

УДК 543.31

© И. Р. Галль, Н. А. Есикова, Л. Н. Галль, 2022

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА НИЗКОЧАСТОТНОЙ ИНДУКТИВНОЙ ДИЭЛЬКОМЕТРИИ (L-ДИЭЛЬКОМЕТРИИ) ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Методом низкочастотной индукционной диэлькометрии высокого разрешения проведено сравнение степени чистоты воды, полученной методами: паровой дистилляции и бидистилляции, обратного осмоса отдельно и совместно с деионизацией на смолах, с исходной водопроводной водой Санкт-Петербурга. Показано, что все использованные устройства для очистки воды достаточно качественно очищают воду, но только бидистилляция и деионизация позволяют получать воду, не имеющую ионных примесей на уровне 10^{-7} М.

Кл. сл.: вода, очистка воды, диэлькометрия

ВВЕДЕНИЕ

Общее о воде

Вода — уникальное вещество, занимающее исключительное положение в природе благодаря своеобразию своих физических и химических свойств. Вода не только является незаменимой составляющей всего живого на Земле, но она — вещество, постоянно используемое всеми живыми организмами в процессе их существования. Особую роль вода играет в жизни человека, поскольку по мере развития цивилизации человечество все больше использует воду не только для удовлетворения своих биологических потребностей, но и в бытовых, технологических и промышленных целях. В связи с этим изучение свойств воды, изобилующих различными аномалиями, составляет большие разделы как в химических, так и в физических науках.

В настоящее время воду широко используют как сырье в промышленности, а также как ингредиент и растворитель в широком диапазоне промышленных технологий. Крайне высокие требования предъявляются к чистоте воды при ее использовании в технологиях микроэлектроники, где от чистоты воды во многом зависит процент выхода качественной продукции, и в биотехнологиях, и фармакологии, где вода входит как компонент в состав лекарственных препаратов или является растворителем в препаратах для инъекций.

Вода и методы ее очистки

Во всех случаях использования человеком воды ее источником является природная вода, качество

которой может очень сильно различаться, поскольку вода может поступать из таких разных источников, как подземные или же поверхностные воды озера или реки. Молекула воды H_2O — полярная молекула, обладающая большим дипольным моментом. В связи с этим она является универсальным растворителем для абсолютного большинства химических веществ, являющихся либо гидрофильными, либо гетерофункциональными, а потому природная вода в естественных условиях всегда представляет собой растворы, содержащие различные неорганические и органические соединения, ионы элементов, микроорганизмы и всевозможные механические примеси.

Все технологии очистки воды имеют целью удаление из воды, по возможности, всех или абсолютного большинства ее примесей, присутствующих в воде в коллоидном, растворенном или взвешенном виде. Соответственно, процесс очистки воды включает механическое удаление крупных взвесей фильтрами грубой очистки, а более мелких взвесей — тонкой фильтрацией и химическими коагулянтами. После проверки качества очистки воды и проведения некоторых химических манипуляций (например, смягчения воды) для приведения ее в соответствие с санитарными нормами и правилами СанПиН 2.1.4.1074-01 "Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества" вода считается "водой питьевой". Эта питьевая вода может содержать в качестве примесей в небольшом количестве ионы натрия, магния, кальция, хлора, нитратов, бикарбонатов, сульфатов и некоторых ионов тяжелых металлов.

Для использования в биологических экспериментах, биотехнологиях или в фармацевтических целях питьевую воду подвергают дальнейшей очистке (сверхочистке). В большинстве случаев для этого используют процессы дистилляции, ионного обмена и обратного осмоса. Для ряда целей (для инъекций, для клеточных технологий) требуется ультраочищенная вода, соответствующая более жестким требованиям.

Основными методами сверхочистки воды в настоящее время являются: дистилляция, деионизация и обратный осмос. Дистилляция — процесс испарения воды с последующей конденсацией полученного пара.

Метод дистилляции является достаточно дорогостоящим, однако позволяет удалять почти все органические и неорганические примеси и получать воду очень высокого качества. Кроме того, дистилляция является наиболее эффективным методом предотвращения загрязнения воды микроорганизмами и эндотоксинами. Дистиллируемую жидкость (обычно — загружаемую водопроводную воду) нагревают в испарителе до кипения, а полученный пар отделяется от исходной жидкости в пароотделителе. Затем в компрессоре температура паров достигает 107 °С и далее перегретый пар конденсируется на внешней поверхности труб испарителя из химически стойкого стекла, внутри которых циркулирует исходная дистиллируемая вода. В этой процедуре из воды удаляются практически все растворенные газы, кроме O_2 и CH_4 . Для улучшения очистки также используют двухкаскадные дистилляторы. Получаемая при этом чистая вода называется бидистиллят.

