

## ДИСПЕРСИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОДЫ В ЧАСТОТНОМ ДИАПАЗОНЕ $10^4$ – $10^6$ Гц

© 2019 г. А. Е. Луньков<sup>а</sup>, Д. Г. Ковалёв<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Саратовский государственный медицинский университет  
ул. Б. Казачья, 112, Саратов, 410012 Россия

\*e-mail: aelunkov@mail.ru

Поступила в редакцию 11.03.2019 г.

После доработки 14.05.2019 г.

Принята к публикации 04.07.2019 г.

Исследовалась частотная зависимость импеданса емкостной ячейки, заполненной водой при прямом контакте ее с электродами. Модуль импеданса определялся путем измерения напряжений на ячейке и на известном сопротивлении, включенном последовательно с ней. Обнаружена область дисперсии импеданса в интервале  $10^4$ – $10^6$  Гц, где происходило его уменьшение от максимального до минимального значений. Обработка данных импедансометрии с использованием соответствующей эквивалентной схемы показала, что дистиллированная вода во всем исследованном диапазоне 50 Гц–10 МГц имеет постоянное значение диэлектрической проницаемости (78–80 отн. ед.), а дисперсия импеданса обусловлена дисперсией электропроводности воды. Получено выражение для описания электропроводности воды на низких, средних и высоких частотах (0–100 МГц) аналогичное соотношению Дебая. Найдено значение  $\tau = 0.6$  мкс и значение предельной высокочастотной электропроводности – 3 мСм/м (при 20–25°C) для дополнительной области дисперсии электропроводности.

*Ключевые слова:* вода, дисперсия электропроводности, импедансометрия

DOI: 10.1134/S0424857019120107

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время сложившееся представление о дисперсии электропроводности и диэлектрической проницаемости воды ограничивается единственной областью в диапазоне  $10^9$ – $10^{12}$  Гц, соответствующей времени релаксации молекул воды и описываемой уравнениями Дебая. Вне этого диапазона диэлектрическая проницаемость воды считается равной 78–80 отн. ед. как по справочным данным [1], так и по результатам последних исследований [2], полученных на частотах 0.1–3 ГГц, то есть достаточно близких к области дисперсии.

В литературе крайне мало данных по измерению электрофизических свойств воды на частотах менее 1 МГц. В работе [3] на частотах 50 Гц–100 кГц получена линейная зависимость между адмиттансом ячейки и электропроводностью воды от дистиллированной до водопроводной (16–430 мкСм/см), что свидетельствует о преобладании на этих частотах токов проводимости над токами смещения. Поэтому на частоте 1 кГц, обычно используемой в кондуктометрах, измеряется значение ионной проводимости воды. Измерение на той же частоте емкости конденсатора, за-

полненного водой, стандартным измерителем емкости дает значения диэлектрической проницаемости воды в десятки раз большие 80. Этот пример наглядно демонстрирует зависимость измеряемой емкости от электропроводности воды. Ошибочное значение диэлектрической проницаемости получается за счет того, что измеренное полное сопротивление ячейки принимается за чисто емкостное.

Ошибка не устраняется и при изоляции электродов, которая к тому же существенно усложняет выражение для импеданса измерительной ячейки и снижает его зависимость от параметров исследуемой жидкости. Это иллюстрируют результаты работы [4], в которой приводятся данные о дисперсии ДП воды в диапазоне  $10^3$ – $10^5$  Гц, где она якобы меняется от 850 до 1000 отн. ед. В связи с этим результатом нельзя не согласиться с критикой как результатов, так и постановки эксперимента в этой работе, которая дана автором [5], так же как с отмеченной авторами обеих работ актуальностью исследования электрофизических свойств воды, начиная с низких частот. Помимо важности получения экспериментальных значений электрофизических параметров воды на высоких, средних и низких частотах, теоретическое

значение может иметь также установление наличия или отсутствия дополнительных областей их дисперсии.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Определение диэлектрической проницаемости (ДП) жидкостей с использованием емкостных ячеек представляет собой задачу измерения емкости конденсатора с потерями, обладающего комплексным сопротивлением. Очевидно, что прямое измерение импеданса, а не емкости ячейки, дает возможность в равной степени учитывать и емкостное и активное сопротивление при любом их соотношении. Измерение импеданса привлекает также простотой эксперимента, в котором используется закон Ома, то есть измерение тока и напряжения. Достоинством метода импедансометрии, предполагающего снятие зависимости импеданса  $Z$  от частоты  $f$  является также возможность прямого получения дисперсионной кривой электрофизических параметров исследуемого объекта.

