

Диэлектрические измерения водных растворов электролитов

Ю. Г. ПОДКИН*, О. М. РОЗЕНТАЛЬ**

* Сарапульский политехнический институт (филиал) Ижевского государственного технического университета им. М. Т. Калашникова, Сарапул, Россия,

** Институт водных проблем РАН, Москва, Россия, e-mail: orosental@rambler.ru

Предложено устройство резонансного измерительного преобразования составляющих параллельного CG-двухполюсника, обеспечивающего достоверную информацию о диэлектрических характеристиках водных растворов. Приведены результаты экспериментальных исследований, подтверждающих соответствие разработанного преобразователя требованиям, предъявляемым к системам контроля состава и структуры ионно-молекулярных комплексов природных и сточных вод.

Ключевые слова: электролит, водный раствор, диэлектрическая проницаемость.

The method and device for resonant measuring conversion of components of CG-dipole providing reliable information on the dielectric characteristics of aqueous solutions have been suggested. The experimental study results confirming the compliance of the developed transmitter to requirements of systems of control of composition and structure of ion-molecule complexes of natural and waste waters — have been presented.

Key words: dielcometry, electrolyte, aqueous solution, permittivity.

Важнейший фактор управления водным фондом страны связан с корректными измерениями и учетом концентрации посторонних веществ в природных и сточных водах. Существующие системы гидромониторинга, государственного и производственного водного контроля оценивают эти показатели периодически, а во многих случаях не чаще, чем один раз в месяц, квартал или даже год. При этом теряется необходимая для принятия управленческих решений важная информация об изменчивости (вариабельности) состава вод, нередко значительно меняющегося в течение суток, часов или даже минут [1, 2]. Соответственно в отраслях водного хозяйства все острее ставится задача непрерывных измерений показателей качества на контрольных створах. Для этой цели перспективно измерение комплексной диэлектрической проницаемости [3, 4]. Однако практическое использование метода затруднено из-за нерешенных еще вопросов оптимизации рабочих частот, на которых следует выполнять измерения, и требуемого для этого технического обеспечения.

Выбор диапазона информативных частот электрического поля для диэлектрических измерений определяется поставленными задачами и возможностями получения достоверных результатов. Известны исследования водных сред — слабых растворов электролитов — в широком диапазоне частот электромагнитного поля от инфранизких $f \approx 10^{-3}$ Гц до сверхвысоких (СВЧ) порядка 10^{12} Гц [5—12]. При этом значения контролируемых диэлектрических величин определяются поляризуемостью элементов структуры вещества — способностью отдельных микрочастиц и их ассоциатов, несущих электрические заряды, перестраиваться вслед за вектором напряженности внешнего поля. На низких частотах этого поля успевают поляризоваться даже наиболее инерционные элементы структуры, такие как ионно-молекулярные комплексы водных растворов электролитов, каковыми обычно и являются природные сточные воды. Однако с повышением частоты начинается отставание — все большая

часть недостаточно подвижных элементов не успевает следовать за меняющимся направлением вектора электрической напряженности. В области частот $1 < f < 100$ ГГц реакция ионно-молекулярных комплексов, в том числе ориентационная поляризация дипольных молекул воды на возбуждающее электрическое поле, постепенно исключается [3, 4], что отражается на диэлектрической проницаемости ϵ вещества. Ее действительная составляющая ϵ' испытывает частотную дисперсию, снижаясь с 80 до 3—5, а мнимая $\epsilon''(f)$, имеющая абсорбционный характер, максимально равна 40 при $f = 10 \dots 20$ ГГц. В области $f \geq 10 \dots 100$ ГГц доминируют исключительно внутримолекулярные (электронные) механизмы поляризации. И хотя именно в СВЧ-диапазоне выполнены наиболее точные измерения с применением достаточно распространенной измерительной аппаратуры [6, 9, 10], их результаты для целей данной работы неинформативны.