Мембранная фильтрация — удаление частиц большего размера, чем величина пор передней поверхности полимерной мембраны. В микрофильтрации используют мембраны с порами диаметром 0.1–1 мкм, которые задерживают частицы пыли, активированного угля, ионитов и большую часть микроорганизмов. Ультрафильтрация — отделение уже и макромолекулярных компонентов от раствора, причем нижний предел отделяемых растворенных веществ соответствует молекулярным массам в несколько тысяч дальтон. Для ультрафильтрации используются мембраны с размерами пор 0.01–0.1 мкм. При этом из раствора полностью удаляются все бактерии, эндотоксины и коллоидные примеси.

Деионизация — ионообменный процесс, основанный на способности некоторых видов синтетических смол к селективной адсорбции катионов или анионов. Для деионизации воды используют смолы двух типов: катионитные $R-H$ (R — органический радикал) и анионитные $R-OH$. Ионы металлов связываются на катионите. Отрицательные ионы кислотных остатков осаждаются

на анионите. Образовавшиеся ионы H^+ и OH^- объединяются в молекулу воды. При деионизации воды обычно производят ее предварительную очистку, например, с использованием процесса обратного осмоса.

Обратный осмос — это процесс, в котором водный раствор под давлением проходит через мембрану из области с большей концентрацией в область менее концентрированного раствора, т.е. в обратном для осмоса направлении. При этом мембрана пропускает растворитель, но не пропускает некоторые растворенные в нем вещества.

Исследование свойств воды. Самоорганизация молекул воды

Исследование свойств воды, проводимое как теоретическими методами, так и экспериментально, уже давно однозначно показало, что вода не является чисто гомогенной жидкостью, как считали и в химии, и в физике многие десятилетия, опираясь на теорию Бернала — Фаулера о структуре воды как о "сетке водородных связей" [1, 2]. В теоретическое рассмотрение структуры воды прочно вошел термин "самоорганизация", причем типы возможной самоорганизации молекул воды в кристаллические структуры в настоящее время достоверно представлены в теоретических работах школы Н.А. Бульenkova [3, 4]. Но поскольку для реальной воды, сколь бы хорошо она ни была очищена, наиболее вероятным всегда считается структурирование воды на остаточных примесях [5], постоянно проводятся также теоретические исследования, относящиеся к структурированию воды ионами и органическими молекулами. Характер такого структурирования принципиально различен: ионы электростатически уплотняют объемную структуру сетки водородных связей, создавая достаточно протяженные области ее изменения, а биоактивные молекулы выстраивают на своих гидрофильных центрах цепи из фрактальных энергонапряженных кристаллов из молекул воды при низких концентрациях растворенных веществ, иерархически наращиваемых в объемные многомолекулярные ассоциаты.

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Экспериментальные измерения структур, образуемых водой на ее примесях в области низких концентраций растворенных веществ, до настоящего времени считались нереализуемыми. В настоящее время практически единственным методом, позволяющим наблюдать присутствие в растворах примесей низких и сверхнизких концентраций, является метод низкочастотной индуктивной диэлькометрии (L-диэлькометрии).

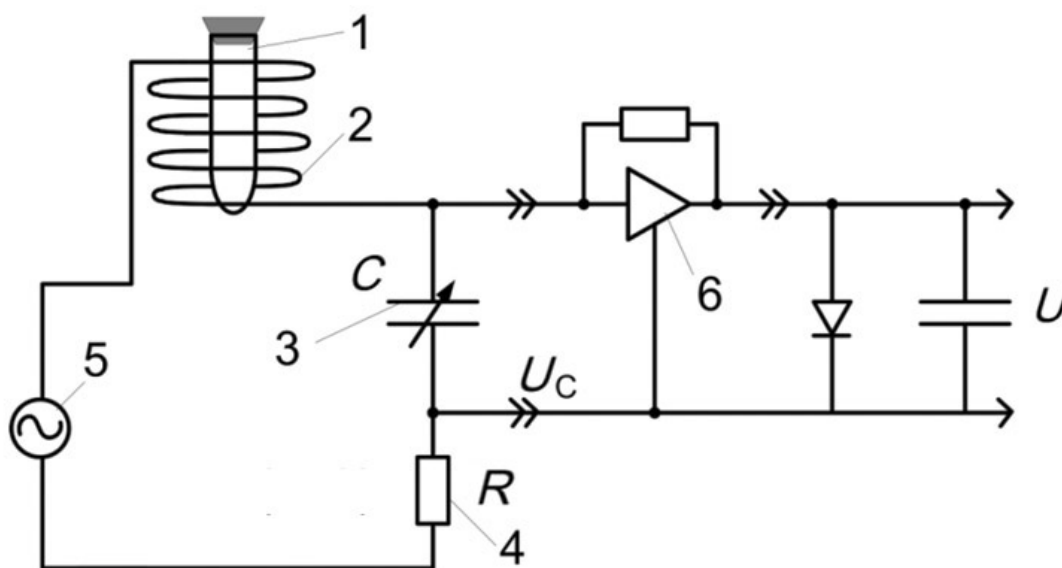


Рис. 1. Измерительная L-ячейка в высокочастотном колебательном контуре.
 1 — пробирка с исследуемым раствором; 2 — катушка индуктивности (L); 3 — образцовый конденсатор переменной емкости (C); 4 — суммарное активное сопротивление элементов контура (R); 5 — генератор, задающий напряжение $\tilde{U} = U_0 \cos 2\pi f t$ в широком диапазоне частот f ; 6 — детектирующий усилитель

Метод основан на помещении пробирки с исследуемым раствором внутрь катушки с индуктивностью L , являющейся элементом колебательного контура, и измерении параметров резонанса этого контура до внесения раствора и с раствором (рис. 1).

