

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 541.67; 546.212

© Л. П. Семихина

ИНДУКТИВНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ

Разработан индуктивный метод исследования диэлектрических свойств жидкостей. Этим методом в растворах электролитов выявляется предсказанная Дебаем сильная низкочастотная дисперсия диэлектрической проницаемости.

ВВЕДЕНИЕ

Представления о диэлектрической проницаемости ϵ веществ на частотах менее 100 МГц базируются на экспериментальных данных, полученных емкостным методом (С-методом), в котором исследуемый объект помещается в измерительный конденсатор (С-ячейку). Найденные С-методом значения ϵ_c жидкостей в указанном диапазоне частот постоянны и равны статической диэлектрической проницаемости. Попытки выявления низкочастотной дисперсии ϵ_c жидкостей не выдерживают критики [1, 2]. Однако отсутствие дисперсии ϵ_c в воде, спиртах и их растворах является одним из парадоксов диэлькометрии, т. к. противоречит существованию в этих жидкостях кластеров и сольватированных ассоциатов, выявляемых другими методами [3].

Указанное противоречие снимается при исследовании диэлектрических свойств ассоциированных жидкостей индуктивным диэлектрическим методом (L-методом), в котором жидкость вместо конденсатора помещается в катушки индуктивности (L-ячейки) [4, 5]. Суть метода демонстрирует рис. 1 (кривые 1, 2), согласно которому ввод диэлектрического сосуда с жидкостью внутрь L-ячейки, подключенной к колебательному контуру куметра, уменьшает добротность Q и емкость C контура при резонансе. Несмотря на то что это явление давно известно и используется в электрохимии для бесконтактной кондуктометрии (смотри обзоры [6–10]), его природа осталась неясной.

РАЗРАБОТКА ТЕОРИИ МЕТОДА

С целью выяснения причины представленного на рис. 1 явления и его особого значения для диэлькометрии рассмотрим колебательный контур, в котором измерительная соленоидальная L-ячейка с индуктивностью L и активным сопротивлением R последовательно соединена с калиброванным конденсатором переменной емкости C , с

помощью которого контур настраивается на резонанс. Условием резонанса такого контура с добротностью $Q = \omega L / R$ является:

$$\omega^2 = \frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L^2} = \frac{1}{LC(1 + 1/4Q^2)}. \quad (1)$$

Из (1) получаем, что при $Q > 20$ величина сдвига резонансной емкости за счет снижения добротности контура при введении жидкости в L-ячейку близка к точности ее определения. Тогда, пренебрегая в (1) при $Q > 20$ вкладом от величины Q , но, учитывая, что L-ячейка имеет межвитковую собственную емкость C_0 , условие резонанса контура получаем в виде

$$\omega^2 = 1 / L(C + C_0). \quad (2)$$

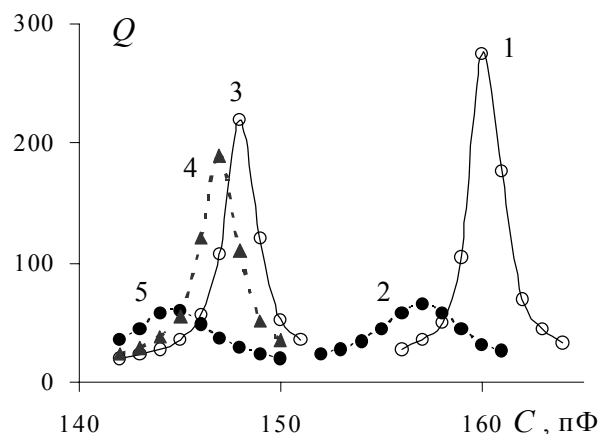


Рис. 1. Резонансные кривые колебательного контура куметра TESLA BM-311 на частоте 2 МГц с ячейкой L_1 (1 — без воды, 2 — с водой); совместном подключении ячеек L_1 и L_2 (3 — обе ячейки без воды, 4 — вода в L_2 , 5 — вода в L_1). Во все ячейки вводится одна и та же порция воды в стеклянной пробирке

Из (2) следует, что сдвиг резонансной емкости после внесения жидкости в L-ячейку может происходить либо из-за увеличения C_0 (емкостной принцип работы ячейки), либо L (индуктивный принцип работы ячейки).

