
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

З. А. Филимонова, А. К. Лященко*

Волгоградский государственный медицинский университет,
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН*

СВЧ-ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ В РАСТВОРАХ НИТРАТОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ В ФОРМАМИДЕ

УДК 541.8

Измерены СВЧ-диэлектрические составляющие комплексной диэлектрической проницаемости растворов нитратов калия и натрия в формамиде в широком диапазоне концентраций и температур и соответствующие им значения электропроводности. Проанализированы температурные зависимости действительной составляющей диэлектрической проницаемости $\epsilon'(1/T)$ в растворах нитратов калия и натрия в формамиде. Исследована возможность использования одной и той же аппаратуры в одинаковых условиях с тем, чтобы в дальнейшем иметь возможность изучить всю серию растворов: от растворов в чистой воде до растворов в чистом формамиде — без перестройки аппаратуры, введения дополнительных градуировок и внесения дополнительных погрешностей.

Ключевые слова: диэлектрическая спектроскопия, формамид, растворы нитратов калия и натрия, диэлектрическая проницаемость, электропроводность, температурная зависимость.

Z. A. Filimonova, A. K. Lyashchenko

HIGH-FREQUENCY DIELECTRIC MEASUREMENTS OF POTASSIUM AND SODIUM NITRATE SOLUTIONS IN FORMAMIDE

The high-frequency components of complex dielectric permittivity of potassium and sodium nitrate solutions in formamide and their corresponding values of electroconductivity were measured in a wide range of concentrations and temperatures. Temperature dependences of the real part of complex dielectric permittivity $\epsilon'(1/T)$ of potassium and sodium nitrate solutions in formamide were analyzed. The possibility of using the same apparatus under the same conditions was researched in order to study the entire series of solutions beginning with the solutions in pure water, up to solutions in pure formamide – without apparatus restructuring, additional graduation or additional error introduction.

Key words: dielectric spectroscopy, formamide, solutions of potassium and sodium nitrate, dielectric permittivity, electroconductivity, temperature dependence.

Интерес к формамиду как растворителю и формамидным растворам не случаен. Формамид применяется в качестве пластификатора для бумаги и клеев, растворителя пластмасс, а также в фармацевтической промышленности. Применение формамида главным образом связано с медицинской и органическим синтезом. Из него можно изготовить лекарственный сульфамидный препарат, витамин В₆, В₄, гипополипидемическое средство, пестициды. Он входит в состав мазей для бальзамирования. Является сырьем для синтеза

муравьиной кислоты, а также различных гетероциклов (имидазола, пиримидина, триазина и др.) и некоторых алкалоидов. В последнее время появились препараты для стоматологии. Так, формамид входит в состав препарата Endosolv R, который пытаются применять при перелечивании зубов, корневые каналы которых пломбированы резорцинформалиновой методикой. Однозначных результатов с формамидом как растворителем резорцинформалиновых смол не достигнуто, но выявлено определенное облегчение прохождения каналов.

СВЧ-диэлектрические характеристики неводных растворов солей представляют самостоятельный интерес, а также в сравнении с водными системами, которые были изучены ранее [3, 5]. Эти данные необходимы также в качестве исходных для рассмотрения зависимостей в сложных водно-неэлектролитных растворителях как «нулевая точка».

Перед нами встал вопрос о возможности использования одной и той же аппаратуры в одинаковых условиях с тем, чтобы в дальнейшем иметь возможность изучить всю серию растворов: от растворов в чистой воде до растворов в чистом формамиде — без перестройки аппаратуры, введения дополнительных градуировок и внесения дополнительных погрешностей.

Сложности экспериментального исследования электролитов в СВЧ-диапазоне определяются тем, что они обладают высокой электропроводностью. Кроме этого, невозможно прямое измерение статической диэлектрической проницаемости, и приходится экстраполировать данные, полученные в СВЧ-диапазоне на нулевую частоту.

