблюдаемые в спектрах, создаются как катионами, так и галоген-анионами электролитов. Это продемонстрировано на рис. 4, где представлены результаты измерений частотных зависимостей  $\text{tg } \delta$  ( $\lg \omega$ ) для растворов NaCl, HCl и NaOH с концентрациями, близкими к  $2 \cdot 10^{-4}$  М. Если считать, что пики на зависимостях  $\text{tg } \delta$  ( $\lg \omega$ ) связаны со структурированием воды водных растворов катионами и анионами растворенных веществ, то из совпадения пиков для указанных веществ следует, что зависимость для NaCl отражает структурные изменения в растворе, создаваемые как катионом  $\text{Na}^+$ , так и анионом  $\text{Cl}^-$ , в то время как зависимости для NaOH и HCl отражают структурные изменения, относящиеся соответственно только к катиону  $\text{Na}^+$  или к аниону  $\text{Cl}^-$ . И действительно, такие совпадения на кривых, представленных на рис. 4, наблюдаются достаточно четко.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При использовании любых интегральных методов, как экспериментальных, включая спектрометрические, так и методов компьютерного моделирования, данные о структуре жидкости, в том числе воды, обычно находят из полученных в этих методах радиальных функций распределения, дающих информацию не о местоположении каждого соседа выбранной молекулы, а только о слое молекул [7]. В рамках этого приближения кластер (домен) водной среды, поляризованной катионом или анионом, представляет собой распределение соседних к центральному иону молекул воды по слоям в соответствии с их расстоянием до этого иона. Для представленных на рис. 2–4 результатов измерений диэлектрических потерь в диапазоне  $10^4$ – $10^6$  Гц соответствующий диапазон энергий таков, что мы можем отнести наблюдаемые реактивные потери к части этого кластера, существенно удаленной от первой координационной сферы иона. Этот результат уже крайне необычный, поскольку свидетельствует о дальнедействии электростатической поляризации водной среды, производимой ионом, а также позволяет интерпретировать ее как информацию об энергетических из-

менениях водородных связей в этой части электростатически напряженного кластера.

Не менее новым и неожиданным в полученных результатах является наличие спектральной (не-монотонной) зависимости поляризационных эффектов в пределах каждой из сферических структур поляризации вокруг ионов, все более четко проявляющейся в измерениях при понижении концентрации растворенной соли электролита. Представленные на рис. 3 для раствора NaCl зависимости от концентрации соли в растворе являются типовыми для всех проводимых измерений. При этом на изменение величины  $\text{tg } \delta$  и наклона кривых при уменьшении концентрации раствора существенно влияет уменьшение проводимости измеряемых растворов. В данной измерительной установке спектральная природа зависимостей от концентрации наиболее четко проявляется при концентрациях, близких к  $10^{-4}$  М. При дальнейшем понижении концентрации положения пиков на спектральных кривых во всех случаях сохраняются, но их амплитуды уменьшаются, что связано с уменьшением концентрации ионов в растворе. При концентрации  $10^{-6}$  М форма зависимости  $\text{tg } \delta (\lg \omega)$  приближается к ее форме для бидистиллята, представленной на рис. 2, и при дальнейших разбавлениях становится неотличимой от нее. Спектральные изменения на кривых зависимостей  $\text{tg } \delta (\lg \omega)$  в данных измерениях регистрируются уже при концентрациях чуть ниже  $10^{-3}$  М, однако возможно, что эффект существует и при более высоких концентрациях, но в данных измерениях не фиксируется из-за влияния проводимости, очень высокой для водных растворов электролитов. Но если положения пиков в спектральных зависимостях реактивных потерь трактовать как максимумы энергий поглощения в структурно измененных слоях сферического кластера из молекул воды, образованного ионом, то результаты измерений указывают на существование в нем немонотонной пространственной структуры.

