

УДК 519.2: 537.226

В.А. ЖУРАВЛЕВ, В.И. СУСЛЯЕВ, А.В. ЖУРАВЛЕВ, Е.Ю. КОРОВИН

**АНАЛИЗ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ВОДЫ С ПРОВОДЯЩИМИ ПРИМЕСЯМИ
В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ***

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование электрофизических характеристик: спектров комплексной диэлектрической проницаемости, комплексной проводимости и комплексного импеданса воды с разной концентрацией проводящих примесей в диапазоне частот от 20 Гц до 40 ГГц. Показано, что спектр комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне частот 500 МГц – 40 ГГц хорошо описывается моделью Дебая с одним временем релаксации. В низкочастотном диапазоне наблюдается еще одна область дисперсии, обусловленная интерфейсными явлениями на границе жидкость – электрод. Характеристики этой области дисперсии существенно зависят от величины электропроводности на постоянном токе. Показано, что в исследованном диапазоне частот влияние интерфейсных явлений на спектры комплексного импеданса воды с проводящими примесями хорошо описываются с помощью добавления импеданса элемента с постоянной фазой. Для исследованных образцов определены электрофизические характеристики и параметры элемента с постоянной фазой. С увеличением электропроводности наблюдается рост значений статической диэлектрической проницаемости и параметров, характеризующих двойной электрический слой.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость воды, удельная электропроводность, комплексный импеданс, элемент с постоянной фазой, интерфейсные явления на границе вода – электрод, природные источники воды.

Введение

Проблема контроля экологического состояния природных и искусственных водных источников является актуальной. Это обусловлено как растущими потребностями людей в пресной воде, так и увеличивающимся числом техногенных катастроф и несанкционированных сбросов отходов и сточных вод в природные водоисточники. Одним из методов оперативного контроля состояния водоисточников является определение их электрофизических характеристик, таких, как относительная комплексная диэлектрическая проницаемость (КДП) и удельная электропроводность [1, 2]. Знание этих параметров необходимо также для решения задач дистанционного зондирования, морской связи, экологии и гидрологии. Методы радиофизических исследований, основанные на изучении микроволновых спектров КДП и определении удельной электропроводности на частоте 1 кГц, использованы в работе [3] для анализа природных водоисточников Томской, Новосибирской областей и Алтайского края.

Известно, что при измерении электрофизических характеристик электропроводящих жидкостей на низких частотах большое влияние на измеряемые параметры оказывают интерфейсные явления на границе электрод – измеряемая жидкость. Поэтому проведенные в работе [3] одночастотные измерения удельной электропроводности (σ_0) могут привести к заметным погрешностям при оценке величины σ_0 . В связи с этим целью данной работы является исследование спектров КДП, удельной комплексной электропроводности (УКЭ) и комплексного импеданса (КИ) природных вод Томского региона в диапазоне частот от 20 Гц до 40 ГГц и сравнение спектров с теоретическими моделями для выяснения влияния интерфейсных явлений на результаты измерений и определения электрофизических параметров природных водоисточников.

Методики измерения спектров и образцы для исследования

В диапазоне частот 500 МГц – 40 ГГц спектры относительной КДП ($\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$) измерялись на векторном анализаторе цепей E8363B фирмы «Agilent Technologies» с помощью коаксиальной измерительной ячейки Performance Probe 85070-60010. Обработка измеренных спектров КДП проводилась по методике, описанной в работе [4]. Эта методика дает возможность определить наиболее вероятную модель диэлектрической релаксации методом проверки гипотез. В качестве базовой модели используется наиболее общая формула Гаврильяка – Негами:

* Работа выполнена в рамках Программы повышения конкурентоспособности ТГУ среди ведущих мировых общеразвивающих центров.

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) / \left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha}\right)^{\beta}. \quad (1)$$

Здесь ε_{∞} – «оптическая», ε_0 – статическая проницаемости; τ – время релаксации; α, β – коэффициенты. Из (1) при $\alpha = 0, \beta = 1$ получается модель диэлектрической релаксации Дебая с одним временем релаксации; при $\beta = 1, 0 < \alpha < 1$ – модель Коул – Коула с симметричным распределением времен релаксации; при $\alpha = 0$ и $0 < \beta < 1$ – модель Коул – Давидсона с асимметричным распределением времен релаксации [5]. После выбора наиболее вероятной модели проводится оценка параметров $\varepsilon_{\infty}, \varepsilon_0$ и τ этой модели.