В качестве релаксационной модели, описывающей диэлектрический спектр комплексной диэлектрической проницаемости, была выбрана модель Коула-Коула.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}},$$

где ε^* — комплексная диэлектрическая проницаемость (ДП), ε' , ε'' — действительная и мнимая части комплексной ДП соответственно (высокочастотная ДП и диэлектрические потери), ε_s , ε_∞ — соответственно низкочастотный и высокочастотный пределы для рассматриваемой области дисперсии (для воды, формамида и растворов принималось $\varepsilon_\infty = 5$), α — параметр распределения времен диэлектрической релаксации.

В растворах электролитов возникает проблема выделения вкладов в комплексную диэлектрическую проницаемость ε^* составляющих токов проводимости (ионной составляющей) и смещения (дипольной составляющей). На низких частотах становится мала точность измерения дипольной составляющей диэлектрических потерь ε''_d (дипольных потерь) вследствие большой величины ионной составляющей ε''_i (ионных потерь).

Соотношение, которое связывает электропроводность $\kappa(\omega)$ среды с мнимой частью диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(\omega)$ имеет следующий вид:

$$\varepsilon''_d(\omega) = \varepsilon''(\omega) - \varepsilon''_i(\omega) = \varepsilon''(\omega) - \frac{\kappa(0)}{\varepsilon_0\omega},$$

где $\kappa(0)$ — низкочастотная электропроводность.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Выявить особенности изменения диэлектрических характеристик растворов нитратов калия и натрия в воде и формамиде в зависимости от концентрации и температуры в диапазоне частот СВЧ по данным диэлектрической спектроскопии.

Исследовать возможности проведения измерений в рассматриваемом интервале частот и температу-

ратур на аппаратуре, которая была использована для изучения водных растворов этих же солей.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Как и ранее, для исследования мы использовали метод цилиндрического стерженька [3—5].

Использованная аппаратура и методики измерений описаны [2]. Удельную электропроводность растворов измеряли на частоте 1 кГц в U-образной стеклянной ячейке с гладкими платиновыми электродами цифровым измерителем Е7-8. Термостатирование проводилось с точностью 0,1о. Погрешности в измерении удельной электропроводности составили 0,5 %, ε'' — 2,0—3,0 %, ε' — 1,5—2,0 %.

Растворы для исследования готовились весовым методом из солей нитратов калия и натрия марки «х.ч.» без дополнительной очистки. Формамид квалификации «х.ч.» очищали на базе Волгоградского государственного технического университета. Концентрации водных растворов солей выражены в моляльностях (моль/кг воды). Концентрации растворов солей в формамиде выражены в «сольво моляльностях» (количество вещества соли на 55.51 моль формамида).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью выделения ионных составляющих диэлектрических потерь были проведены измерения удельной электропроводности исследуемых растворов в формамиде в интервале температур от 283 до 313 К.

Экспериментальные значения удельной электропроводности и рассчитанные значения ионных составляющих диэлектрических потерь в формамидно-электролитных системах были табулированы.

В формамидно-электролитных системах так же, как и в водных растворах [3, 5], наблюдается максимум электропроводности для растворов нитрата натрия, причем примерно в той же области концентраций (сольво моляльность), что и для водных. Максимум также имеет размытый характер и с увеличением температуры смещается в сторону больших концентраций. Для растворов нитратов калия и натрия в формамиде наблюдается рост электропроводности с увеличением температуры и концентрации. Максимум электропроводности в данной области концентраций нитрата калия не достигается.

С учетом формулы $\varepsilon''_d(\omega) = \frac{\kappa(0)}{\varepsilon_0\omega}$ концентрационные и температурные зависимости ионных диэлектрических потерь должны быть сходны с концентрационными и температурными зависимостями удельной электропроводности. С увеличением частоты вклады ионных составляющих диэлектрических потерь в комплексную диэлектрическую проницаемость должны уменьшаться.

Для водных растворов нитратов натрия и калия на низких частотах большие вклады ионных потерь в общие диэлектрические потери, влияя на относительную величину дипольных потерь ε''_d ($\varepsilon''_d = \varepsilon'' - \varepsilon''_i$), накла-

дывают ограничения на методику расчета диэлектрических характеристик [1]. Поэтому для повышения точности определения диэлектрических характеристик необходимо было выбирать интервал частот вблизи максимума диэлектрических потерь, в котором ошибки определения диэлектрических потерь были минимальны.