Авторами метода [6, 7] было показано, что в этом случае на основе измерений изменения добротности контура Q и величины настроечной емкости C , происходящих в результате внесения в контур пробирки с водосодержащей пробой, легко вычисляется $\operatorname{tg} \delta$ — тангенс диэлектрических потерь для пробы или раствора, находящегося в пробирке:

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

где добротности $Q_{1,2}$ и величины настроечных емкостей $C_{1,2}$ являются непосредственно измеряемыми величинами, а индексы 1 и 2 относятся: первый — к резонансу в колебательном контуре без пробы, а второй — к резонансу на той же частоте в контуре с пробой. Тангенс диэлектрических потерь при этом увеличивается для тех частот, на которых имеет место структура из молекул воды с энергией связей, измененной по сравнению с гомогенной структурой воды.

Диэлькометр, используемый в измерениях, собран на основе высокоточного Q -метра Тесла ВМ-560 (Чехословакия) и катушек с низкой собственной емкостью [8, 9], обеспечивающих диапазон измерений по частоте от 75 кГц до 100 МГц. Для воды и водных растворов достаточно показательными являются измерения в начальном низкочастотном диапазоне 75–1000 кГц. В этих измерениях для солей металлов и для биополимеров было найдено, что, во-первых, зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от частоты для водных растворов таких веществ имеет спектральный характер, во-вторых, положение пиков на шкале частот зависит от природы ионов и, в-третьих, это положение достоверно воспроизводится во всем диапазоне их измерений. Для катионов и анионов солей металлов спектральный характер изменения $\operatorname{tg} \delta$ имеет место в интервале концентраций 10^{-3} – 10^{-6} М, а для биомолекул — в интервале концентраций вплоть до 10^{-16} М. Для водных высокоразбавленных растворов солей электролитов в диапазоне частот 75–800 кГц удалось идентифицировать ряд пиков для ионов Na^+ , K^+ и Cl^- , а также надежно подтвердить линейное уменьшение интенсивностей этих пиков с уменьшением концентрации растворенных солей [9]. Что же касается растворов биоактивных молекул, то те же диэлькометрические измерения показывают, что структурирование воды некоторыми

из таких молекул, видимо, сохраняется даже при их сверхнизких концентрациях [8].

Все полученные результаты с несомненностью позволяют использовать L-диэлькометрию для контроля примесей в очищенной воде, в том числе для сравнения результатов получения сверхчистой воды с применением различных методов очистки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

В качестве первичного источника воды использовалась водопроводная вода, очищенная по регламентам очистки Водоканала Санкт-Петербурга. Эта вода не содержит взвесей и отвечает требованиям качества воды, определяемым СанПиН 2.1.4.1074-01 (Гигиенические требования к качеству питьевой воды) по следующим показателям:

1. Водородный показатель, pH —	6–9
2. Мутность, мг/дм ³ —	2.6
3. Цветность, градусы —	20
4. Жесткость, мг-экв/л —	7
5. Окисляемость перманганатная, мг/дм ³ —	5
6. Железо общее, мг/дм ³ —	0.3
7. Запах, баллы —	2

Водопроводная вода далее подвергалась очистке с применением следующих устройств и на основании инструкций по их эксплуатации: дистиллятор стеклянный ДС и бидистиллятор стеклянный БС, дистиллятор мембранный ДМ-2Б с применением деионизатора на смолах и без него.

На рис. 2 показана частотная зависимость тангенса диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ в диапазоне 50–160 кГц для бидистиллята в стеклянной пробирке, полученного для исходной воды. Для этой воды с проводимостью 1.5 мкСм/л, которую можно рас-

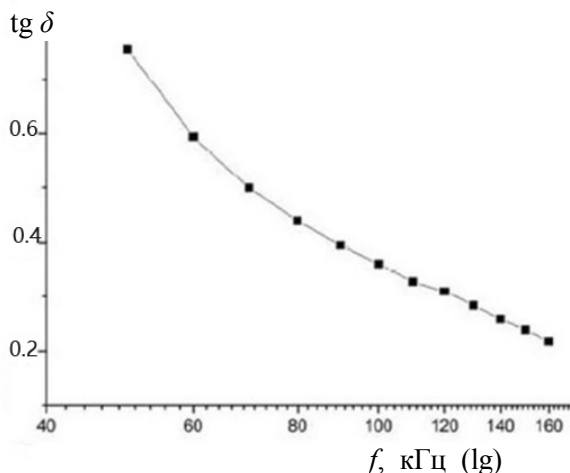


Рис. 2. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от частоты для бидистиллированной воды в диапазоне частот 50–160 кГц

считать как эталонную, зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от частоты является гладкой, что демонстрирует отсутствие загрязнений и солями металлов, и активными биомолекулами.