Низкочастотная часть спектра в диапазоне частот от 20 Гц до 2 МГц исследовалась на прецизионном измерителе RLC Agilent E4890A с помощью конденсаторной измерительной ячейки Keysight 16452A Liquid Test Fixture. Расстояние между обкладками измерительного конденсатора равнялось $d = 3$ мм. Емкость незаполненного образцом конденсатора составляла $C_0 = 5.33$ пФ.

Эквивалентная схема замещения конденсатора, заполненного жидким диэлектриком без учета паразитных параметров, представляет собой параллельно включенные резистор и конденсатор. Паразитные параметры компенсируются калибровкой прибора с измерительной ячейкой и подводящими проводами.

По измеренным значениям C и R можно рассчитать величины ε' и ε'' по формулам

$$\varepsilon' = C/C_0, \quad \varepsilon'' = \varepsilon' / (\omega CR) = \varepsilon' \operatorname{tg} \delta = 1 / (\omega C_0 R), \quad (2)$$

где C – емкость заполненного диэлектриком конденсатора; C_0 – емкость конденсатора без образца; ω – круговая частота; $\operatorname{tg} \delta = \varepsilon'' / \varepsilon'$ – тангенс угла диэлектрических потерь.

Спектры КДП могут быть пересчитаны в спектры удельной комплексной электропроводности по формуле

$$\sigma = \sigma' + i\sigma'' = i f \varepsilon / (18 \cdot 10^9). \quad (3)$$

Здесь σ измеряется в См/м, частота f – в Гц. Экстраполяция действительной части электропроводности на нулевые частоты дает величину удельной электропроводности на постоянном токе σ_0 .

Если измерительный прибор работает в режиме измерения комплексного импеданса $Z = Z' - iZ''$, где Z' – действительная (активная), Z'' – мнимая (реактивная) части импеданса, то расчетные формулы для КДП выглядят следующим образом:

$$\varepsilon' = (\omega C_0)^{-1} Z'' / ((Z')^2 + (Z'')^2), \quad \varepsilon'' = (\omega C_0)^{-1} Z' / ((Z')^2 + (Z'')^2). \quad (4)$$

Формулы пересчета величин C, R и $\varepsilon', \varepsilon''$ в компоненты КИ (Z', Z'') могут быть записаны в виде

$$Z' = R / (1 + (\omega CR)^2), \quad Z'' = \omega CR^2 (1 + (\omega CR)^2); \quad (5)$$

$$Z' = (\omega C_0)^{-1} \varepsilon'' / ((\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2), \quad Z'' = (\omega C_0)^{-1} \varepsilon' / ((\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2). \quad (6)$$

Измерения проводились при температуре 26 °С на образцах воды, набранных из различных природных водоисточников Томской области. Для контроля проводились также измерения дистиллированной воды. Места забора проб представлены в первой колонке табл. 1. Заборы проб проводились при продвижении с юга на север Томской области. Для стабилизации температуры образца использовалась камера тепла-холода «ТНС 80».

Таблица 1

Места забора проб и электрофизические характеристики воды природных водоисточников при температуре 26 °С

Образец	ε_0	$\tau \cdot 10^{12}, \text{с}$	$\sigma_0, \text{См/м}$
Дистиллированная вода	75.80	8.54	$4.48 \cdot 10^{-4}$
№ 1 (р. Томь, г. Томск)	77.30	8.74	0.017
№ 2 (р. Обь, п. Победа)	77.83	8.57	0.024
№ 3 (р. Бровка, п. Кривошеино)	81.17	8.62	0.059
№ 4 (р. Обь, п. Кривошеино)	78.92	8.54	0.030
№ 5 (р. Обь, п. Молчаново)	78.09	8.56	0.025
№ 6 (р. Обь, п. Леботер)	79.86	8.61	0.043
№ 7 (р. Чай, п. Чажемто)	80.55	8.55	0.055
№ 8 (р. Шуделька)	79.16	8.58	0.034
№ 9 (р. Обь, п. Каргасок)	79.20	8.48	0.037
№ 10 (минеральный источник, п. Чажемто)	96.50	8.55	0.223