Совсем другая ситуация обнаружилась при анализе ионных потерь в формаamidно-электролитных системах. Даже при самой высокой температуре (313 К) ионные потери на всех частотах были значительно меньше и составляли от общих диэлектрических потерь менее 15 %.

Было проведено сравнение ионных потерь в водных и неводных растворах. Сравнение показало, что ионные составляющие диэлектрических потерь в неводных системах существенно меньше. Тем самым было установлено, что формаamid, несмотря на то, что очень хорошо моделирует все свойства воды в растворах, сильно смещает максимум дисперсии диэлектрических потерь в область низких частот по сравнению с водой, то есть исследования диэлектрических свойств такого рода систем (растворов электролитов в формаамиде) необходимо проводить в более низкочастотном диапазоне (такая аппаратура нам была недоступна).

В результате для каждой из исследованных системы мы располагали 3—4 установками, обеспечивающими надежные результаты измерений на 4—5 частотах.

Далее были измерены высокочастотная часть комплексной диэлектрической проницаемости и дипольные потери неводных растворов нитратов калия и натрия в той же области концентраций, что и для водных растворов, при температурах 283, 288, 298 и 313 К на частотах 10,2; 13; 16; 23,5 ГГц. Таким обра-

зом, измерения растворов произведены в том же частотном и температурном интервалах, что и для водных растворов. Использовалась та же самая аппаратура [3, 4]. СВЧ-установки были проградуированы также «по воде». Для растворов в формаамиде, по-видимому, более оптимальной является другая градуировка аппаратуры — «градуировка по формаамиду». Однако здесь анализировалась возможность использования одной и той же аппаратуры в одинаковых условиях с тем, чтобы в дальнейшем иметь возможность изучить всю серию растворов: от растворов в чистой воде до растворов в чистом формаамиде — без перестройки аппаратуры, введения дополнительных градуировок и внесения дополнительных погрешностей.

Значения ϵ' и ϵ''_d измеренной комплексной диэлектрической проницаемости для растворов солей в формаамиде были табулированы.

На рис. 1 представлены примеры графического изображения ϵ^* в координатах (ϵ' ; ϵ''_d) по диэлектрическим данным, полученным в результате измерений ($\epsilon_\infty \approx 5,0$) растворов электролитов в формаамиде, рассчитанных по модели Коула-Коула. Ориентировочно даны фрагменты предполагаемых дуг Коула-Коула, показывающие, что формаamid и его растворы электролитов смещают область дисперсии ϵ^* в более низкочастотный диапазон по отношению к воде и водным системам.

С помощью нашей аппаратуры были проведены измерения диэлектрических параметров (ϵ' , ϵ''_d , ϵ''_i и ϵ''_d) данных систем. Точный анализ диэлектрических характеристик по данным измерениям невозможен, так как экспериментальный диэлектрический спектр не охватывает весь необходимый набор частот для данных систем и имеющиеся частоты находятся далеко от полосы поглощения.

