

УДК 537.226.1

ДИЭЛЕКТРОМЕТРИЯ ЖИДКИХ СРЕД С ПОМОЩЬЮ ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО РЕЗОНАТОРА

Ю. К. Алешин, А. П. Сухоруков, И. А. Суханов

(кафедра радиофизики)

E-mail: aljoshin@phys.msu.ru

Предложен метод измерения коэффициента диэлектрической проницаемости жидкостей, основанный на зависимости частоты пьезокварцевого резонатора от внешних условий. Представлена модель резонатора, позволившая рассчитать связь его резонансной частоты с диэлектрической проницаемостью окружающей жидкости. Теоретические расчеты согласуются с данными экспериментов. Данным методом установлена зависимость коэффициента диэлектрической проницаемости системы «этиловый спирт – вода» от концентрации компонент.

Традиционные методы измерения коэффициента диэлектрической проницаемости жидкостей (далее КДЭП) являются достаточно сложными в техническом плане и не всегда обеспечивают необходимую точность [1–4]. Нами предложен достаточно простой в реализации способ измерения КДЭП жидкости, основанный на изменении базовой частоты пьезокварцевого резонатора (ПКР), «подобно конденсатору», при его погружении в жидкость. Основная энергия колебания ПКР заключена в межэлектродном пространстве, что обеспечивает высокую добротность резонатора как датчика. Изменение емкости этого конденсатора (рис. 1) приводит к сдвигу частоты его собственных колебаний, что регистрируется измерительными устройствами.

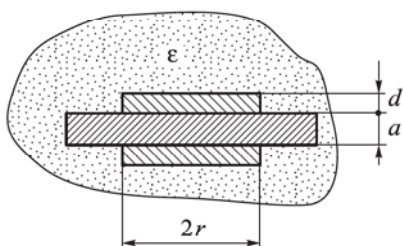


Рис. 1. Схематический вид ПКР

Коэффициент диэлектрической проницаемости жидкости, пропорциональный изменению частоты колебания датчика при помещении его в данную среду, записывается в виде:

$$\epsilon_{\text{liquid}} = 1 + \frac{\varphi \Delta f}{8.84 \cdot 10^{-12} r \left(\ln \frac{16\pi r(a+d)}{a^2} + 1 + \frac{d}{a} \ln \frac{a+d}{d} \right)}. \quad (1)$$

Здесь r — радиус электродов, d — толщина электрода, a — толщина пьезокварца, φ — аппаратная функция (определяется геометрией ПКР).

В ряде веществ, табличное значение КДЭП которых было известно [5], измерялся уход частоты

колебаний пьезокварцевого резонатора. Результаты данного эксперимента представлены в табл. 1 и на рис. 2.

Если говорить об особенностях применения ПКР в жидких средах, то возникает проблема, связанная с высокой чувствительностью метода, которая хоть

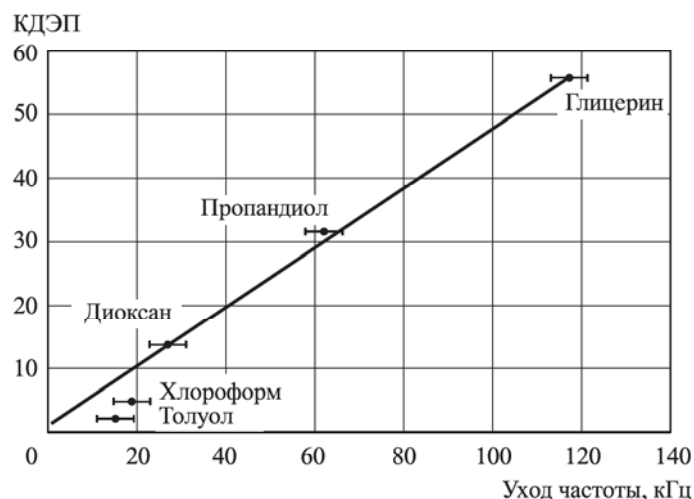


Рис. 2. Графическое выражение по значениям табл. 1

Таблица 1
Значения ухода частоты генератора в различных средах

Вещество	Δf , кГц	Максимальное отклонение от среднего значения Δf	КДЭП ϵ
Толуол	14.6375	0.34	2.4
Хлороформ	18.2775	0.73	4.8
Диоксан	25.925	1.33	13.9
Пропандиол	61.025	2.78	32
Глицерин	117.512	1.89	56.2