Контроль состава и свойств природных и сточных вод при помощи диэлектрических измерений предполагает наблюдение молекулярной структуры вещества, в том числе имеющихся в водном растворе электролита ионно-молекулярных комплексов. В простейшем виде эта структура описана статистической теорией Дебая—Хюккеля [3, 4, 13—15]: в растворах электролитов каждый ион действием своего электрического заряда поляризует окружение и образует вокруг себя некоторое преобладание ионов противоположного знака, так называемую ионную атмосферу. Это — относительно крупные (надмолекулярные) образования, эффективный радиус которых, известный также как дебаевская длина, примерно в десять раз превышает молекулярный радиус. Подобные образования поляризуются в электрическом поле. Однако они на 2—3 порядка массивнее молекулярных диполей и настолько же инерционнее. Отсюда следует, что если ориентационная поляризация молекул воды наблюдается на частотах внешнего поля 1—10 ГГц, то структурную поляризацию описанных образований следует искать на частотах ниже 100 МГц.

Трудности измерений ϵ на низких частотах связаны с повышенными значениями удельной (сквозной) проводимости, обусловленной движением вдоль вектора напряженности электрического поля ионов, присутствующих даже в самой «чистой» воде [16]. Так, трижды дистиллированная вода по данным [5] на частоте 10 кГц имеет удельную электрическую проводимость $\sigma = 6,3 \cdot 10^{-4}$ См/м. В природной или сточной воде это значение на несколько порядков выше, что практически исключает возможность определения ϵ' . Поэтому в литературе встречаются попытки экстраполировать результаты диэлектрических измерений на СВЧ в область $f < 1$ ГГц. При этом для учета ионной составляющей диэлектрических потерь оценивают σ раствора электролита, например, на частоте 1 кГц, используя низкочастотные измерители импеданса или автоматические мосты типа Е7-8, а ϵ' вычисляют по уравнениям диэлектрической релаксации Дебая [4, 13, 15] либо эмпирическим уравнениям Гаврильяка—Негами. Корректность таких экспериментов вызывает большие сомнения. Так, по данным [13] в бидистилляте при $\sigma = 150 \dots 300$ мкСм/м в диапазоне 15—200 кГц диэлектрическая проницаемость ϵ' снижается с 130 ± 3 до 45 ± 1 , а по данным [12] в водных растворах $\epsilon' = 20 \dots 30$. Согласно [5, 13, 17] в водных растворах электролитов на радиочастотах существует «новая» область частотной дисперсии. По [17] при $f = 5 \dots 30$ МГц значение ϵ растворов NaCl концентрацией ($10^{-4} \dots 10^{-1}$) N изменяется от 60 до 300 и более, а по [5] с понижением частоты до 1 Гц возрастает до 10^6 ! При этом ϵ'' обратно пропорциональна частоте поля и равна 10 при $f = 3$ МГц. Здесь N — нормальная концентрация, т. е. количество эквивалентов вещества в 1 л раствора, выраженное в моль-экв/л.

Особенности техники коротковолновых¹ измерений ϵ водных растворов вытекают из необходимости учета ортогональности плотностей тока проводимости $\mathbf{J}_{\text{пр}}$ и смещения $\mathbf{J}_{\text{см}}$, приводящей к фазовому сдвигу полного электрического тока $\mathbf{J} = \mathbf{J}_{\text{пр}} + \mathbf{J}_{\text{см}}$ в проводящей диэлектрической среде относительно вектора напряженности $\mathbf{E}$ возбуждающего поля. Обычно этот сдвиг оценивают углом δ между $\mathbf{J}$ и $\mathbf{J}_{\text{см}}$, который определяется либо как отношение ϵ''/ϵ' , либо σ'/σ'' действительной и мнимой составляющих комплексной проводимости σ :

$$\operatorname{tg} \delta = J_{\text{пр}}/J_{\text{см}} = \epsilon''/\epsilon' = \sigma'/\sigma''.$$

При $\operatorname{tg} \delta < 10^{-2}$ среда представляет собой сравнительно хороший диэлектрик, а при $\operatorname{tg} \delta > 10^2$ в ней доминируют проводящие свойства. Для природных и сточных вод свойственен промежуточный интервал $10^{-2} < \operatorname{tg} \delta < 10^2$ с центром $\operatorname{tg} \delta \approx 1$, т. е. вещество, сохраняя признаки диэлектриков, обладает значительной проводимостью. При этом ϵ' , ϵ'' (или σ' , σ'') соизмеримы, и для их независимого определения требуются специальные технические средства — приборы с высоким разрешением по составляющим ϵ (или σ) или специализированное аппаратное и методическое обеспечение, расширяющее рабочие диапазоны известных (аттестованных) средств измерений (СИ). Для параметрического преобразования ϵ и σ в электрические емкость C и проводимость G можно использовать либо емкостные первичные