На рис. 3 приведены зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для воды, очищенной с применением дистилляторов, используемых в экспериментальной практике. Соответственно, на этом и последующих рис. 4 и 5 маркированы цифрами случаи: цифра 1 — дистиллятор мембранный ДМ-2Б сразу после включения, 2 — он же в конце дня, 3 — дистиллятор стеклянный ДС, 4 — дистиллятор ДМ-2Б с применением деионизатора на смолах, 5 — вода после очистки системой Milli-Q (Millipore), 6 — водопроводная вода.

Как следует из рисунка, в воде, очищенной ДМ-2Б непосредственно сразу же после его включения, присутствуют катионы Na^+ и K^+ в концентрациях порядка 10^{-6} М, которые затем уменьшаются, выходя за пределы чувствительности измерений. В дистилляте же, почищенном кипячением, присутствуют, видимо, не идентифицируемые молекулярные загрязнения на уровне тех же 10^{-6} – 10^{-5} , отмечаемые и в исходной водопроводной воде, хотя проводимость этого дистиллята существенно снижена по отношению к исходной воде за счет, видимо, нелетучих соединений различных металлов. Деионизованная вода (4, 5) по всем параметрам: и по примесям, и по проводимости — значительно более чистая.

Однако в измерениях было найдено, что быстро характеризовать отличие от очищенной воды неочищенной (в данном случае — водопроводной)

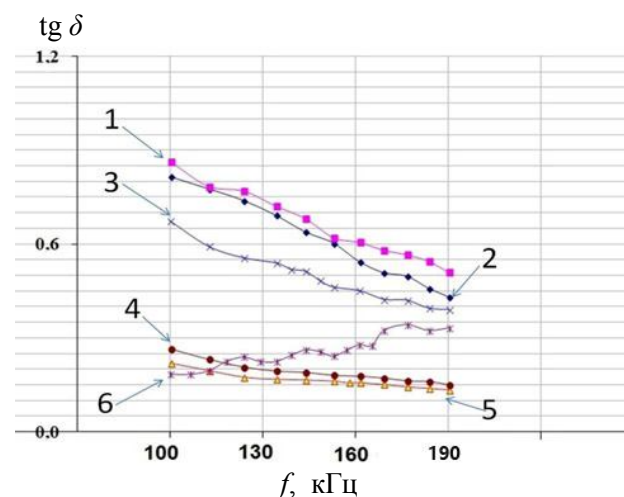


Рис. 3. Зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для воды.

1–5 — вода, очищенная с применением дистилляторов, используемых в экспериментальной практике; 6 — водопроводная вода

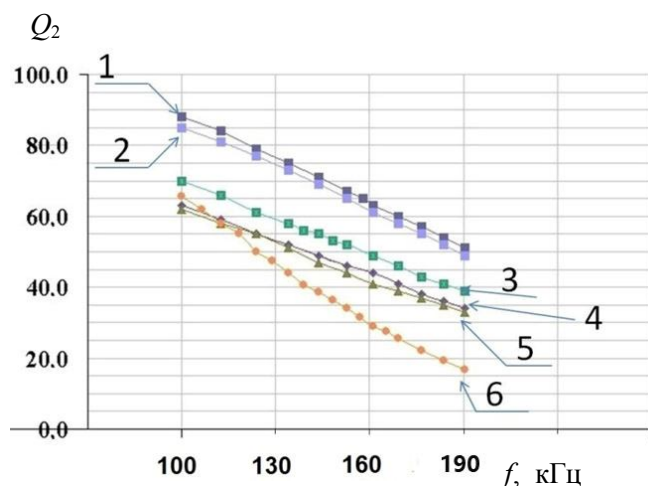


Рис. 4. Зависимость от частоты добротности контура Q_2 с введенной в соленоид пробиркой с водой. 1–5 — для воды, очищенной различными методами; 6 — для неочищенной воды

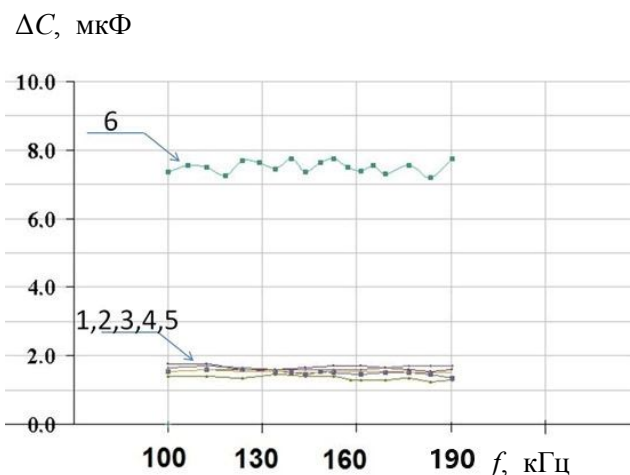


Рис. 5. Зависимость от частоты изменения подстроечной емкости контура $\Delta C = C_1 - C_2$ при введении в соленоид пробирки с водой. 1–5 — для воды, очищенной различными методами; 6 — для неочищенной воды

можно не только по частотному спектру $\text{tg } \delta$, но даже по данным зависимостей от частоты измеряемых параметров колебательного контура Q_2 и $\Delta C = C_1 - C_2$ при наличии в нем пробирки с водой из различных проб воды.