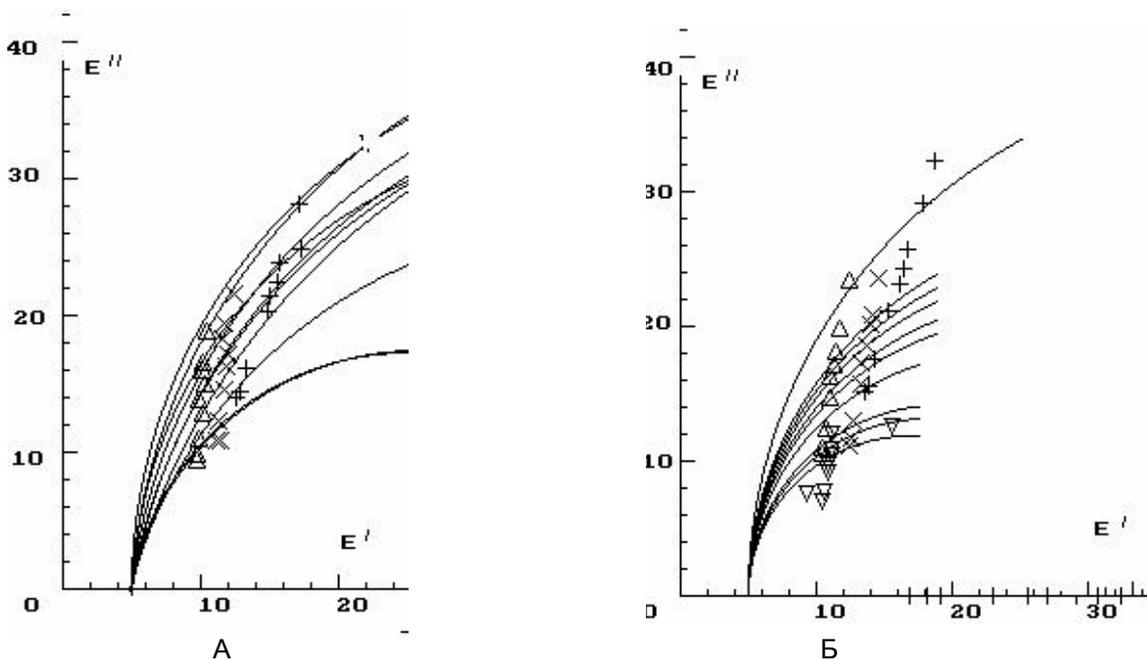


Рис. 1. Диэлектрические спектры растворов нитрата натрия в формаамиде (концентрации 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 5; 7 и 10 сольво моляльностей) при температурах А — 283 К, Б — 288 К. Точками нанесены экспериментальные данные: + — 10,2 ГГц, x — 13 ГГц, Δ — 16 ГГц, ▽ — 23,5 ГГц

Был проведен анализ температурной зависимости высокочастотной составляющей диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ в неводных растворах. В литературе данные о температурной зависимости $\epsilon''(T)$ солей нитратов в формамиде отсутствуют.

На рис. 2 и 3 приведены примеры зависимости $\epsilon'(1/T)$ на частотах 10,2—23,5 ГГц для растворов нитратов калия и натрия в формамиде, из которых следует, что при увеличении температуры и уменьшении частоты и концентрации соли значение ϵ' возрастает.

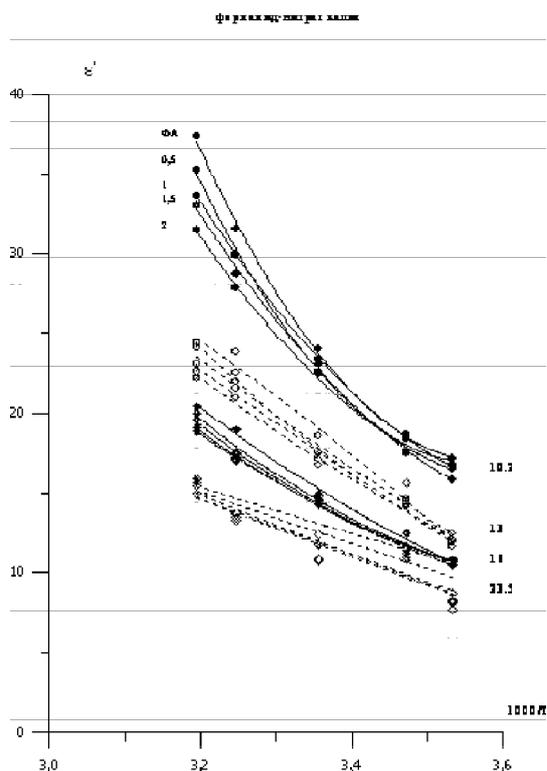


Рис. 2. Температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon'(1/T)$ формамида и растворов нитрата калия в формамиде при 10,2; 13; 16 и 23,5 ГГц. Линии соответствуют концентрациям 0,5; 1; 1,5 и 2 моль на 55,51 моль формамида («сольво моляльность»)