измерительные преобразователи (ПИП), возбуждающие электрическое поле [18], либо индуктивные, возбуждающие вихревое магнитное поле [13]. Поскольку порог применимости индуктивных ПИП по удельной проводимости ниже, чем емкостных, здесь использованы именно емкостные. При этом для плоского конденсатора функцию преобразования $\epsilon \rightarrow C$ устанавливают из определения его емкости

$$C = \epsilon_0 \epsilon S/l, \quad (1)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая постоянная; S — площадь взаимного перекрытия обкладок; l — толщина диэлектрика, заполняющего рабочий зазор.

В общем случае для любой конфигурации электродов отношение S/l следует заменить пространственной характеристикой, которую в сферической системе координат можно представить функцией $D(r, \varphi, \vartheta)$. Тогда

$$C = \epsilon_0 \epsilon D(r, \varphi, \vartheta). \quad (2)$$

В вакууме такой конденсатор имеет емкость

$$C_{\text{и}} = \epsilon_0 D(r, \varphi, \vartheta), \quad (3)$$

определяемую только пространственной характеристикой. Если именно эту, изменяемую емкость использовать в качестве функции преобразования, то из (1)—(3) получим

$$C_x = C_{\text{и}} \epsilon, \quad G_x = \sigma S/l = C_{\text{и}} \sigma/\epsilon_0.$$

Следовательно, имеется принципиальная возможность инвариантного преобразования $\epsilon \rightarrow C$, $\sigma \rightarrow G$, где C — емкость той части ПИП, которая заполнена исследуемым образцом вещества, G — проводимость. Необходимо при этом учесть, что в реальных преобразователях инвариантность нарушается, а измеренные значения параметров ПИП оказываются функциями вида $C(\epsilon, \sigma)$, $G(\sigma, \epsilon)$ и их интерпретация значительно усложняется, как это показано ниже.

Поскольку суммарный ток $\mathbf{J} = \mathbf{J}_{\text{пр}} + \mathbf{J}_{\text{см}} = \sigma \mathbf{E} + \epsilon_0 \epsilon \, d\mathbf{E}/dt$, то для моделирования составляющих $\mathbf{J}_{\text{пр}}$, $\mathbf{J}_{\text{см}}$ естественна параллельная схема замещения, содержащая C и G (рис. 1, а). Переход к последовательной схеме замещения (рис. 1, б) означает изменение топологии поля и, строго говоря, нарушает адекватность моделирования. Однако этим, как правило, пренебрегают, полагая, что простым пересчетом можно перейти от схемы (рис. 1, б) к модели (рис. 1, а). Параметры моделей выбирают так, чтобы емкости в обеих схемах замещения были одинаковыми. Тогда для перехода от одной схемы замещения к другой достаточно принять

$$G = (\omega C)^2 R. \quad (4)$$

Отсюда следует, что часто используемая методика фиксации отношения G/R требует бесконечного увеличения моделирующей емкости при понижении рабочей частоты.

При выполнении условия (4) модули и фазы импеданса и адмитанса определяются выражениями

$$Z = \sqrt{R^2 + (\omega C)^{-2}}; \quad \varphi_z = -\operatorname{arctg}(\omega C R)^{-1}; \quad (5)$$

$$Y = \sqrt{G^2 + (\omega C)^2}; \quad \varphi_y = \operatorname{arctg}(\omega C / G). \quad (6)$$

¹ По регламенту радиосвязи (ITU) короткие волны ограничены диапазоном 3—30 МГц.