Для измерения импеданса последовательно с измерительной ячейкой включалось постоянное сопротивление  $R_0$  и измерялись последовательно напряжение на нем  $U_1$  и напряжение на ячейке  $U_2$ . Это позволяло определить модуль импеданса как  $Z = (U_2/U_1)R_0$ . При измерениях устанавливалось постоянное значение  $U_1$  (то есть тока всей цепи) на всех частотах. В качестве источника использовался генератор ГЗ-112 с максимальной частотой 10 МГц, выходное напряжение которого подавалось на всю цепь, то есть, последовательно соединенные  $R_0$  и ячейку. Напряжения  $U_1$  и  $U_2$  измерялись ламповым вольтметром ВЗ-39, переключаемым с  $R_0$  на ячейку.

Измерительная пластиковая ячейка прямоугольной формы на 50 мл воды имела электроды из нержавеющей стали, закрепленные с внутренней стороны широких стенок кюветы. Соотношение площади электродов  $S$  к расстоянию между ним  $L$  было равно 0.038 м. Вся измерительная схема была смонтирована на единой панели с гнездами для подключения приборов и измерительной ячейки. Для этого на верхней части каждого из электродов, выступающих над стенками ячейки, крепился соединительный штырек. В качестве  $R_0$  использовались безындуктивные сопротивления. Все серии измерений проводились в частотном диапазоне 50 Гц–10 МГц при температуре 22–23°C.

Для измерений бралась дистиллированная вода с минимальной электропроводностью 2 мкСм/см, а также набор образцов воды с электропроводностью, дискретно увеличиваемой до 53 мкСм/см, с целью исследования ее влияния на импеданс ячейки. Максимальное значение электропровод-

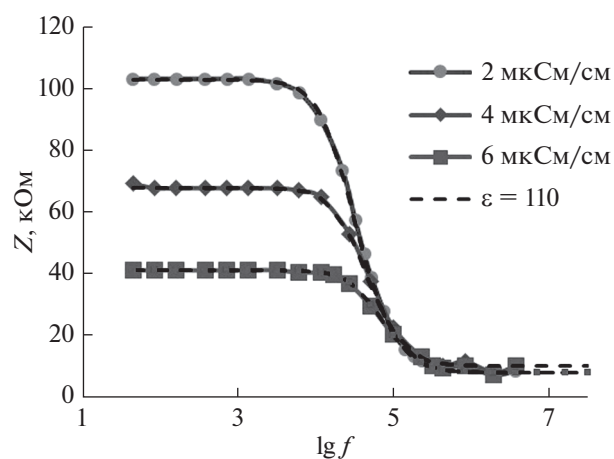


Рис. 1. Экспериментальные частотные зависимости импеданса ячейки с водой электропроводностью 2, 4, 6 мкСм/см.

ности — 53 мкСм/см соответствовало электропроводности дистиллированной воды, продаваемой для обслуживания автомобильных аккумуляторов. Все промежуточные значения электропроводности воды получали ее разведением лабораторным дистиллятом под контролем электропроводности кондуктометром ЕС-3 (НМ Digital).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

Экспериментальные кривые дисперсии импеданса ячейки с водой электропроводностью 2, 4, 6 мкСм/см приведены на рис. 1, а с электропроводностью 22, 30, 50 мкСм/см — на рис. 2. Зависимости, приведенные на рис. 1, получены при  $R_0 = 73$  кОм, а на рис. 2 — при  $R_0 = 15$  кОм.

Все кривые имеют протяженный низкочастотный участок, в пределах которого импеданс является чисто активным, а его значение с учетом геометрии ячейки полностью совпадает с ее сопротивлением, рассчитанным для указанных значений статической электропроводности воды. В этом частотном диапазоне схема работает как кондуктометр, показания которого выражаются не одним значением, а совокупностью значений, которые можно усреднить для повышения точности измерений. На кривых рис. 2 до частот 200–300 Гц заметно проявление поляризационного эффекта по незначительному увеличению измеренных значений импеданса. В меньшей степени это проявляется при меньших значениях электропроводности воды. В связи с возможностью исключения поляризационных эффектов непосредственно по экспериментальной кривой, электроды ячейки не изолировались от исследуемой жидкости, что существенно упростило эквивалентную схему измерительной ячейки.