Эксперимент

Для выяснения принципа работы L-ячейки, сопоставим чувствительность двух L-ячеек к вводу одной и той же порции воды. В качестве первой ячейки (ячейка L_1) рассмотрим соленоидальную катушку, в качестве второй (ячейка L_2) — соленоидальную катушку идентичного размера и тем же числом витков, но с коллинеарной обмоткой. При коллинеарной обмотке индуктивность ячейки многократно снижается, а собственная емкость наоборот увеличивается. Последовательно соединенные обе ячейки подключим к куметру и по очереди внесем в них пробирку с водой. Как видно на рис. 1 (кривые 3–5), изменения добротности и резонансной емкости при вводе воды оказываются существенно больше у ячейки L_1 . Этот факт свидетельствует, что внесение воды в исследуемые L-ячейки меняет ее параметры преимущественно по индуктивному механизму. В случае емкостного механизма более заметные изменения параметров должны были бы наблюдаться у ячейки L_2 .

Анализ эксперимента

То, что принцип работы L-ячеек обусловлен индуктивным механизмом, полагается и в [6–10]. Причем изменение индуктивного ωL и активного ΔR сопротивления L-ячейки объясняется возникновением в жидкости вихревых токов. Для выяснения действительной причины влияния жидкости на индуктивность L-ячейки рассмотрим найденные из уравнений Максвелла выражения для амплитудного значения магнитной индукции и магнитного потока внутри бесконечно длинной цилиндрической L-ячейки, заполненной жидкостью с диэлектрической проницаемостью ϵ , магнитной проницаемостью $\mu \approx 1$ и удельной электропроводностью χ :

$$B = B_0 J_0(ar) / J_0(ar_0);$$

$$\Phi = 2\Phi_0 J_1(ar_0) / ar_0 J_0(ar_0),$$

где B_0 — напряженность переменного магнитного поля внутри L-ячейки без жидкости; ω — его частота; $a^2 = \mu\omega(\epsilon\omega - i\chi)$; $J_0(ar)$ и $J_1(ar)$ — функции Бесселя; r_0 — радиус пробы жидкости; $\Phi_0 = B_0 \pi r_0^2$. После разложения функций Бесселя

в ряд и избавления от комплексных величин оказывается, что изменение магнитного потока внутри ячейки после помещения в нее жидкости преимущественно определяется лишь двумя слагаемыми:

$$\Delta\Phi = \Phi_0 \left(\frac{1}{8} r_0^2 \mu \epsilon \omega^2 - \frac{5}{384} r_0^4 \mu^2 \omega^2 \chi^2 \right) = \Delta\Phi_1 - \Delta\Phi_2. \quad (3)$$

Первое слагаемое в (3) связано с возникновением в жидкости токов смещения, зависящих от ее диэлектрической проницаемости ϵ , второе — вихревых токов, пропорциональных χ^2 . Т.о. использование L-ячейки для кондуктометрии правомерно тогда, когда $\Delta\Phi_2 \gg \Delta\Phi_1$, а для диэлькометрии — при $\Delta\Phi_1 \gg \Delta\Phi_2$. Для чистой воды отношение $\Delta\Phi_1 / \Delta\Phi_2 \sim 10^9$. Поэтому для жидкостей и их растворов с $\chi < \chi_{\max}$ более правомерно диэлькометрическое применение L-ячеек. Величину $\chi_{\max}$ предлагается оценивать из условия

$$\Delta\Phi_2 / \Delta\Phi_1 = 5 r_0^2 \mu \chi^2 / 48 \epsilon < 0.05. \quad (4)$$