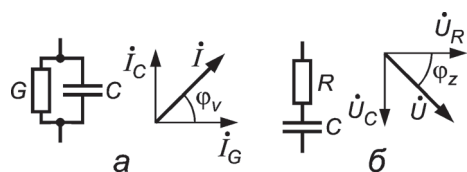


Рис. 1. Параллельная (а) и последовательная (б) схемы замещения

Из (1)—(3) следует, что

$$\varphi_z = -\varphi_y; \operatorname{tg} \delta = I_G / I_C = G / (\omega C); Z \neq Y^{-1}.$$

Методы измерения характеристик и параметров диэлектрических и проводящих сред также можно разделить по значению $\operatorname{tg} \delta$ на три типа. Для веществ с $\operatorname{tg} \delta \leq 10^2$ (диэлектрик) целесообразно использовать стандартные СИ диэлектрической проницаемости, а для веществ с $\operatorname{tg} \delta > 10^2$ (проводник) — кондуктометры (резистивные методы и СИ). Так как значение $\operatorname{tg} \delta$ зависит от частоты, то один и тот же образец вещества может быть на низких частотах проводником, на высоких диэлектриком. Поэтому метод исследования необходимо выбирать исходя из целей решаемой задачи и определяемой частоты измерения.

Для реализации соотношений (6) нужно задать напряжение на параллельном двухполюснике (см. рис. 1, а) и измерить модуль тока I и фазовый сдвиг между $\dot{I}$ и $\dot{I}_G$. Амперметры включают последовательно с элементами схемы, а потому сложно обеспечить независимость измеряемых токов от параметров амперметров. Для определения переменных в (5) необходимо задать ток через последовательный двухполюсник (см. рис. 1, б) и измерить модуль напряжения U и фазовый сдвиг между $\dot{U}$ и $\dot{U}_R$. Приборы, основанные на этих операциях, относятся к измерителям импеданса. Так как вольтметры и фазометры включают параллельно элементам схемы, а современные технические возможности позволяют создавать приборы с входным сопротивлением $R_{\text{вх}} \rightarrow \infty$ и $C_{\text{вх}} \rightarrow 0$, именно на основе соотношений (5) разработаны и серийно выпускаются измерители импеданса от простейших двухчастотных портативных MIC-4070D, E7-22 до лабораторных многочастотных измерителей LCR 829 и уникальных комплексов, применяемых в

центрах коллективного пользования. В частности, в состав автоматизированной установки BDS-40 фирмы Novocontrol входят анализатор импеданса ALPHA-AT, обеспечивающий в диапазоне частот 3 мГц — 40 МГц фазовое разрешение $0,001^\circ$, диапазон измерения $10^{-3} — 10^{15}$ Ом; $\operatorname{tg} \delta \leq 3 \cdot 10^{-5}$; радиочастотный анализатор импеданса E4991A на частотах 1 МГц — 3 ГГц имеет диапазон измерения $10^{-1} — 10^5$ Ом; $\operatorname{tg} \delta \leq 3 \cdot 10^{-3}$ [19].

Общим недостатком существующей техники измерений ϵ в мегагерцовом диапазоне частот является нарушение адекватности моделирования, как это указано в пояснении к (4). Корректнее в этом случае применять измерительные мосты, LCR-измерители, измерители добротности, функционирующие в режиме, соответствующем рис. 1, а. Однако эти приборы рассчитаны на измерение параметров проводников либо диэлектриков и не обеспечивают инвариантного измерения составляющих адмитанса диссипативных CG-двухполюсников.

Для измерений ϵ природных и сточных вод, представляющих собой растворы электролитов с повышенными активными потерями, необходим специальный измерительный преобразователь. Его динамический диапазон на частотах 1—100 МГц при $\operatorname{tg} \delta = 10^{-1} \dots 10^2$ по диэлектрическим величинам должен быть 60—70 дБ, а разрешающая способность по ϵ' с учетом изменчивости ϵ'' — не более 60 дБ.

Синтез измерительного преобразователя (ИП). При варьировании $\operatorname{tg} \delta$ в пределах $10^{-1} — 10^2$ из-за ортогональности активных и реактивных функций модули Z , Y в (5), (6) при $\operatorname{tg} \delta < 10^{-1}$ определяются, в основном, реактивной, а при $\operatorname{tg} \delta > 10$ — активной составляющими. Переменная и притом быстро снижающаяся чувствительность модулей к составляющим не обеспечивает инвариантность их измерения. Фазы по (5), (6) также не позволяют разделить составляющие. Кроме того, при использовании фазы как информативного сигнала в силу требований, предъявляемых к ИП, разрешающая способность должна быть не выше $0,01^\circ$, что связано с применением наносекундных измерителей временных интервалов. Для современной элементной базы эта задача сложна.