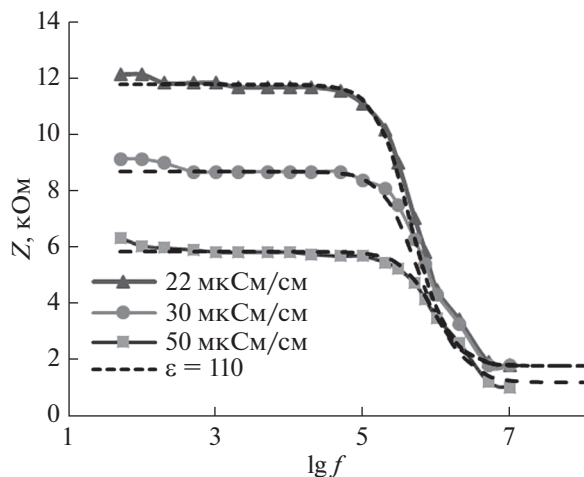


Рис. 2. Экспериментальные частотные зависимости импеданса ячейки с водой электропроводностью 22, 30, 50 мкСм/см.

Обработка кривой импедансометрии всегда основана на подборе соответствующей ей эквивалентной схемы. Эквивалентной схемой, имеющей подобный вид частотной зависимости импеданса, является схема, приведенная на рис. 3, у которой сопротивление  $R$  существенно больше сопротивления  $r$ .

Модуль импеданса этой цепи имеет вид

$$Z = \frac{R\sqrt{r^2 + X_C^2}}{\sqrt{(r+R)^2 + X_C^2}}, \text{ где } X_C = 1/2\pi fC. \quad (1)$$

В силу зависимости емкостного сопротивления  $X_C$  от частоты  $f$  при уменьшении  $fZ \rightarrow Z_{НЧ} = R$ , а при ее увеличении  $Z \rightarrow Z_{ВЧ} = Rr/(R+r)$ . Поэтому значения сопротивлений  $R$  и  $r$  можно найти, используя горизонтальные участки экспериментальной зависимости  $Z(f)$ , то есть  $R = Z_{НЧ}$ , а  $r = RZ_{ВЧ}/(R - Z_{ВЧ})$ . После определения  $R$  и  $r$  по экспериментальной кривой рассчитывалась зависимость  $Z(f)$  по формуле (1) для различных значений диэлектрической проницаемости воды  $\epsilon$  и соответствующих ей значений емкости  $C$ , вычисленной по формуле плоского конденсатора с учетом геометрии ячейки. С использованием возможностей расчетов и построения графиков в Excel значения  $\epsilon$  варьировались пока на графике расчетная кривая не совпала с экспериментальной. Расчетные кривые для оптимального значения  $\epsilon = 110$  приведены на рис. 1 и 2 пунктирными линиями.

Для всех значений электропроводности полное совпадение экспериментальных кривых с рассчитанными вышеуказанным способом наблюдалось для заданного значения  $\epsilon = 110$ . Это означает, что все исследованные образцы воды во

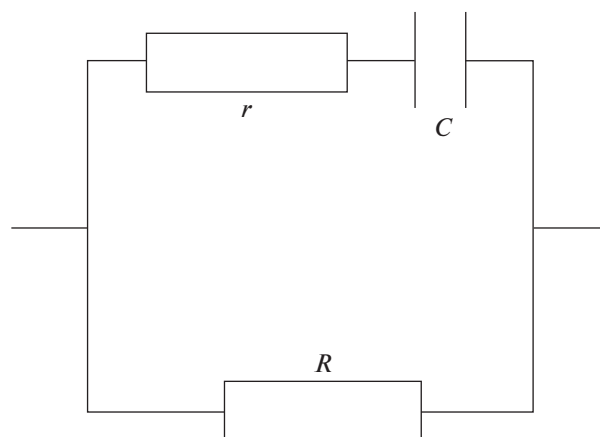


Рис. 3. Эквивалентная схема ячейки с водой.

всем частотном диапазоне имели одно постоянное значение диэлектрической проницаемости. Его отличие от общеизвестного значения диэлектрической проницаемости воды  $\epsilon = 80$  явилось следствием систематической ошибки определения емкости. Эта ошибка, обусловленная боковой емкостью конденсатора, возникает при использовании для обработки данных измерений обычной формулы плоского конденсатора, в то время как экспериментальное значение емкости оказывается завышенным [6]. Учет влияния боковой емкости, возрастающего при увеличении диэлектрической проницаемости исследуемой среды, обычно проводят экспериментально, используя жидкости с известными значениями  $\epsilon$ .