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Обработка спектров, полученных в микроволновом диапазоне частот 500 МГц – 40 ГГц по методике [4], показала, что наиболее вероятной моделью диэлектрической релаксации исследованных при температуре 26 °С образцов является модель Дебая (параметры в формуле (1) $\alpha = 0$, $\beta = 1$). Это согласуется с данными, представленными в работе [6]. Поскольку диапазон частот до 40 ГГц недостаточен для надежной оценки «оптической» диэлектрической проницаемости из наших измерений, то она бралась равной $\epsilon_{\infty} = 5.6$ по данным [7, 8]. Результаты оценок величин ϵ_0 и τ по данной методике представлены в первой и второй колонках табл. 1.

Результаты измерений спектров образцов дистиллированной и природных вод прибором Agilent E4890A в диапазоне частот 20 Гц – 2 МГц и их обработка на примере двух образцов (дистиллированная вода и образец № 5) представлены на рис. 1 и 2.

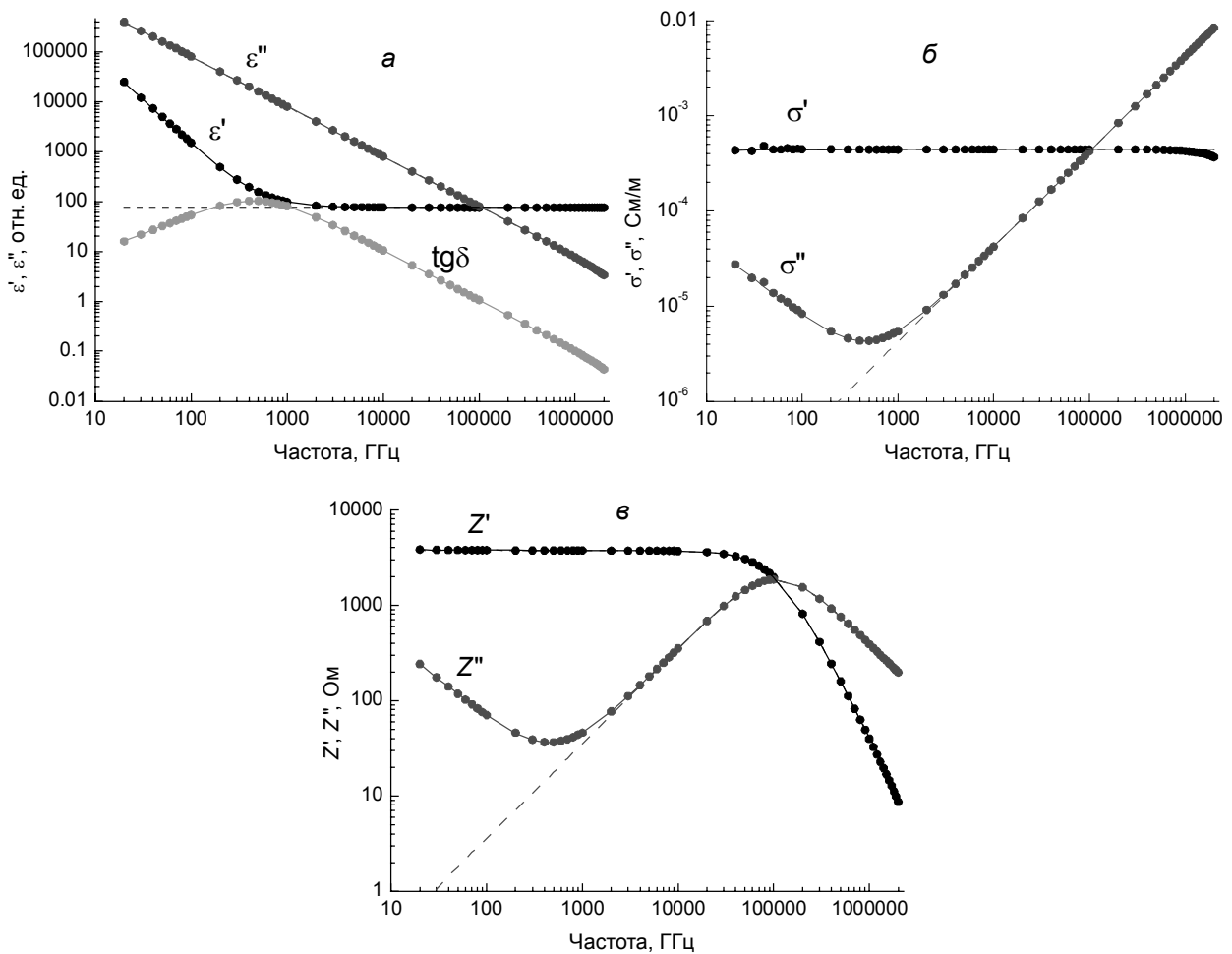


Рис. 1. Результаты измерений (точки) и расчетов (линии) спектров: а – КДП; б – УКЭ; в – КИ. Образец – дистиллированная вода; пунктирные кривые – расчет по модели Дебая с учетом вклада в ϵ'' от удельной электропроводности σ_0 ; сплошные кривые – спектры с учетом вклада от двойного электрического слоя

Обработка всей совокупности экспериментальных данных проводилась в несколько этапов. Сначала экстраполяцией высокочастотных участков спектров ϵ' на нулевую частоту находились величины статической проницаемости ϵ_0 . Они совпали с представленными в табл. 1 данными СВЧ-измерений с погрешностью $\leq 1.5\%$. Далее экстраполяцией высокочастотного участка действительной части УКЭ ($\sigma'(\omega)$) на нулевую частоту определялась величина удельной электропроводности на постоянном токе σ_0 . Данные оценок приведены в последней колонке табл. 1. Согласно табл. 1, какой-либо корреляции величины постоянной времени релаксации и удельной электро-

проводности при температуре 26 °С не наблюдается. Поэтому приведенные в табл. 1 данные по τ усреднились и в расчетах спектров использовалась величина $\tau = (8.57 \pm 0.06) \cdot 10^{-12}$ с.