Преодолеть отмеченные трудности позволяет использование резонансного преобразователя, схема которого приведена на рис. 2. При отключенном измеряемом двухполюснике по схеме рис. 1, а и разомкнутом ключе S комплексная проводимость контура и ее модуль определяются выражениями

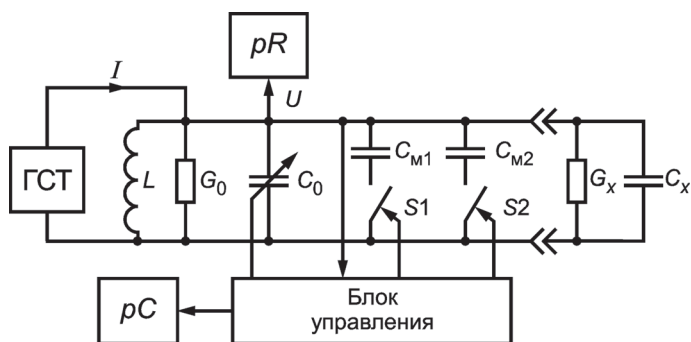


Рис. 2. Резонансный измерительный преобразователь:

ГСТ — генератор стабильного тока; pR , pC — измерительные приборы: устройства отображения сопротивления и емкости, соответственно

$$Y = G_0 + j \left[\omega C_0 - (\omega L_3)^{-1} \right]; Y = \sqrt{G_0^2 + \left[\omega C_0 - (\omega L_3)^{-1} \right]^2},$$

где G_0 включает все активные составляющие проводимости элементов контура, а эквивалентная индуктивность L_3 скорректирована с учетом потерь в катушке.

На резонансной частоте f_0 , удовлетворяющей условию

$$\omega_0 C_0 = (\omega_0 L_3)^{-1}, \quad (7)$$

проводимость контура минимальна $Y = G_0$, а напряжение на контуре, задаваемое генератором стабильного тока (ГСТ), максимально. Это позволяет измерителю pR определять сопротивление по формуле

$$R_0 = G_0^{-1} = U_0 / I, \quad (8)$$

т. е. шкала прибора по сопротивлению линейная.

При подключении исследуемого двухполюсника с параметрами C_x , G_x модуль проводимости изменится:

$$Y = \sqrt{(G_0 + G_x)^2 + \left[\omega(C_0 + C_x) - (\omega L_0)^{-1} \right]^2}.$$

Для восстановления резонанса на частоте f нужно емкость C_0 уменьшить на C_x . Поскольку в (7) проводимость не входит, по изменению емкости конденсатора C_0 можно судить о C_x , инвариантной G_x , что и объясняет преимущества резонансного метода. Для переключения на другую рабочую частоту достаточно изменить индуктивность контура L_0 .

Напряжение U_{0x} на контуре при резонансе в случае подключения исследуемого двухполюсника снизится до значения $I / (G_0 + G_x)$. При этом получим $R_x = (G_0 + G_x)^{-1} = G^{-1}$.

Диапазоны и погрешности измерений C_x и G_x неизвестных двухполюсников определяются чувствительностью полной проводимости к изменению емкости. Учитывая (7), (8), находим, что при изменении емкости контура на ΔC относительное изменение модуля полной проводимости (нагруженного проводимостью G_x контура), имеющее смысл относительной чувствительности, составит $\Delta Y / G = \sqrt{1 + (\omega \Delta C / G)^2} - 1$.

Отсюда следует:

1. При малых значениях ΔC , т. е. вблизи резонанса, $\Delta C / G \rightarrow 0$. Контур нечувствителен к изменению емкости и достоверные измерения невозможны. Кроме того, функция $\Delta C / G$ нечувствительна к знаку приращения емкости, поэтому трудно автоматизировать процесс измерения.

2. Увеличение проводимости G дополнительно снижает чувствительность контура.

3. Обеспечить приемлемую чувствительность резонансного измерительного преобразователя при измерении напряжения на контуре вольтметром с разрешающей способностью по напряжению не более 1 % можно только при $\Delta Y / G \geq 0,01$, для чего необходимо выполнить неравенство

$$\omega \Delta C / G \geq 0,141. \quad (9)$$

Это требование можно считать системным критерием реализуемости резонансного ИП параметров СG-двухполюсников при использовании в качестве информативного сигнала напряжения на параллельном контуре, питаемом генератором тока. При исследовании дисперсионных характеристик воды и ее растворов частота f определяется условиями эксперимента, проводимость — концентрацией электролита, поэтому обеспечить требование (9) можно только выбором расстройки из условия $\Delta C \geq 0,141 G / \omega$.