Для определения поправки, учитывающей этот эффект, были сняты частотные зависимости импеданса ячейки, заполненной 95% этанолом и 50% водным раствором глицерина. Для них также подбирались расчетные кривые при варьировании задаваемых значений  $\epsilon$  до наилучшего совпадения экспериментальных и расчетных кривых. Соответствующие зависимости приведены на рис. 4, где указаны оптимальные значения диэлектрической проницаемости, при которых наблюдалось наилучшее совпадение экспериментальных и расчетных кривых.

Согласно справочным данным [1], диэлектрическая проницаемость 95% этанола равна 25, а 50% раствора глицерина – 64. Отношения их к значениям, указанным на рис. 4, соответственно равны 0.714 и 0.711. Отношение общеизвестных значений диэлектрической проницаемости воды (78–80) к приведенному на рис. 2 и 3 значению  $\epsilon = 110$  находится в пределах 0.709–0.727. Таким образом, поправочный коэффициент ячейки при определении диэлектрической проницаемости по обычной формуле плоского конденсатора можно с большой точностью взять равным 0.71.

Все это позволяет с уверенностью заключить, что во всем исследованном диапазоне частот диэлектрическая проницаемость воды остается постоянной и равной значениям, приводимым в справочной литературе. Хорошее совпадение экспериментальных и расчетных кривых и их переход в горизонтальный участок позволяет экстраполировать частотную зависимость импеданса воды не менее чем до 100 МГц.

Установленное постоянство действительной части диэлектрической проницаемости означает, что частотная зависимость импеданса воды есть проявление дисперсии электропроводности. Ее предельные значения назовем как: статическая и высокочастотная (ВЧ) электропроводности. Их можно найти, используя геометрические параметры ячейки и максимальное и минимальное значения импеданса. Результаты расчетов предельных значений электропроводности для всех исследованных образцов воды приведены в табл. 1.

#### Обсуждение дисперсии электропроводности

Для анализа дисперсии электропроводности воды воспользуемся выражением для ее действительной части –  $K'$ , приведенном в работе [7]

$$K' = \frac{\epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{\tau} \frac{(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (2)$$

где  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  Ф/м,  $\epsilon_s$  – статическое,  $\epsilon_\infty$  – оптическое значения диэлектрической проницаемости,  $\tau$  – время релаксации,  $\omega$  – круговая частота переменного электрического поля.

Соотношение (2) дает значение составляющей электропроводности, обусловленной диэлектрическими потерями в области, соответствующей дипольной релаксации молекул, а его множитель называют дипольной составляющей предельной высокочастотной электропроводности. Полученные нами данные указывают на существование дополнительной области дисперсии электропроводности, для описания которой применимо соотношение (2).

Как видно из табл. 1, для дистиллированной воды при остаточной электропроводности до 6 мкСм/см ВЧ электропроводность остается практически постоянной и ее усредненное значение равно 30 мкСм/см или  $3 \times 10^{-3}$  См/м. Приравняв этому значению дробь  $\frac{\epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{\tau}$ , в которой скобку можно принять равной 73 [1], найдем значение  $\tau = 2.15 \times 10^{-7}$  с. Взяв это значение в качестве первого приближения, можно уточнить его, используя экспериментальные зависимости, приведенные на рис. 1.

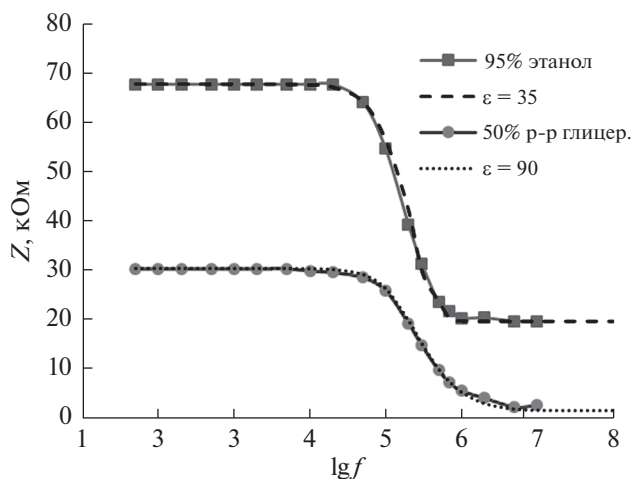


Рис. 4. Экспериментальные и расчетные зависимости импеданса ячейки, заполненной этанолом и водным раствором глицерина.