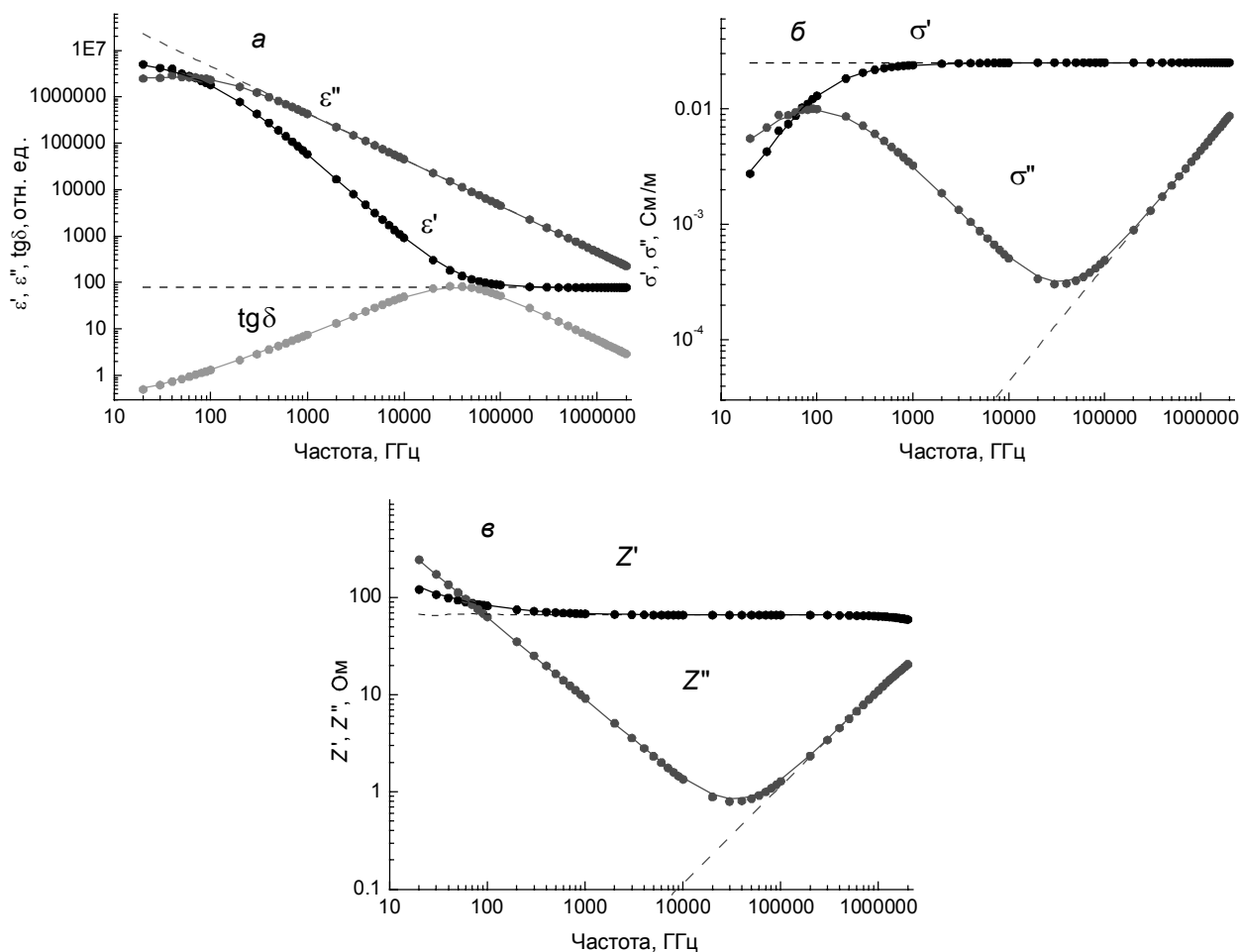


Рис. 2. Результаты измерений (точки) и расчетов (линии) спектров: *a* – КДП; *б* – УКЭ; *в* – КИ. Образец № 5; пунктирные кривые – расчет по модели Дебая с учетом вклада в ϵ'' от удельной электропроводности σ_0 ; сплошные кривые – спектры с учетом вклада от двойного электрического слоя

Зависимость $\epsilon_0(\sigma_0)$ приведена на рис. 3. Видно, что ее можно аппроксимировать линейной регрессией, параметры которой по оценке МНК равны

$$\epsilon_0 = (75.74 \pm 0.08) + (95 \pm 1) \sigma_0. \quad (7)$$