Для водных растворов с $r_0 \approx 1.5$ см $\chi_{\max} \approx 10$ мСм/см (соответствует примерно 1% раствору NaCl). Полагая, что для жидкостей с $\chi < \chi_{\max}$ относительное изменение индуктивности L-ячейки после ввода жидкости равно относительному изменению магнитного потока за счет токов смещения, находим величину ΔC :

$$\Delta C = \epsilon S_0 l E_{\max}^2 / 2(UQ_1)^2 = \epsilon / \alpha, \quad (5)$$

где $\alpha = 2(UQ_1)^2 / l E_{\max}^2 S_0$ — есть постоянная измерительной ячейки; $E_{\max} = \omega B_0 r / 2$ — максимальная напряженность электрического поля внутри L-ячейки радиусом r ; U — напряжение, подаваемое на вход контура и не меняющееся во время измерений; l — длина обмотки ячейки; $S_0 = \pi r_0^2$ — площадь сечения пробы жидкости в L-ячейке [4, 5].

Соотношение (5) подтверждается линейной зависимостью величины ΔC от диэлектрической проницаемости ϵ жидкости (рис. 2), а также независимостью значений ΔC немагнитных жидкостей с $\chi < \chi_{\max}$ от индуктивности L-ячеек одинакового размера.

МЕТОДИКА ИНДУКТИВНОГО (L-) МЕТОДА

Определив по уравнению линии тренда калибровочной зависимости ΔC сосуда с жидкостью от ϵ жидкости постоянную α ячейки, а также величину

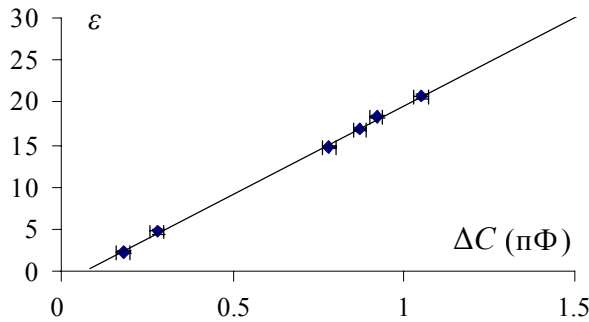


Рис. 2. Пример калибровочной зависимости ε (ΔC) для L-ячейки, полученной на примерекси-лола, хлороформа, изоамилового спирта, циклогексанола, изопропанола и ацетона

ΔC^* от ввода пустого сосуда, можно находить значения ε_L жидкостей (индекс "L" указывает на метод определения ε):

$$\varepsilon_L = \alpha (\Delta C - \Delta C^*). \quad (6)$$

Величина тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) объектов L-методом определяется по изменению активного ΔR и индуктивного $\omega\Delta L$ сопротивления L-ячейки после их ввода: $\text{tg}\delta = \Delta R / \omega\Delta L$. Значения ΔR и $\omega\Delta L$ находятся из соотношений:

$$L_0 = 1/\omega^2 (C_1 + C_0), \quad (7)$$

$$L_0 + \Delta L = 1/\omega^2 (C_2 + C_0), \quad (8)$$

$$Q_1 = \omega L_0 / R_0 = Q_{f1} (1 + C_0 / C_1), \quad (9)$$

$$Q_2 = \omega (L_0 + \Delta L) / (R_0 + \Delta R) = Q_{f2} (1 + C_0 / C_2), \quad (10)$$