Полное значение электропроводности, помимо выражения (2), должно содержать и значение статической электропроводности –  $K_0$ , то есть

$$K = K_0 + 3 \times 10^{-3} \frac{(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (3)$$

По формуле (3) рассчитывалась зависимость электропроводности от частоты  $\omega = 2\pi f$ . По этим значениям электропроводности и геометрическим параметрам ( $L, S$ ) ячейки находилось ее сопротивление. Таким образом рассчитывалась зависимость сопротивления ячейки от частоты аналогичная экспериментальной. Для подбора значения  $\tau$ , соответствующего экспериментальной зависимости импеданса от частоты, вновь была применена возможность компьютерного моделирования в Excel, подобная примененной при опреде-

Таблица 1. Значения статической и высокочастотной электропроводности и частотные границы области ее дисперсии всех исследованных образцов воды

Стат. эл-ть, мкСм/см	ВЧ эл-ть, мкСм/см	Диапазон дисперсии
2	31.7	20 кГц–2 МГц
3.9	28.6	
6.3	31.9	
9.4	146	100 кГц–10 МГц
15.2	147	
23	146	
30	146	
45	189	
53	225	500 кГц–20 МГц

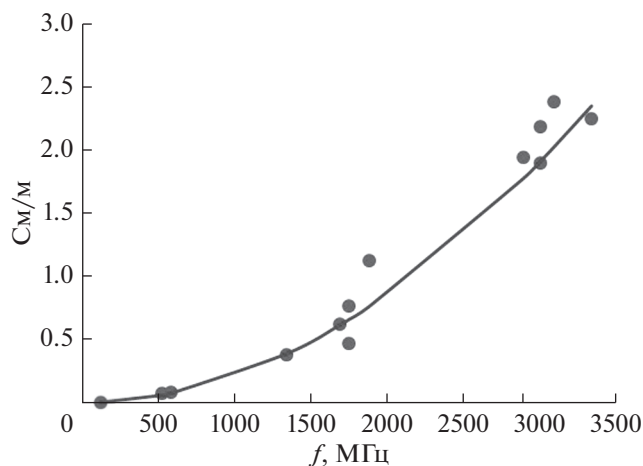


Рис. 5. Значения электропроводности, рассчитанные по формуле (4) (сплошная кривая) и ее значения по данным, приведенным в [1].

лении и коррекции значения  $\epsilon$ . Для этого значения  $\tau$ , входящее в (3) и используемое при расчете сопротивления, варьировалось до полного совпадения расчетной зависимости сопротивления ячейки от частоты с экспериментальной. Для всех экспериментальных зависимостей, приведенных на рис. 1 (для  $K_0 = 2, 4, 6$  мкСм/см), практически полное совпадение экспериментальных и расчетных кривых наблюдалось при  $\tau = 6 \times 10^{-7}$  с.

Полученные результаты дополняют представление о частотной зависимости электропроводности воды, которая в общем виде должна состоять из трех слагаемых: статической, высокочастотной и сверхвысокочастотной электропроводности и иметь вид:

$$K = K_0 + K_{\text{вч}} \frac{(\omega\tau_1)^2}{1 + (\omega\tau_1)^2} + K_{\text{свч}} \frac{(\omega\tau_2)^2}{1 + (\omega\tau_2)^2}, \quad (4)$$

где  $\tau_1 = 0.6$  мкс по нашим данным,  $\tau_2 = 8.3$  пс [1] время релаксации молекул воды.

Значение  $K_{\text{вч}} = 3$  мСм/м было получено нами при температуре  $22\text{--}23^\circ\text{C}$ , для которой  $K_{\text{свч}} \approx 80$  См/м [7, 8].

Для проверки формулы (4) можно воспользоваться экспериментальными данными тринадцати работ, приведенными в [1], в которых измерялась действительная и мнимая составляющие ( $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ ) диэлектрической проницаемости воды. Во всех этих работах, проведенных на частотах от 122 МГц до 3,3 ГГц, получено практически постоянное значение  $\epsilon' = 77\text{--}80$ . Для сопоставления значений электропроводности  $K$ , рассчитанных по формуле (4), с данными указанных работ использовалась зависимость  $K = \epsilon''\omega\epsilon_0$  [9]. Результаты сопоставления, приведенного на рис. 5, показывают

хорошее совпадение расчетов электропроводности по формуле (4) с известными экспериментальными данными.