Отметим, что в литературе имеются противоречивые данные по зависимости величины статической диэлектрической проницаемости от содержания солей. Так, в работе [7] отмечается уменьшение величины ϵ_0 с ростом концентрации солей, тогда как в [2] установлено, что наблюдается практически линейный рост статической ДП с увеличением солёности, как и в данной работе.

Приведенные в табл. 1 параметры были использованы для расчета теоретических спектров КДП по модели Дебая с учетом вклада от σ_0 в мнимую часть проницаемости:

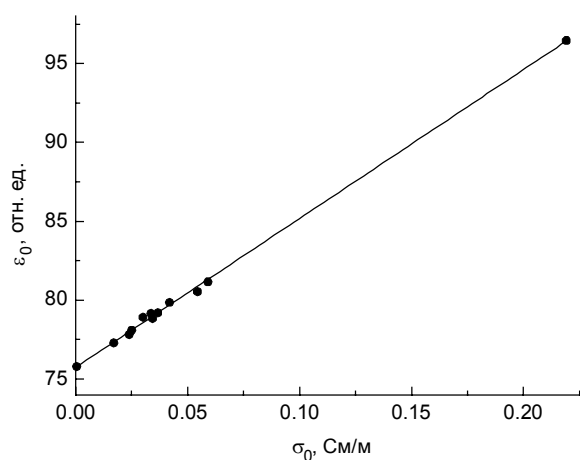


Рис. 3. Зависимость статической ДП ϵ_0 от величины проводимости σ_0 : эксперимент – точки; линия – обработка методом МНК под прямую линейную зависимость