Еще более неожиданным и трудно интерпретируемым является экспериментально обнаруженный эффект специфичности наблюдаемых спектров  $\text{tg } \delta (\lg \omega)$  для различных соединений натрия. Положения пиков в спектрах на шкале  $\lg \omega$  оказались достаточно хорошо воспроизводимыми для катиона  $\text{Na}^+$  и для анионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{OH}^-$ . На рис. 4 приведены спектральные зависимости тангенса реактивных потерь  $\text{tg } \delta$  для растворов NaCl, NaOH и HCl в концентрациях, близких к  $10^{-4}$  М. На рис. 4, а, при сравнении спектральных зависимо-

стей для растворов NaCl и NaOH наблюдаются совпадающие пики, которые, видимо, можно интерпретировать как структуры воды, возмущенные ионом  $\text{Na}^+$ , а пики, совпадающие на рис. 4, б, для NaCl и HCl, видимо, можно отнести к структурам, связанным с ионом  $\text{Cl}^-$ .

При разбавлениях более высоких, чем  $10^{-4}$  М, регистрируемые пики не изменяют своего положения по частоте, но их амплитуды уменьшаются и частотные зависимости как бы "сглаживаются". При концентрациях, близких к  $10^{-7}$  М, вклад реактивных потерь от структур, создаваемых ионами, на данной экспериментальной установке практически уже не превышает ошибки измерения, а сами зависимости  $\text{tg } \delta (\lg \omega)$  близки к таковой для бидистиллята (рис. 2). Такая концентрационная зависимость для исследованных электролитов позволяет считать относительно них, что мы имеем дело с классическим раствором, причем поляризационное искажение сетки водородных связей воды для электролитов является чисто электростатическим процессом.

## ВЫВОДЫ

1. Измерение тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) водного раствора, помещенного в катушку индуктивности колебательного контура, в зависимости от частоты возбуждения в диапазоне частот  $10^4$ – $10^6$  Гц (метод L-диэлькометрии) является эффективным методом, позволяющим наблюдать структурные поляризационные изменения в водном растворе, создаваемые растворенными электролитами в широком диапазоне концентраций.

2. Частотные спектры зависимостей  $\text{tg } \delta$  от  $\lg \omega$  для водного раствора NaCl в диапазоне концентраций  $10^{-2}$ – $10^{-7}$  М демонстрируют немонотонное изменение энергий реактивных потерь поляризованными водными структурами, которое можно интерпретировать как возникновение удаленных пространственных структурных изменений внутри сферического поляризованного кластера.

3. Катион  $\text{Na}^+$  и анионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{OH}^-$  создают в растворе пространственные электростатически поляризованные кластеры, энергетическая структура внутри которых индивидуальна для вызвавшего ее иона.

4. Амплитуды пиков в спектре уменьшаются при уменьшении концентрации растворенных соединений Na, что позволяет отнести водные растворы этих соединений к классическим растворам.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жуковский А.П., Ровнов Н.В., Петров Л.Н., Сорвин С.В., Вукс Е.М. Исследование структуры водных растворов диметилсульфоксида методом ИК-спектроскопии // ЖСХ. 1992. № 4. С. 100–104.
2. Ляценок А.К., Новскова Т.А. Структурная динамика и спектры ориентационной поляризации воды и других жидкостей // Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз / А.Ю. Цивадзе, ред. Серия "Проблемы химии растворов". М.: Изд. ЛКИ, 2008. С. 417–500.
3. Семихина Л.П. Диэлектрические и магнитные свойства воды в водных растворах и биообъектах в слабых электромагнитных полях. Тюмень: Изд. ТГУ, 2006. 164 с.
4. Бланк Т.А., Эксперандова Л.П., Сидлецкий О.П., Касян Н.А., Острась К.С. Диэлькометрия как один из методов практической акваметрии функциональных материалов // Методы и объекты химического анализа. 2007. Т. 2, № 2. С. 156–161.
5. Галль Л.Н., Максимов С.И., Скуридина Т.С., Галль Н.Р. Низкочастотная индуктивная диэлькометрия — эффективный метод для изучения структурирования воды в водных растворах // Научное приборостроение. 2016. Т. 26, № 1. С. 26–33.  
URL: <http://iairas.ru/mag/2016/abst1.php#abst3>
6. Куметр ВМ-560. Инструкция по эксплуатации. М.: 1986. 110 с. URL: <http://download.qrz.ru/pub/hamradio/schemes/metering/bm560.pdf>
7. Ляценок А.К., Дунышев В.С. Комплементарная организация структуры воды // ЖСХ. 2003. Т. 44, № 5. С. 909–915. URL: <https://jsc.niic.nsc.ru/article/15070/>

*Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (Галль Л.Н., Бердников А.С., Галль И.Р., Максимов С.И.)*

*ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург (Галль Н.Р.)*

Контакты: Галль Лидия Николаевна,  
[Ingall@yandex.ru](mailto:Ingall@yandex.ru)

Материал поступил в редакцию 21.02.2020

## DIELECTRIC SPECTROSCOPY OF STRUCTURAL CHANGES IN DILUTE AQUEOUS SOLUTIONS OF SODIUM COMPOUNDS

L. N. Gall<sup>1</sup>, A. S. Berdnikov<sup>1</sup>, I. R. Gall<sup>1</sup>, S. I. Maximov<sup>1</sup>, N. R. Gall<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia*

<sup>2</sup>*Ioffe Physical Technical Institute of RAS, Saint Petersburg, Russia*

Structural changes in aqueous solutions of sodium compounds for the concentration range  $10^{-2}$ – $10^{-6}$  M were detected by high-resolution low-frequency dielectric spectroscopy. All experiments were carried out at room temperature. The experimental results in the frequency range 50–800 kHz are presented as the dependences of dielectric loss tangent on the logarithm of the frequency  $\omega$  of the excitation of the oscillatory circuit, in the inductor of which a glass tube with the test solution is placed. The observed dependences characterizing the dielectric loss in solutions arising as a result of structural polarization changes are of a pronounced spectral nature. In this case, the positions of the peaks in the spectra are reliably reproduced and characterize the cationic and anionic composition of the solution. Concentration changes in the observed spectra allow us to attribute aqueous solutions of electrolyte salts to classical solutions.

*Keywords:* water, structure of electrolyte solutions, low-frequency dielectric spectroscopy, reactive losses, dielectric loss tangent

## REFERENCES

1. Zhukovskiy A.P., Rovnov N.V., Petrov L.N., Sorvin S.V., Vuks E.M. [Investigation of the structure of aqueous solutions of dimethyl sulfoxide by IR spectroscopy]. *Zhurnal strukturnoy khimii* [Magazine of structural chemistry], 1992, no. 4. С. 100–104. (In Russ.).
2. Lyaschenko A.K., Novskova T.A. [Structural dynamics and spectra of orientation polarization of water and other liquids]. *Strukturnaya samoorganizatsiya v rastvorach*

- i na granize razdela faz* [Structural self-organization in solutions and at the interface], A.Yu. Zivadze, ed. Solution Chemistry Problems Series, Moscow, LKI Publ., 2008, pp. 417–500. (In Russ.).
3. Semichina L.P. *Dielektricheskie i magnitnye svoystva vody v vodnykh rastvorach i bioob'ektach v slabyykh elektromagnitnykh polyach* [Dielectric and magnetic properties of water in aqueous solutions and bio-objects in weak electromagnetic fields]. Tyumen', TGU Publ., 2006. 164 p. (In Russ.).
  4. Blank T.A., Eksperiandova L.P., Sidlezkiy O.P., Kasyan N.A., Ostras' K.S. [Dielcometry as one of the methods of practical aquametry of functional materials]. *Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza* [Chemical analysis methods and facilities], 2007, vol. 2, no. 2. pp. 156–161. (In Russ.).
  5. Gall L.N., Maksimov S.I., Skuridina T.S., Gall N.R. [Low frequency inductive dielcometry – informative method for the study of the structuring of water in aqueous solutions]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2016, vol. 26, no. 1, pp. 26–33. (In Russ.). DOI: 10.18358/np-26-1-i2633
  6. TESLA. Q-meter BM-560. *Instruction manual*. URL: <http://download.qrz.ru/pub/hamradio/schemes/metering/bm560.pdf>
  7. Lyaschenko A.K., Duniyashev V.S. [Complementary organization of water structure]. *Zhurnal strukturnoy khimii* [Magazine of structural chemistry], 2003, vol. 44, no. 5, pp. 909–915. URL: <https://jsc.niic.nsc.ru/article/15070/> (In Russ.).

Contacts: Gall Lidiya Nikolaevna,  
Ingall@yandex.ru

Article received by the editorial office on 21.02.2020