Выражение (4) применимо к дистиллированной воде с остаточной электропроводностью до 6 мкСм/см, обычно получаемой разными дистилляторами. Как видно из таблицы, увеличение электропроводности до  $10\text{--}30$  мкСм/см приводит к резкому увеличению ВЧ электропроводности до 146 мкСм/см с последующим ее возрастанием уже линейно от значений статической электропроводности. С увеличением статической электропроводности смещаются также границы области дисперсии ВЧ электропроводности. Эти результаты можно рассматривать как предварительные, указывающие на перспективность применения методики импедансометрии для исследования свойств растворов на средних и высоких частотах.

Установление физического смысла постоянной времени  $\tau_1$  требует дополнительного изучения механизма высокочастотной электропроводности воды. Мы лишь можем предположить, что он связан с переходами протонов по цепочкам водородных связей. Изменение электропроводности от частоты возможно связано с дискретностью цепочек водородных связей, которая вносит в сквозное перемещение протонов эквивалентную емкость составляющую.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахадов, Я.Ю. *Диэлектрические параметры чистых жидкостей*. М. Изд-во МАИ. 1999. 856 с. [Akhadov, Ya.Yu., Dielectric parameters of pure liquids. (in Russian) M. Izd-vo MAI, 1999, 856 p.]
2. Суляев, В.И., Кочеткова, Т.Д., Журавлёв, В.А., Судаков, С.В. Автоматизированная установка для исследования температурной зависимости спектров диэлектрической проницаемости полярных жидкостей в диапазоне 0.1–1.25 ГГц. *Приборы и техника эксперимента*. 2003. № 5. С. 101–105. [Sulyaev V.I., Kochetkova T.D., Zhuravlev V.A., and Sudaakov S.V., An Automated Setup for Investigating the Temperature Dependence of the Permittivity Spectra of Polar Liquids in the Range of 0.1–1.25 GHz, *Instruments and Experimental Techniques*, 2003, vol. 46, p. 672.]
3. Naval, Y., Yacoob, Aldosky, and Suzan, M.H. Shammdeen, A new system for measuring electrical conductivity of water as a function of admittance, *Journal of Electrical Bioimpedance*, 2011, vol. 2, p. 86.
4. Демиденко, Н.М. Аномалия диэлектрической проницаемости воды в диапазоне частот  $2 \times 10^3\text{--}10^5$  Гц. *Журн. физической химии*. 1999. Т. 73. № 6. С. 1107. [Demidenko, N.M., An Anomaly in the Per-

- mittivity of Water in the Frequency Range  $2 \times 10^3$ – $10^5$  Hz, *Russ. J. of Physical Chem.*, 1999, vol. 73, no. 6, p. 990.]
5. Любимов, Ю.А. К вопросу об измерении низкочастотной диэлектрической проницаемости воды. *Журн. физической химии*. 2001. Т. 75. № 7. С. 1340. [Lyubimov, Yu.A., On Measurement of the Low-frequency Dielectric Constant of Water, *Russ. J. of Physical Chem.*, 2001, vol. 75, no. 7, p. 1217.]
  6. Усиков, С.В. *Электрометрия жидкостей*. Л. Химия. 1974. 144 с. [Usikov, S.V., *Electrometry liquids*. (in Russian) L. Chemistry. 1974. 144 P.]
  7. Щербаков, В.В. Дисперсия высокочастотной проводимости полярных растворителей. *Электрохимия*. 1994. Т. 30. № 11. С. 1367. [Shcherbakov, V.V., Dispersion of high-frequency conductivity of polar solvents, *Elektrokhimiy* (in Russian) 1994, vol. 30, no. 11, p. 1367.]
  8. Щербаков, В.В., Артемкина, Ю.М., Плешкова, Н.В., Седдон, К.Р. Предельная высокочастотная проводимость растворителя и электропроводность растворов электролитов. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. № 8. С. 986. [Shcherbakov, V.V., Artemkina, Yu.M., Pleshakova, N.V. and Seddon, K.R., Ultimate High-Frequency Conductivity Solvent and Electroconductivity of Solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 922.]
  9. Ермаков, В.И., Колесников, В.А., Щербаков, В.В. *Растворы электролитов в электромагнитных полях*. М. Миттель Пресс. 2009. 438 с. [Ermakov, V.I., Kolesnikov, V.A., and Shcherbakov, V.V., *Electrolyte solutions in electromagnetic fields* (in Russian) М. Mittel Press, 2009. 438 p.]