Как видно из приведенных рисунков, добротность контура с пробой Q_2 в присутствии примесей в воде (кривая 6) является более низкой и уменьшается более быстро, чем для чистой воды, а изменение величины подстроечной емкости ΔC для неочищенной воды резко, почти на порядок превышает ее величину для воды, очищенной всеми использованными методами. Это позволяет проверять, была ли данная вода подвергнута очистке, уже только по величине подстроечной емкости любого диэлькометра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ ионных микропримесей в воде, очищенной однокаскадными дистилляторами, показывает присутствие в ней ионных примесей, включая ионы Na^+ , на уровне порядка 10^{-6} М. Эти примеси, однако, уходят за пределы измерений в результате двухкаскадной очистки как бидистилляцией, так и обратным осмосом с деионизацией на смолах. Проведенные ранее измерения [9], однако, показывают, что примеси натрия на уровне 10^{-6} М и выше вновь появляются в воде при ее хранении в стандартной химической стеклянной посуде уже в течение суток.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бернал Дж., Фаулер Р. Структура воды и ионных растворов // УФН. 1934. Т. 14, вып. 5. С. 586–644.
2. Родникова М.Н. Об упругости сетки водородных связей в жидкостях и растворах. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз: Коллективная монография / отв. ред. ак. А.Ю. Цивадзе. М.: Издательство ЛКИ, 2008. 544 с.
3. Бульенков Н.А. Роль модульного дизайна в изучении процессов системной самоорганизации // Биофизика. 2005. Т. 50, № 5. С. 934–958. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9144242>
4. Желиговская Е.А., Бульенков Н.А. Стержневые структуры связанной воды: их возможная роль в самоорганизации биологических систем и недиссипативной передаче энергии // Биофизика. 2017. Т. 62, № 5. С. 837–845. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29986718>
5. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет: Коллективная монография / отв. ред. А.М. Кутепов. М.: Наука, 2003. 404 с. URL: <https://booksee.org/book/758735>
6. Киселев В.Ф., Салецкий А.М., Семихина Л.П. Структурные изменения в воде после воздействия слабых переменных магнитных полей // Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. 1990. Т. 31. № 2. С. 53–58. URL: <http://vmu.phys.msu.ru/file/1990/2/90-2-053.pdf>
7. Семихина Л.П. Диэлектрические и магнитные свойства воды в водных растворах и биообъектах в слабых электромагнитных полях. Тюмень: ТГУ, 2006. 160 с. URL: <https://search.rsl.ru/ru/record/01002927668>
8. Галль Л.Н., Максимов С.И., Скуридина Т.С., Галль Н.Р. Низкочастотная индуктивная диэлькомет-

рия — информативный 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>

9. Галль Л.Н., Бердников А.С., Галль И.Р., Максимов С.И., Галль Н.Р. Диэлькометрические измерения структурных изменений в разбавленных водных растворах соединений натрия // Научное приборостроение. 2020. Т. 30, № 2. С. 3–9. URL: <http://iairas.ru/mag/2020/abst2.php#abst1>

*Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург*

Контакты: Галль Иван Ростиславович,
ivan.gall@mail.ru

Материал поступил в редакцию 12.04.2022

QUALITY CONTROL OF WATER PURIFICATION FOR TECHNOLOGICAL AND SCIENTIFIC PURPOSES

I. R. Gall, N. A. Esikova, L. N. Gall

Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia

The high-resolution low-frequency induction dielcometria method was used to compare the degrees of purity of the tap water (St. Petersburg, Russia) obtained by various methods currently in use: steam distillation, bidistillation, as well as membrane distillation separately and combined with deionization. It has been determined that all the above methods of water purification do purify water with sufficient quality, but only bidistillation and deionization produce water that does not contain ionic impurities in the order of 10^{-7} M.

Keywords: water, purification methods, dielcometria method

INTRODUCTION

About water in general

Water is a unique substance that occupies an exceptional position in nature due to the uniqueness of its physical and chemical properties. Water is not only an indispensable component of all life on Earth, but it is a substance that is constantly used by all living organisms in the course of their existence. Water plays a special role in human life, because, as civilization develops, mankind increasingly uses water not only to satisfy its biological needs, but also for home, technological, and industrial purposes. In this regard, the study of the properties of water, replete with various anomalies, constitutes large sections in both the chemical and physical sciences.