На рис. 3 изображено семейство характеристик $\Delta C(f)$ при варьировании проводимости G . Из рис. 3 следует, в частности, что при понижении частоты до 10 кГц и увеличении проводимости измеряемого двухполюсника до 0,1 См (соответствует проводимости концентрированных растворов солей [17]), требование (9) можно выполнить только при расстройке

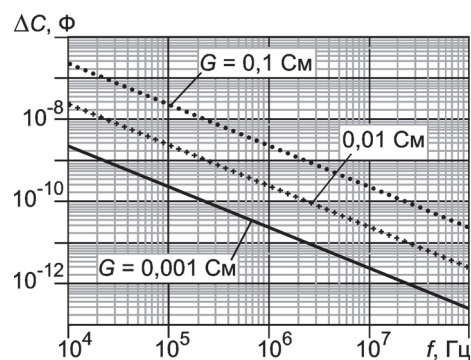


Рис. 3. Семейство параметрически инвариантных характеристик $\Delta C(f)$

$\Delta C > 0,1$ мкФ. При использовании резонансных систем применение таких больших емкостей приводит к снижению добротностей контуров и рабочих напряжений на них до уровней, сопоставимых с шумами. По этой причине серийные резонансные приборы применяют, в основном, для изучения диэлектрических свойств сверхчистой воды, а исследование дисперсионных характеристик водных растворов электролитов проводят на неинформативных для целей данной работы частотах выше 100 МГц [7—9, 11—12].

Повысить чувствительность и разрешающую способность при больших ΔC позволяет модуляция параметров контура (см. рис. 2). Для ее реализации в схему введены конденсаторы C_{m1} емкостью $2\Delta C$ и C_{m2} емкостью ΔC .

Контур настраивается в резонанс при замкнутом ключе S_2 . Прибор pR показывает измеренное значение сопротивления R_x . Резонансное значение емкости контура $C_0 = C_k + \Delta C$, где C_k — емкость отсчетного конденсатора. При разомкнутых ключах S_1 , S_2 емкость контура уменьшается на ΔC и детектор ошибки блока управления измеряет напряжение при отрицательной расстройке. Затем замыкается ключ S_1 . В контур включается емкость $2\Delta C$, чем достигается положительная расстройка. При периодическом замыкании—размыкании S_1 в блоке управления формируется импульсное напряжение ошибки, используемое для изменения C_k , и напряжение, выводимое на pC в качестве отсчета емкости C_x .

При создании приборов, предназначенных для экспрессного и непрерывного измерений диэлектрических параметров нестационарных водных систем, необходимо также иметь: высокое быстродействие; непосредственный отсчет измеряемых величин или косвенно связанных с ними; линейность шкал показывающих приборов; возможность калибровки при длительных наблюдениях. Использованное функциональное построение ИП позволяет удовлетворить этим требованиям, автоматизировать процесс измерений и обеспечить в заданном диапазоне $\lg \delta$ измерение параметров параллельных СG-двухполюсников с заданной точностью. Для экспериментального исследования был создан специализированный измерительный преобразователь АДСА-3. Его основные технические характеристики: рабочие частоты 5, 10, 20 МГц от встроенного генератора с возможностью подключения внешнего генератора 1—32 МГц; диапазон измеряемых емкостей 0—20 пФ; диапазон измеряемых

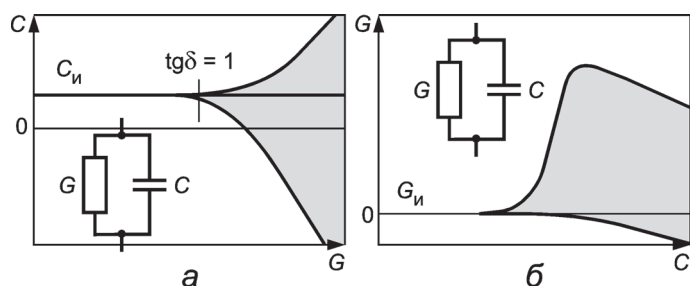


Рис. 4. Искажения наблюдаемых значений емкости (а) и проводимости (б) CG-двухполюсников

активных проводимостей 0,025—25 мСм; $\operatorname{tg} \delta = 10^{-2} \dots 10^2$; погрешность измерения емкости 4 %, активной проводимости 10 %; продолжительность единичного измерения не более 0,5 с.