и позволяет достичь высокой точности измерений, но в то же время усиливает влияние физических характеристик среды. Ведь изменение резонансной частоты датчика, зависящее от присоединенной массы, намного меньше, чем изменение частоты от влияния среды. При помещении в вязкую среду происходит резкое уменьшение добротности колебаний ПКР за счет большой потери энергии в приповерхностном слое. На основании полученных данных теоретического моделирования и экспериментальной апробации нами предложен метод диэлектromетрии бинарных смесей.

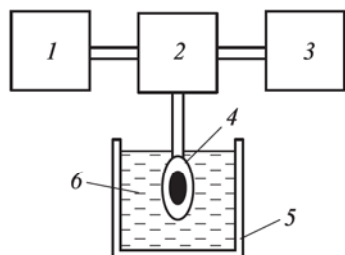


Рис. 3. Блок-схема установки: 1 — источник питания постоянного тока; 2 — генератор высокочастотных колебаний; 3 — частотомер; 4 — ПКР (резонансная частота 10 МГц) в узле трехкоординатного штатива; 5 — стеклянная емкость (150 мл); 6 — исследуемая жидкость

Все элементы установки (рис. 3), за исключением измерительных приборов, жестко закреплены на массивном рельсе. Установка оснащена нониусом. Координаты фиксировались по всем трем осям, и имелась возможность сохранять положение ПКР в емкости неизменным, так как параметры сосуда и расположение в нем датчика оказывают значительное влияние на измеряемые характеристики. В дополнение к этому мы провели небольшое экспериментальное исследование влияния объема колбы на результаты измерений. Показано, что в центральной области колбы (диаметр порядка 3–5 см), где в дальнейшем и располагался датчик, частота колебаний постоянна. Производились измерения КДЭП бинарной смеси «этиловый спирт – вода» в следующих объемных концентрациях спирта: 0, 10, 30, 40, 50, 70, 90 и 96%. Для приготовления смесей использовались очищенные жидкости: этиловый спирт и бидистиллированная вода. После приготовления смеси ее периодически помешивали и давали постоять до полного смешивания, а также чтобы температура жидкости опустилась до комнатной. Один и тот же эксперимент был проведен второй раз на неделю позже при тех же внешних условиях (температура, давление). После каждого измерения резонатор вынимали из жидкости и сушили обычным способом до тех пор, пока частота его колебаний на воздухе не сравнивалась с начальной. Результаты измерений приведены в табл. 2.

Таблица 2
Базовая частота колебаний ПКР на воздухе
9.9911 МГц

Объемная доля спирта	Частота колебаний кварца в жидкости, МГц
96%	9.9738
90%	9.9719
70%	9.9657
50%	9.9503
40%	9.9516
30%	9.9462
10%	9.9447
0%	9.9084

Обработка результатов проводилась, используя линейную зависимость (1), следующим способом: на плоскости $\varepsilon(\Delta f)$ отметили две точки, соответствующие этиловому спирту и воде (данные взяты из справочника [5]). Для первого эксперимента это точки: спирт (26; 17.3 кГц), вода (81; 82.7 кГц); для второго: спирт (26; 16.2 кГц), вода (81; 85.08 кГц). Данные точки соединили прямой и по данному графику, зная уход частоты ПКР для каждой из концентраций, находили КДЭП. Зависимость ε от объемной концентрации спирта показана на рис. 4.