Water is now widely used as a raw material in industry and as an ingredient and solvent in a wide range of industrial technologies. Water purity is held to extremely high standards in microelectronics, where the percentage of yield of excellent goods is substantially determined by water purity, and in biotechnology and pharmacology, where water is used as a component in medications or as a drug solvent for injections.

Water and methods of purification

In all cases of human use of water, its source is natural water, the quality of which can vary greatly, since water can come from such different sources as groundwater or surface water basins. The H_2O molecule is a polar molecule with a large dipole moment. In this regard, it is a universal solvent for the vast majority of chemicals that are either hydrophilic or heterofunctional, and therefore, natural water in natural conditions is always solutions containing various inorganic and organic compounds, element ions, microorganisms, and all kinds of mechanical impurities.

All water purification technologies aim to remove from water, if possible, all or the absolute majority of the impurities present in water in colloidal, dissolved, or suspended form. Accordingly, the process of water purification includes the mechanical removal of large suspensions by roughing filters, and smaller suspensions by fine filtration and chemical coagulants. After checking the quality of water treatment and carrying out some chemical manipulations (for example, water softening) to bring it into line with sanitary standards and rules SanPiN 2.1.4.1074-01 "Potable water. Hygienic requirements for the water quality of centralized drinking water supply systems. Quality control" water is considered as drinking. This drinking water may contain small amounts of sodium, magnesium, calcium, chlorine, nitrate, bicarbonate, sulfate, and some heavy metal ions as impurities. For use in biological experiments, biotechnologies, or for pharmaceutical purposes, drinking water is subjected to further purification (super-purification). In most cases, distillation, ion exchange, and reverse osmosis processes are used for this. For a number of purposes (for injections, for cellular technologies) ultra-purified water is required that meets more stringent requirements.

At present, the main methods of ultra-purification of water are: distillation, deionization, and reverse osmosis. Distillation is the process of evaporating water and then condensing the resulting vapor.

The distillation method is quite expensive, but it allows the removal of almost all organic and inorganic impurities and obtaining water of very high quality. In addition, distillation is the most effective method for preventing water contamination by micro-organisms and endotoxins. The liquid to be distilled (usually the tap water to be loaded) is heated in the evaporator to boiling, and the resulting vapor is separated from the original liquid in the vapor separator. Then the vapor temperature in the compressor reaches 107 °C, then

the superheated vapor condenses on the outer surface of the evaporator tubes made of chemically resistant glass, inside which the original distilled water circulates. In this procedure, almost all dissolved gases are removed from the water, except for O_2 and CH_4 . To improve purification, two-stage distillers are also used. The resulting pure water is called bidistillate.

Membrane filtration is the removal of particles larger than the pore size of the front surface of the polymer membrane. In microfiltration, membranes with pores of 0.1–1 μm in diameter are used, which trap particles of dust, activated carbon, ion exchangers, and most microorganisms. Ultrafiltration is also the separation of macromolecular components from the solution. The lower limit of the separated dissolved substances corresponds to molecular weights of several thousand daltons. For ultrafiltration, membranes with pore sizes of 0.01–0.1 μm are used. All bacteria, endotoxins and colloidal impurities get completely removed from the solution.

Deionization is an ion exchange process based on the ability of certain types of synthetic resins to selectively adsorb cations or anions. To deionize water, two types of resins are used: cationic R–H (R is an organic radical) and anionic R–OH. Metal ions bind to the cation exchanger. Negative ions from acidic residues precipitate on the anion exchanger. The resulting H^+ and OH^- ions combine to form a water molecule. When deionizing water, it is usually pre-treated, for example, using a reverse osmosis process.

Reverse osmosis is a process in which an aqueous solution under pressure passes through a membrane from an area of higher concentration into the region of a less concentrated solution, i.e. in the opposite direction for osmosis. In this case, the membrane passes the solvent, but does not pass some substances dissolved in it.

Study of water properties. Self-organization of water

The studies of the properties of water, carried out both theoretically and experimentally, have long unequivocally shown that water is not a purely homogeneous liquid, as was believed in chemistry and physics for many decades, based on the Bernal-Fowler theory of the structure of water as "a network of hydrogen bonds" [1, 2].

The term "self-organization" has firmly settled in the theoretical consideration of the structure of water, and the types of possible self-organization of water molecules into crystal structures are currently reliably represented in the theoretical works of the school of N.A. Bul'enkov [3, 4]. But since for real water, no matter how well it is purified, the most probable thing is always the structuring of water by residual impurities [5]. Theoretical studies are also constantly being

carried out related to the structuring of water by ions and organic molecules. The nature of such structuring is fundamentally different: ions electrostatically compact the bulk structure of the hydrogen bond network, creating fairly extended areas of its change, bioactive molecules build chains of fractal energy-intensive crystals of water molecules on the hydrophilic centers, these chains are hierarchically built up into bulk multimolecular associates at low concentrations of dissolved substances.

MEASUREMENT METHOD

Experimental measurements of the structures formed by water on its impurities in the region of low concentrations of dissolved substances have been considered unrealizable until now. At present, practically the only method that makes it possible to observe the presence of impurities at low and ultra-low concentrations in solutions is the method of low-frequency inductive dielcometry (L-dielcometry).