где R_0 и ωL_0 — активное и индуктивное сопротивление ячейки без жидкости, C_1 , C_2 , Q_1 , Q_2 — значения емкости калиброванного конденсатора и добротности колебательного контура куметра при резонансе до (C_1 , Q_1) и после (C_2 , Q_2) введения вещества в L-ячейку. Значения Q_1 , Q_2 соотношениями (9, 10) связаны с так называемыми множителями вольтажа Q_{f1} , Q_{f2} , отсчитываемыми при резонансе по шкале вольтметра, измеряющего напряжение на калиброванном конденсаторе. Из (7–10) находим, что

$$\text{tg}\delta = \frac{C_1 Q_{f1} (1 + C_0 / C_1)^2 - C_2 Q_{f2} (1 + C_0 / C_2)^2}{(C_1 - C_2) Q_{f1} Q_{f2} (1 + C_0 / C_1) (1 + C_0 / C_2)}. \quad (11)$$

При $C_0 = 0$ значения $Q_{f1,2} = Q_{1,2}$, и выражение (11) упрощается:

$$\text{tg}\delta = (Q_1 C_1 - Q_2 C_2) / Q_1 Q_2 (C_1 - C_2). \quad (12)$$

При расчете по (11) и (12) значений $\text{tg}\delta$ различных жидких растворов даже для ячеек с максимальной $C_0 = 10$ пФ обнаружено совпадение полученных данных с точностью выше ошибки эксперимента. Этот факт подтверждает пренебрежимо малую роль емкостного механизма в принципе действия L-ячеек и обосновывает применимость для расчета $\text{tg}\delta$ соотношения (12), использованного ранее в [11, 12].

Поскольку с каждой измерительной ячейкой условие резонанса (2) фиксируется лишь в узком диапазоне частот, то для измерения частотных зависимостей $\text{tg}\delta$ и ε_L объектов необходим комплект измерительных L-ячеек одинакового геометрического размера. Во избежание артефактов при таких исследованиях L-ячейки должны изготавливаться с перекрывающимися частотными диапазонами, причем различие найденных на двух ячейках значений $\text{tg}\delta$ и ΔC немагнитных объектов с $\chi < \chi_{\max}$ не должно превышать $\sim 3\%$ экспериментальную погрешность. Оказалось, что для этого необходимо, чтобы напряженность $E_{\max}$ внутри ячеек удовлетворяла условию

$$5 \text{ мкВ/см} < E_{\max} < 200 \text{ мкВ/см}. \quad (13)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Достоинства и возможности индуктивного метода для исследования полярных жидкостей продемонстрируем на примере растворов CH_3COONa в изопропанол. Найденное по разработанной методике значение ε_L абсолютизированного 99.95 % образца изопропанола, полученного по методике [13], в диапазоне частот 200 кГц–5 МГц с 3 % экспериментальной погрешностью совпало с табличным значением статической диэлектрической проницаемости ε_C изопропанола (рис. 3). Слабая (менее 30 %) дисперсия ε_L изопропанола на частотах менее 200 кГц не сопровождается появлением максимума $\text{tg}\delta$, и, возможно, обусловлена малой примесью воды.

Резкое увеличение дисперсии ε_L и появление низкочастотного максимума $\text{tg}\delta$ в изопропанол обнаружены после растворения в нем солей, например предварительно осушенного CH_3COONa . Предельно возможное повышение $\varepsilon_L = \varepsilon_{\max}$ на частотах 15–20 кГц в растворе CH_3COONa наблюдалось при концентрации $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. При этом значение $\varepsilon_L = \varepsilon_{\min}$ растворов на частотах, выше 1 МГц, оставалось близко к ε_L чистого спирта.