Для градуировки и определения метрологических характеристик ИП использовали набор параллельных CG-двухполюсников, изготовленных с применением безиндуктивных резисторов и керамических конденсаторов с нулевым температурным коэффициентом емкости. Их сопротивления и емкости измеряли мостом Е7-8.

Наиболее распространенным источником погрешностей преобразователей параметров CG-двухполюсников является искажение основной функции преобразования при изменении влияющего параметра. При измерении емкости, зашунтированной проводимостью, и $\operatorname{tg} \delta > 1$ наблюдаемое значение емкости может значительно отличаться от истинного, причем возможно его возрастание и уменьшение вплоть до смены знака (рис. 4, а). При измерении проводимости, зашунтированной емкостью, возможно возрастание и уменьшение до смены знака, наблюдаемого значения проводимости (рис. 4, б), хотя в этом случае погрешности обычно значительно меньше и чаще всего пренебрежимо малы. Возможно, подобные артефакты и наблюдали в [5, 11, 17]. Для снижения указанных погрешностей исследовали функции влияния ИП АДСА-3. Увеличение проводимости вызывает систематический сдвиг наблюдаемых значений емкости, приводящий к возрастанию относительной погрешности

измерения емкости до 2 %. Для исключения этой составляющей погрешности получен аппроксимирующий полином

$$k_G = (-0,17 G_x^3 + 3,2 G_x^2 - 12,68 G_x) \cdot 10^{-3}.$$

Коррекция наблюдаемых значений емкости $C_9(G_x)$ по формуле $C_x = C_9(G_x) (1 - k_G)$ позволяет минимизировать эту составляющую погрешности: снизить ее на порядок, как следует из таблицы, где C_9 — показания измерителя емкости; ξ — изменение C_9 относительно номинального значения; W — коэффициент вариации; C_x — скорректированное значение емкости.

Влияние проводимости на измеренное значение емкости

Параметр	Значения параметров при G, мСм							
	0	0,50	1,00	1,67	3,85	5,56	7,14	11,1
C_9 , пФ	10	9,940	9,91	9,870	9,90	9,990	10,100	10,200
ξ , %	0	-0,6	-0,9	-1,3	-1,0	-0,1	+1,0	+2,1
W , %	0	2,02	1,95	1,20	1,74	1,57	1,68	1,46
C_x , пФ	10	9,995	10,00	9,999	10,09	9,998	9,992	9,986

Контрольные измерения переходного затухания между каналами измерения С и G проводили при помощи водного раствора NaCl (рис. 5). Преобразователь погружали в ампулу с дистиллированной водой, отсчитывали начальную емкость, затем доливали калиброванную дозу раствора и вновь проводили измерение. Добавку электролита выбирали так, чтобы воспроизводились значения сопротивлений, используемых на первых этапах проверки. При отсутствии коррекции и малых проводимостях раствора, как и в первой серии, наблюдали незначительное снижение емкости, сопоставимое с погрешностью прибора. При $G > 4$ мСм ϵ раствора систематически возрастала на 7 % номинального значения при $W < 2$ %. Коррекция результатов снижала крутизну характеристики, но не устраняла роста ϵ со скоростью 0,7 на 1 мСм⁻¹.

Полученные результаты позволяют считать, что выбранный способ и разработанный резонансный ИП составляющих параллельного CG-двухполюсника обеспечивают достоверную информацию о диэлектрических характеристиках водных растворов электролитов. Приведенные результаты экспериментальных исследований подтверждают возможность непрерывного контроля и корректного разделения активной и реактивной составляющих ϵ на частотах 1—32 МГц при использовании ИП АДСА-3. Это позволяет контролировать состав и структуру ионно-молекулярных комплексов природных и сточных вод.