The method is based on placing a tube with a test solution inside a coil with an inductance of L , which is an element of an oscillatory circuit, and measuring the resonance parameters of this circuit before introducing and in the presence of the solution (Fig. 1).

Fig. 1. Measuring L-cell in a high-frequency oscillatory circuit.

1 — test tube with test solution; 2 — inductor (L); 3 — exemplary variable capacitor (C); 4 — total active resistance of the circuit elements (R); 5 — generator that sets the voltage $\tilde{U} = U_0 \cos 2\pi f t$ in a wide frequency range; 6 — detecting amplifier

The authors of the method [6, 7] showed that on the basis of measuring the change in the quality factor of the circuit Q and the value of the tuning capacitance C , which occurs as a result of introducing a test tube with a water-containing sample into the circuit, it is easy to calculate $\operatorname{tg} \delta$ — the dielectric loss tangent for the sample or solution in the test tube :

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

where the quality factors $Q_{1,2}$ and tuning capacitances $C_{1,2}$ are directly measurable values, and indices 1 and 2 refer: the first — to resonance in an oscillatory circuit without a sample, and the second — to a resonance at the same frequency in a circuit with a sample. The dielectric loss tangent increases for the frequencies at which there is a structure of water molecules with a bond energy that is changed compared to the homogeneous structure of water.

The dielcometer used in the measurements was assembled on the basis of a high-precision Tesla VM-560 Q -meter (Czechoslovakia) and coils with a low self-capacitance [8, 9], providing a frequency measurement range from 75 kHz to 100 MHz. For water and aqueous solutions, measurements in the initial low-frequency range of 75–1000 kHz are quite indicative. In these measurements for metal salts and for biopolymers, it was found that, firstly, the dependence of $\operatorname{tg} \delta$ on frequency for aqueous solutions of such substances has a spectral character, secondly, the position of the peaks on the frequency scale depends on the nature of the ions and, thirdly, this position is reliably reproduced in the entire range of their measurements. For cations and anions of metal salts, the spectral character of the change in $\operatorname{tg} \delta$ takes place in the concentration range of 10^{-3} – 10^{-6} M, and for biomolecules, in the concentration range of up to 10^{-16} M. For highly dilute aqueous solutions of electrolyte salts in the frequency range of 75–800 kHz, it was possible to identify a number of peaks for Na^+ , K^+ и Cl^- ions, as well as to reliably confirm a linear decrease in the intensities of these peaks with a decrease in the concentration of dissolved salts [9]. As for the solutions of bioactive molecules, the same dielcometric measurements show that the structuring of water by some of these molecules, apparently, is retained even at their ultralow concentrations [8].

All the obtained results undoubtedly allow the use of L-dielcometry to control impurities in purified water, including comparing the results of obtaining ultrapure water using various purification methods.

MEASUREMENT RESULTS

As the primary source of water, tap water was used, purified according to the purification regulations of Vodokanal of St. Petersburg (Russia). This water is free of suspended matter and complies with SanPiN 2.1.4.1074-01 "Hygienic criteria for the quality of drinking water" in terms of the following indicators:

1. Potential of hydrogen, pH —	6–9
2. Turbidity, mg/dm^3 —	2.6
3. Color, degrees —	20
4. Hardness, $\text{mg-eq}/\text{L}$ —	7
5. Permanganate oxidation, mg/dm^3 —	5
6. Total iron, mg/dm^3 —	0.3
7. Smell, points —	2

Tap water was further purified using the following devices and on the basis of instructions for their use: glass distiller DS and glass bidistiller BS, membrane distiller DM-2B with and without a resin deionizer.

Fig. 2 shows the frequency dependence of the dielectric loss tangent $\operatorname{tg} \delta$ in the range of 50–160 kHz for bidistillate in a glass tube obtained for source water. For this water with a conductivity of $1.5 \mu\text{S}/\text{L}$,

which can be considered as a reference, the frequency dependence of $\operatorname{tg} \delta$ is smooth, which proves the lack of contamination by both metal salts and active biomolecules.

Fig. 2. Frequency dependence of $\operatorname{tg} \delta$ for bidistilled water in the frequency range 50–160 kHz

Fig. 3. Dependences $\operatorname{tg} \delta$ for water.
1–5 — water purified using distillers used in experimental practice; 6 — tap water

Fig. 3 depicts the dependences $\operatorname{tg} \delta$ for water purified applying distillers used in experimental practice. Accordingly, on this and subsequent Figs. 4 and 5 cases are marked with numbers: 1 — membrane distiller ДМ-2Б immediately after switching on, 2 — membrane distiller ДМ-2Б at the end of the day, 3 — glass distiller ДС, 4 — distiller ДМ-2Б with a resin deionizer, 5 — water after cleaning with the Milli-Q system (Millipore), 6 — tap water.