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) / (1 + \omega^2 \tau^2), \varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) + 4\pi\sigma_0 / \omega. \quad (8)$$

Величина оптической ДП, как и ранее, бралась равной $\varepsilon_{\infty} = 5.6$. Результаты расчетов представлены на рис. 1, а и 2, а пунктирными линиями. Спектры $\sigma(f)$ (рис. 1, б и 2, б) рассчитывались по формуле (3), спектры $Z(f)$ (рис. 1, в и 2, в) – по формуле (6).

Видно, что на низких частотах наблюдается существенное отклонение экспериментальных спектров от расчета по формуле Дебая. Расхождение начинается с частоты, когда на частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(f)$ наблюдается максимум. С увеличением удельной электропроводности σ_0 происходит смещение этого максимума в сторону более высоких частот. Кажущееся увеличение диэлектрической проницаемости на низких частотах обусловлено следующими причинами:

- появлением на интерфейсе электрод – исследуемая жидкость двойного электрического слоя (ДЭС);
- адсорбцией ионов раствора на электродах;
- приэлектродными диффузионными явлениями.

Как показано в [9], начало этого процесса при понижении частоты как раз и связано с максимумом на зависимости $\text{tg}\delta(f)$. Для учета влияния ДЭС при интерпретации измеренных импедансных спектров исследователи часто используют методику построения эквивалентных электрических схем, импеданс которых с заданной точностью совпадает с экспериментальными спектрами импеданса либо рассчитанного по формулам (6) из измеренных спектров КДП, либо непосредственно измеренного. Так, в работе [10] для учета влияния ДЭС при измерении спектров КДП дистиллированной воды было предложено добавить еще один релаксационный процесс Дебая. Такой подход соответствует добавлению в эквивалентную схему еще одной цепочки из параллельно соединенных конденсатора и резистора. Однако, как показали наши расчеты, он неприменим для описания импедансных спектров воды с заметной проводимостью. В работе [9] для описания приэлектродных явлений применена более сложная эквивалентная схема, содержащая дополнительную цепь из четырех элементов (емкость ДЭС, емкость и сопротивление адсорбированных на электродах ионов и диффузионный импеданс Варбурга). Такая эквивалентная схема используется в электрохимии для описания кинетики и адсорбции ионов в электролитах вблизи интерфейса.

Если нас интересуют только электрофизические свойства исследуемой жидкости, то для учета влияния на измеряемые спектры КДП приэлектродных явлений существует простая формула, которая описывает импеданс ДЭС: так называемый элемент с постоянной фазой [11, 12]. Впервые он был предложен для описания процессов диэлектрической релаксации в работе [13]:

$$Z_{\text{int}} = A(i\omega)^{-s} = A\omega^{-s} [\cos(\pi s/2) - i\sin(\pi s/2)]. \quad (9)$$

Здесь A и s являются феноменологическими параметрами, описывающими взаимодействие в приповерхностном слое электрод – жидкость. Если $s = 0$, то $Z = A = R$, то есть интерфейс имеет резистивный характер. Если $s = 1$, то $Z = 1/(i\omega A^{-1})$, то есть интерфейс имеет емкостный характер ($C = A^{-1}$).

Этот метод является самым простым и удобным способом для описания ДЭС, поэтому в своих экспериментах мы использовали его для обработки спектров КДП, УКЭ и КИ.

Экспериментальные спектры $\varepsilon'(f)$ и $\varepsilon''(f)$ по формулам (6) пересчитывались в комплексный импеданс Z . Затем добавлялся импеданс ДЭС и проводилась оценка параметров A и s методом нелинейного МНК по программе, написанной в Excel. Результаты оценок этих параметров в зависимости от величины σ_0 представлены в табл. 2. Видно, что с увеличением проводимости возрастают

Таблица 2

Зависимость параметров двойного электрического слоя от величины электропроводности

σ_0 , мСм/м	0.45	17	24	25	30	34	37	43	55	59	223
A , кОм/с	11.7	13.9	14.2	14.7	14.5	14.9	14.8	15.3	15.9	16.6	16.2
s	0.79	0.81	0.82	0.84	0.84	0.86	0.86	0.86	0.87	0.85	0.89

оба параметра ДЭС. Таким образом, с одной стороны, уменьшается его емкость ($C \sim A^{-1}$), но параметр s становится ближе к единице, т.е. тип импеданса приближается к емкостному. Результаты расчетов спектров КДП, УКЭ и КИ представлены на рис. 1 и 2 сплошными линиями. Видно, что

данный подход позволяет описать спектры всех электрофизических характеристик в данном диапазоне частот.