Литература

1. Walker D. Accuracy and precision in sampling water // ISO Focus. 2006. № 6. С. 21—24.

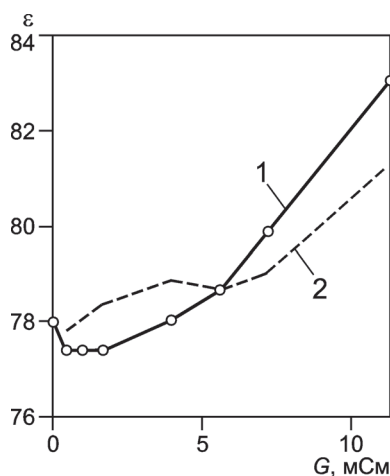


Рис. 5. Зависимости диэлектрической проницаемости раствора NaCl от его проводимости до (1) и после (2) коррекции

2. **Данилов-Данильян В. И., Розенталь О. М.** Качество технического регулирования природопользования // Стандарты и качество. 2009. № 5. С. 42—46.
3. **Потапов А. А.** Молекулярная диэлькометрия. М.: Наука, 1994.
4. **Гусев Ю. А.** Основы диэлектрической спектроскопии. Казань: КГУ, 2008.
5. **Рашкович Л. Н., Смирнов В. А., Петрова Е. В.** Некоторые диэлектрические свойства кристаллов моноклинного лизоцима // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. Вып. 4. С. 608—613.
6. **Лилеев А. С.** Диэлектрическая релаксация и молекулярно-кинетическое состояние воды в растворах: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. докт. хим. наук. М., 2004.
7. **Lileev A. S., Filimonova Z. A., Lyashchenko A. K.** Dielectric permittivity and relaxation in aqueous solutions of sulfates and nitrates of alkali metals in temperature range 288—313K // J. Mol. Liquids. 2003. V. 103—104. P. 299—308.
8. **Логинова Д. В., Лилеев А. С., Лященко А. К.** СВЧ-диэлектрические свойства водных растворов фторидов калия и цезия // Журнал физ. химии. 2006. Т. 80. № 10. С. 1830—1838.
9. **Bobowski J. S., Johnson T.** Permittivity measurements of biological samples by an open-ended coaxial line // Progress Electromag. Res. B. 2012. V. 40. P. 159—183.
10. **Диэлектрические** свойства воды и льда. [Электрон. ресурс]. <http://www.meteolab.ru/projects/dielectric/> (дата обращения 10.08.2013 г.).
11. **Анциферов Е. А.** Аномальное увеличение диэлектрической проницаемости растворов хлоридов щелочных металлов // Депонированные научные работы. ВИНТИ 2005. № 7. Деп. № 700-В 2005.
12. **Лященко А. К., Лилеев А. С., Каратаева И. М.** Статическая диэлектрическая константа и термодинамическая активность воды и концентрированных растворов электролитов [Электрон. ресурс]. http://www.igic.ras.ru/structure/napr/lab_h20.php (дата обращения 10.08.2013 г.).
13. **Семихина Л. П.** Диэлектрические и магнитные свойства воды в водных растворах и биообъектах в слабых электромагнитных полях. Тюмень: ТюмГУ, 2005.
14. **Робинсон Р., Стокс Р.** Растворы электролитов / Пер. с англ. М.: Мир, 1963. С. 269—281.
15. **Измайлов Н. А.** Электрохимия растворов. М.: Химия, 1966.
16. **Маленков Г. Г., Наберухин Ю. И., Волошин В. П.** Согласованное движение молекул в водных средах. Извлечение корреляции из шума // Российский химический журнал. 2009. Т. LIII. № 6. С. 25—32.
17. **Вичкань А. В., Мельяновский П. А.** Высокочастотная комплексная диэлектрическая проницаемость водных растворов солей // Microwave & Telecom. Technol.: Proc. 12th Int. Crimean Conf. (CriMiCo'2002). P. 542—543.
18. **Подкин Ю. Г.** Теоретические основы диэлькометрического контроля неравновесных дисперсных систем. М.: Научтехлитиздат, 2003.
19. **С.-Петербургский** гос. ун-т. [Официальный сайт]: <http://www.dfm.spbu.ru/dielectric-spectrometer.html> (дата обращения 10.08.2013 г.).

Дата принятия 08.10.2013 г.