As follows from the figure, in water purified with ДМ-2Б immediately after its inclusion, Na^+ and K^+ cations are present in concentrations of the order of 10^{-6} M, which then decrease, going beyond the limits of measurement sensitivity. In the distillate, purified by boiling, there are, apparently, no identifiable molecular contaminants at the level of the same 10^{-6} – 10^{-5} , noted in the original tap water, although the conductivity of this distillate is significantly reduced in relation to the source water due, probably, to non-volatile compounds of various metals. Deionized water (4, 5) in all respects —impurities and conductivity — is much purer.

Fig. 4. Frequency dependence of the quality factor of the Q_2 circuit with a test tube with water introduced into the solenoid.
1–5 — for water purified by various methods; 6 — for raw water

Fig. 5. Frequency dependence of change of the tuning capacitance of the circuit $\Delta C = C_1 - C_2$ when a test tube with water is introduced into the solenoid.
1–5 — for water purified by various methods; 6 — for raw water

However, it was found in measurements that it is possible to quickly characterize the difference between purified water and untreated one (in this case, tap water) not only by the frequency spectrum $\operatorname{tg} \delta$,

but even by the frequency dependences of the measured parameters of the oscillatory circuit Q_2 and $\Delta C = C_1 - C_2$ when it contains test tubes with water from various water samples.

As can be seen from the figures, the quality factor of the circuit with a Q_2 sample in the presence of impurities in water (curve 6) is lower and decreases more rapidly than that of pure water, and the change in the value of the tuning capacitance ΔC for untreated water is almost by an order of magnitude higher than that of water purified by all methods used. This allows water to be checked for purification, even by only the value of the tuning capacity of any dielcometer.

CONCLUSION

Analysis of ionic microimpurities in water purified by single-stage distillers reveals the presence of ionic impurities in it, including Na^+ ions, in the order of 10^{-6} M. These impurities, however, go beyond the measurement limits as a result of two-stage purification by both bidistillation and reverse osmosis with resin deionization. Previous measurements [9], however, showed that sodium impurities in the order of 10^{-6} M and above reappear in water if it is stored in standard chemical glassware for a day.

REFERENCES

1. Bernal Dzh., Fauler R. [Structure of water and ion solutions]. *Uspechi Fiz. Nauk* [Advances in the physical sciences], 1934, vol. 14, is. 5, pp. 586–644.
2. Rodnikova M.N. *Ob uprugosti setki vodorodnykh svyazey v zhidkostyakh i rastvorakh. Strukturnaya samoorganizatsiya v rastvorakh i na granize razdela faz* [On the elasticity of the network of hydrogen bonds in liquids and solutions. Structural self-excretion in solutions and at the interface]. Ed. A.Yu. Tsivadze, Kollektivnaya monografiya [Collective monograph], Moscow, LKI Publ., 2008. 544 p. (In Russ.).
3. Bulienkov N.A. [The role of modular design in study of the self-organization of biological systems]. *Biofizika* [Biophysics], 2005, vol. 50, no. 5, pp. 934–958. (In Russ.). URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9144242>
4. Zheligovskaya E.A., Bulienkov N.A. [Rod structures of bound water: a possible role in self-organization of biological systems and nondissipative energy transmission]. *Biofizika* [Biophysics], 2017, vol. 62, no. 5, pp. 837–845. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29986718> (In Russ.).
5. A.M. Kutepov, ed. *Voda: struktura, sostoyanie, sol'vatsiya. Dostizheniya poslednich let* [Water: structure, state, solvation. Achievements of recent years]. Kollektivnaya monografiya [Collective monograph]. Moscow, Nauka Publ., 2003. 404 p. (In Russ.). URL: <https://booksee.org/book/758735>
6. Kiselev V.F., Saletskii A.M., Semikhina L.P. [Structural changes in water after exposure to weak variable magnetic fields]. *Vestnik MGU. Seriya 3. Fizika. Astronomiya* [Moscow University Physics Bulletin], 1990, vol. 31, no. 2, pp. 53–58. (In Russ.). URL: <http://vmu.phys.msu.ru/file/1990/2/90-2-053.pdf>
7. Semikhina L.P. *Dielektricheskie i magnitnye svoystva vody v vodnykh rastvorakh i bioob"ektakh v slabykh elektromagnitnykh pol'yakh* [Dielectric and magnetic properties of water in aqueous solutions and biological objects in weak electromagnetic fields]. Tyumen, TGU Publ., 2006. 160 p. (In Russ.). URL: <https://search.rsl.ru/ru/record/01002927668>
8. Gall L.N., Maximov 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. DOI: 10.18358/np-26-1-i2633 (In Russ.).
9. Gall L.N., Berdnikov A.S., Gall I.R., Maximov S.I., Gall N.R. [Dielectric spectroscopy of structural changes in dilute aqueous solutions of sodium compounds]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2020, vol. 30, no. 2, pp. 3–9. DOI: 10.18358/np-30-2-i39 (In Russ.).

Contacts: Gall Ivan Rostislavovich,
ivan.gall@mail.ru

Article received by the editorial office on 12.04.2022