На рис. 4 приведены рассчитанные и экспериментальные спектры комплексной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь дистиллированной воды и образцов № 7, 8 и 10 во всем исследованном диапазоне частот. Видно, что предлагаемая в данной работе методика обработки спектров дает возможность описать их поведение в широком диапазоне частот для разных величин электропроводности.

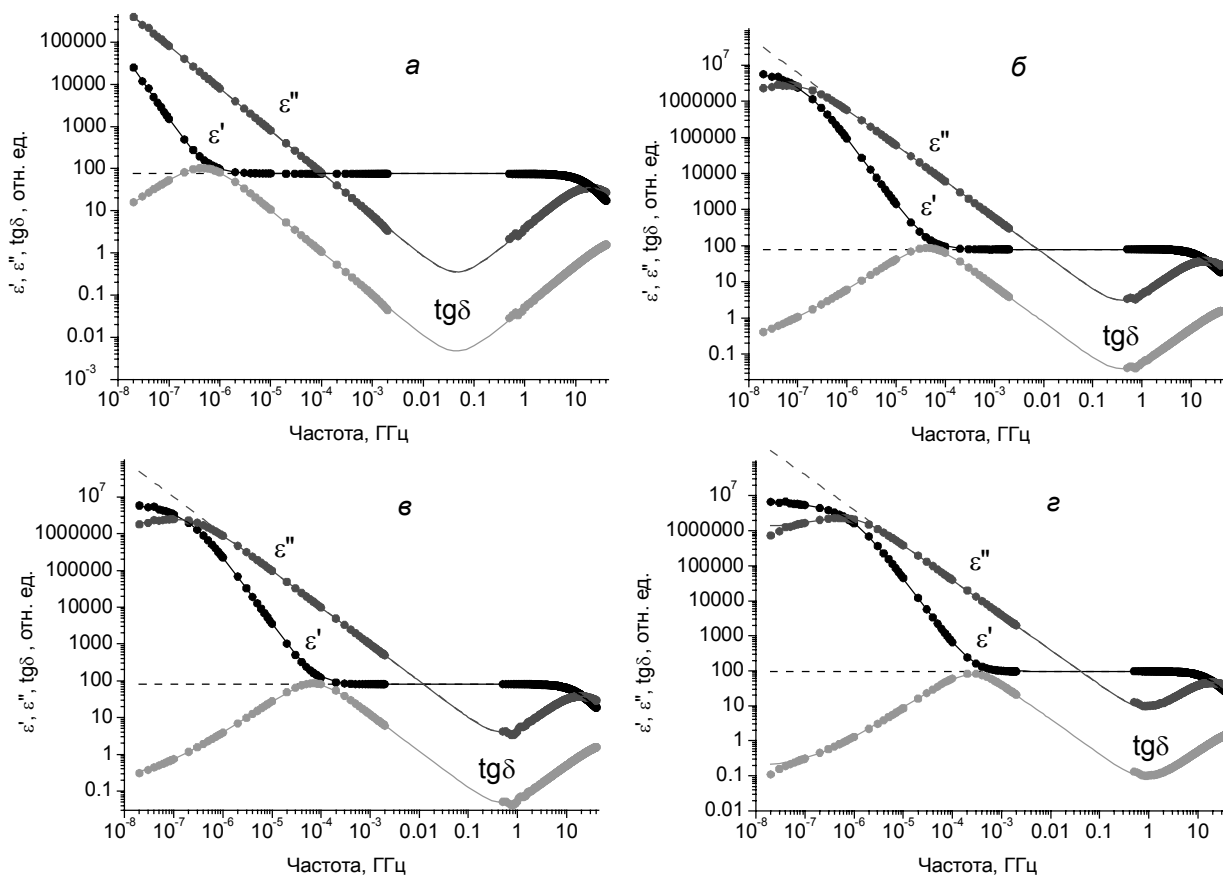


Рис. 4. Результаты измерений (точки) и расчетов (линии) спектров КДП: *a* – дистиллированной воды ($\sigma_0 = 4.48 \cdot 10^{-4}$ См/м); *б* – образца № 8 ($\sigma_0 = 0.034$ См/м); *в* – образца № 7 ($\sigma_0 = 0.055$ См/м); *г* – образца № 10 ($\sigma_0 = 0.223$ См/м) в диапазоне частот 20 Гц – 40 ГГц. Пунктирные кривые – расчет по модели Дебая с учетом вклада в ϵ'' от удельной электропроводности σ_0 ; сплошные кривые – спектры с учетом вклада от двойного электрического слоя

Заключение

Таким образом, проведенные эксперименты и теоретические оценки показали, что с увеличением электропроводности пропорционально возрастает величина статической диэлектрической проницаемости исследованных образцов. Время релаксации не зависит от величины электропроводности. Параметры A и s , характеризующие вклад в импеданс от приэлектродных явлений, возрастают с увеличением σ_0 . Показано, что рассмотренный в данной работе подход к описанию спектров дает возможность описать спектры ДП в широком диапазоне частот и значений электропроводности, а также определить важные электрофизические характеристики и параметры двойного электрического слоя для дистиллированной воды и вод из природных водоисточников.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gadan D.H., Rana V.A., Bhatnagar S.P., et al. // *Ind. J. Pure Appl. Phys.* – 2012. – V. 50. – P. 405–410.