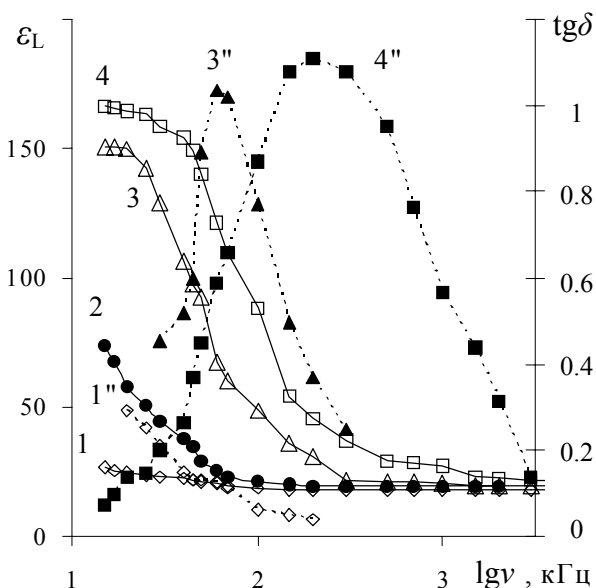


Рис. 3. Частотные зависимости ε_L (1–4) и $\text{tg}\delta$ (1'', 3'', 4'') для растворов CH_3COONa в изопропанол с концентрацией: 1, 1'' — 0 %; 2 — 10^{-4} моль/л; 3, 3'' — 10^{-3} моль/л; 4, 4'' — $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Представленные на рис. 3 данные впервые экспериментально подтверждают теорию Дебая [14]. В [14] было теоретически предсказано, что на частоте $\nu_i = 1/2\pi\tau_i$, где τ_i — время восстановления атмосферы иона после его перемещения, в растворах электролитов должна наблюдаться низкочастотная дисперсия диэлектрической проницаемости. Полученное Дебаем выражение для τ_i можно представить в виде $\tau_i = \varepsilon_0 \varepsilon / \chi$, где χ — удельная электропроводность раствора, ε — диэлектрическая проницаемость растворителя, ε_0 — электрическая постоянная. Тогда

$$\nu_i = 1/2\pi\tau_i = \chi / 2\pi\varepsilon_0\varepsilon. \quad (14)$$

Как видно на рис. 4, отличие $\nu_{\max}$ от ν_i для исследованных спиртовых растворов становится особенно мало, если полагать, что в соотношении (14) ε равно $\varepsilon_{\max}$ данного раствора, а не ε_c . Достаточно хорошее совпадение $\nu_{\max}$ и ν_i при $\varepsilon = \varepsilon_{\max}$ фактически подтверждает и правильность найденных значений $\varepsilon_{\max}$.

Однако при хорошем совпадении $\nu_{\max}$ и ν_i величина экспериментально найденной низкочастотной дисперсии $\Delta\varepsilon_L = \varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min}$ оказывается на два порядка больше, чем предсказывается теорией

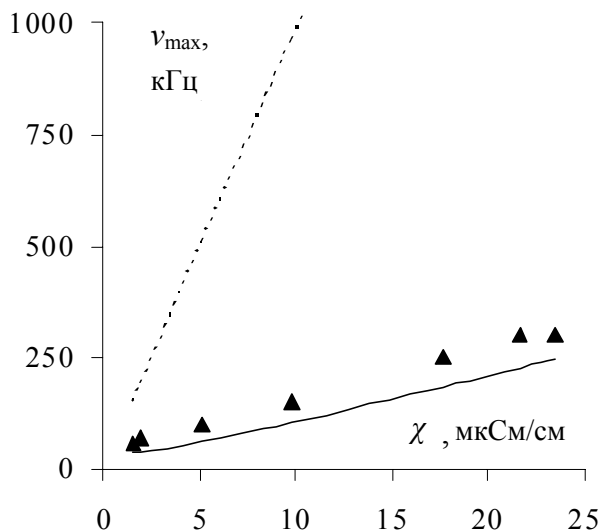


Рис. 4. Зависимость частоты $\nu_{\max}$ от χ растворов CH_3COONa в изопропанол: $\blacktriangle$ — эксперимент, линии — расчет по (14) при $\varepsilon = \varepsilon_c$ (пунктир) и $\varepsilon = \varepsilon_{\max}$ (сплошная линия)

Дебая ($\Delta\varepsilon_D$). Полагается, что существенное различие $\Delta\varepsilon_D$ и $\Delta\varepsilon_L$ обусловлено тем, что величина $\Delta\varepsilon_D$ Дебаем рассчитывалась для ионных облаков, состоящих из ионов противоположного знака. Для рассмотренных в данной работе растворов малой концентрации ближайшее окружение иона состоит из полярных молекул растворителя, ориентированных электростатическим полем этого иона. Релаксация такой ионной атмосферы должна сопровождаться более сильной дисперсией ε .