Наблюдается общая тенденция: при увеличении концентрации соли уменьшается скорость изменения $\epsilon'(1/T)$. Наиболее наглядно это видно на самой низкой из измеренных частот (10,2 ГГц), где данные ϵ' более точные, так как данная частота ближе других находится к максимуму диэлектрических потерь. Характер температурных зависимостей высокочастотной диэлектрической проницаемости при низких концентрациях соли близок к зависимости формамида, но при увеличении концентрации наклон кривых уменьшается. На более высоких частотах ошибки в определении ϵ' и ϵ'' больше и поэтому полученные данные могут рассматриваться только как ориентировочные, прежде всего потому, что аппаратура градуировалась «по воде».

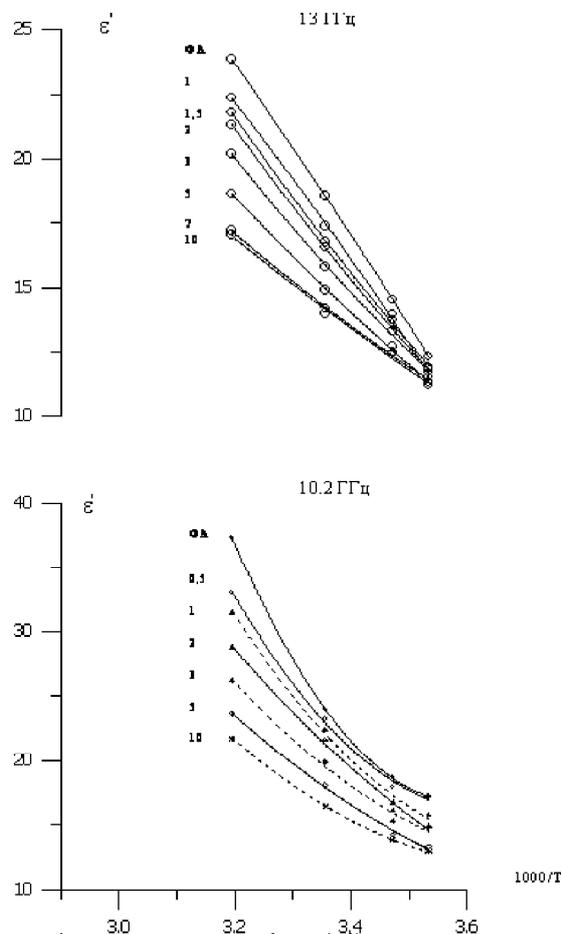


Рис. 3. Температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon'(1/T)$ растворов нитрата натрия в формамиде при 13 и 10,2 ГГц. Концентрации нитрата натрия указаны в «сольво моляльностях»

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, вследствие различных «диэлектрических окон» для растворов солей нитратов в воде и формамиде на одной и той же аппаратуре при использовании одинаковой градуировки получить одинаково точные результаты нельзя. Однако если такие измерения будут произведены для растворов в формамиде при различных температурах, наши данные могут быть включены в описание полного диэлектрического спектра данных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Концентрированные и насыщенные растворы. Гл. 3 / [И. В. Мелихов, Э. Д. Козловская, А. К. Лященко и др.] отв. ред. А. М. Кутепов. — М.: Наука, 2002. — С. 93—118. (Серия «Проблемы химии растворов»)
2. Лященко А. К., Харьков В. С., Лилеев А. С., Ефремов П. В. // Ж. физ. химии. — 2000. — Т. 74, № 3 — С. 435.
3. Филимонова З. А., Лилеев А. С., Лященко А. К. // Журн. неорг. химии. — 2002. — Т. 47, № 12. — С. 2055—2061.
4. Филимонова З. А., Верстаков Е. С., Лященко А. К. // Вестник Волгоградского государственного медицинского университета. — 2005. — № 3 (15). — С. 34—36.
5. Lileev A. S., Filimonova Z. A., Lyashchenko A. K. // J. of Mol. Liq. — 2003. — Vol. 103—104. — P. 299—308.