- Ellison W., Balana A., Deblos G., et al. // *Radio Sci.* – 1998. – V. 33 (3). – P. 639–648.
- Korovin E.Y., Kochetkova T.D., Pavlova A.A., and Suslyayev V.I. // *Proc. SPIE.* – 2016. – V. 10035. – C. 100357.

4. Сусляев В.И., Тарасенко П.Ф., Журавлев А.В., Журавлев В.А. // Изв. вузов. Физика. – 1999. – Т. 42. – № 11. – С. 22–27.
5. Челидзе Т.Л., Деревянко А.И., Куриленко О.Д. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. – Киев: Наукова думка, 1977. – 232 с.
6. Eisenberg D. and Kauzmann W. The Structure and Properties of Water. – Oxford: Clarendon Press, 2005. – P. 270–290.
7. Метеорологическое зондирование подстилающей поверхности из космоса / под ред. К.Я. Кондратьева. – Л.: Гидрометеоздат, 1979. – 246 с.
8. Кинг Р., Смит Г. Антенны в материальных средах. Кн. 1. – М.: Мир, 1984. – 416 с.
9. Беляев Б.А., Дрокин Н.А. // ФТТ. – 2015. – Т. 57. – № 1. – С. 170–175.
10. Batalioto F., Duarte A.R., Barbero G., and Netof A.M.F. // J. Phys. Chem. B. – 2010. – V. 114. – P. 3467–3471.
11. Macdonald J.R. // Solid State Ionics. – 1984. – V. 13. – P. 147–149.
12. Barbero U., Vecchi M., and Freire F.C.M. // J. Appl. Phys. – 2008. – V. 104. – P. 114111.
13. Cole K.S. and Cole R.H. // J. Chem. Phys. – 1941. – V. 9. – P. 341–351.

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 14.07.17.

Журавлев Виктор Алексеевич, к.ф.-м.н., доцент, e-mail: ptica@mail.tsu.ru;

Сусляев Валентин Иванович, к.ф.-м.н., доцент, e-mail: susl@mail.tsu.ru;

Журавлев Александр Викторович, ст. преподаватель, e-mail: avzhur@mfu.tsu.ru;

Коровин Евгений Юрьевич, к.ф.-м.н., доцент, e-mail: korovin_ey@mail.tsu.ru.