СРАВНЕНИЕ С- И L-СПОСОБОВ

Для выяснения причины отсутствия низкочастотной дисперсии ε в спиртовых растворах при исследовании их более известным методом рассмотрим известное соотношение для величины $\text{tg}\delta$ проводящей жидкости: $\text{tg}\delta = \text{tg}\delta_0 + 2\chi / \nu\varepsilon$. Первое слагаемое в этом соотношении обусловлено ориентационными потерями, второе — токами проводимости. На частотах, менее 1 МГц, в С-способе, как известно, преобладает вклад от второго слагаемого. В результате понижение частоты измерения ν сопровождается увеличением $\text{tg}\delta$ и снижением добротности контура с находящимся в измерительном конденсаторе раствором. Для исследуемых спиртовых растворов нижним пределом применимости С-способа является частота ~ 1 МГц, на которой, как видно на рис. 3, различия

между значениями ϵ спирта и его растворов почти исчезают. В результате С-способом низкочастотная дисперсия ϵ не фиксируется.

Не исключено, что возникающие внутри жидкости токи проводимости при измерении ее диэлектрических свойств С-методом не только затрудняют регистрацию низкочастотной дисперсии, но и настолько искажают сольватные оболочки ионов, что приводят к исчезновению дисперсии ϵ , связанной с их релаксацией. В то же время значения ϵ_L находятся в столь слабых электрических полях (см. условие (13)), что сила, с которой поле действует на заряд, оказывается меньше силы вязкого трения. В результате токи проводимости в жидкости не возбуждаются, сольватные оболочки ионов не искажаются, появляется возможность их исследования. Таким образом, достоинством индуктивного метода является то, что он фактически является методом неразрушающего контроля состояния растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демиденко Н.М. // ЖФХ. 1999. Т. 73, № 6. С. 1107–1111.
2. Любимов Ю.А. // ЖФХ. 2001. Т. 75, № 7. С. 1340–1342.
3. Потапов А.А. Ориентационная поляризация. Новосибирск: Наука, 2000. 335 с.
4. Семихина Л.П. Патент РФ № 2234102 // БИПМ. № 6. 2004.

5. Семихина Л.П. // Вестник ТюмГУ. 2002. № 3. С. 94–100.
6. Лопатин Б.А. Кондуктометрия. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1964. 280 с.
7. Лопатин Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М.: Высшая школа, 1975. 295 с.
8. Лопатин Б.А. Высокочастотное титрование с многозвенными ячейками. М.: Наука, 1980. 207 с.
9. Заринский В.А. Высокочастотный химический анализ. М.: Наука, 1970. 200 с.
10. Андреев В.С. Кондуктометрические методы и приборы в биологии и медицине. М.: Медицина, 1973. 336 с.
11. Семихина Л.П., Любимов Ю.А. // Вестник МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. 1988. № 3. С. 59–64.
12. Киселев В.Ф., Салецкий А.М., Семихина Л.П. // Вестник МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. 1990. Т. 31. № 2. С. 53–58.
13. Юрьев Ю.К. Практические работы по органической химии. М.: МГУ, 1961. С. 52–56.
14. Дебай П. Избранные труды. Л.: Наука, 1987. С. 264–283.

Тюменский государственный университет

Материал поступил в редакцию 30.03.2005.

AN INDUCTIVE METHOD FOR DETERMINATION OF DIELECTRIC PROPERTIES OF LIQUIDS

L. P. Semikhina

Tyumen State University

An inductive method for investigating dielectric properties of liquids was developed. This method has revealed strong low-frequency permittivity dispersion in electrolytic solutions predicted by Debye.