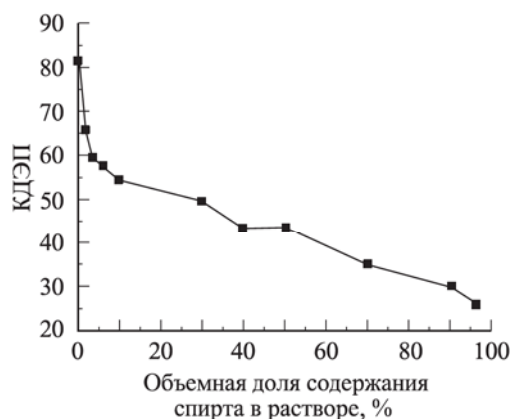


Рис. 4. Зависимость КДЭП от объемных концентраций системы «этиловый спирт – вода»

Результаты этого эксперимента хорошо повторяются, но вызывают интерес к поведению значения КДЭП вблизи нулевых концентраций. Был проведен ряд дополнительных измерений в смесях с объемной концентрацией спирта 6, 4 и 2%. Полученные данные были обработаны и совмещены с первым экспериментом на рис. 4.

Анализируя ход графиков, можем предложить свои выводы о структуре бинарной смеси «этиловый спирт – вода». Значение объемной концентрации спирта 40% характеризуется падением значения КДЭП в обоих экспериментах. Оно соответствует определенному структурному образованию. Видно

начало спада в районе азеотропа*) 96%. Это согласуется с современными представлениями о структуре смеси «этиловый спирт – вода», продолжающими подход Д. И. Менделеева [6]. Определение диапазонов изменения КДЭП возможно при определенной методике исследований, включающей высокую стабильность измерительного датчика, рекордную чувствительность к изменениям параметров и простоту в обслуживании измерительной установки, что обеспечивает высокую повторяемость результатов. Исходя из этого предложен для изучения такой методикой широкий класс бинарных смесей, имеющих как научный, так и прикладной интерес.

Участок графика от 4% до 96% (за исключением точки 40%) хорошо аппроксимируется прямой с помощью метода наименьших квадратов (рис. 5). Это говорит о том, что данная смесь является классической и разбавление носит аддитивный характер, т. е. при добавлении агента с большим КДЭП величина КДЭП смеси увеличивается пропорционально его концентрации. Отсюда можно сделать вывод, что вне диапазонов структурных образований агенты смеси очень слабо связаны друг с другом. Существует методика бесконечного разбавления. По этой методике определяемая величина для смеси при бесконечном приближении к чистому веществу должна быть равна измеряемой величине этого вещества. В нашем случае ход аппроксимирующей прямой для смеси дает КДЭП чистой воды 59. Но в действительности мы имеем резкую нелинейную особенность, уверенно регистрируемую нашей установкой, что было неоднократно проверено экспериментально. Разница измеренного и аппроксимированного результатов достигает 40%, что нельзя свести к недостаткам методики и ошибкам эксперимента (математической и аппаратной). Это объясняется следующим образом: чистая вода является сильно структурированным объектом, главной особенностью которого является то, что межмолекулярные связи в воде стягивают молекулы в сложный каркас, что приводит к малой подвижности диполей и, следовательно, высокому значению КДЭП. Полученные результаты позволяют промоделировать структуру смеси и создать математическую модель взаимодействия спирта с водой. Бинарная смесь «этиловый спирт – вода» выбрана для изучения неслучайно. Она идеально разводится во всем диапазоне концентраций и жидкости, входящие в ее состав не только хорошо изучены, но и безвредны, что значительно облегчает проведение эксперимента, а также анализ и обработку данных.

*) Азеотропные смеси (азеотропы) — жидкие смеси, характеризующиеся равенством составов равновесных жидкой и паровой фаз. При их перегонке образуется конденсат того же состава, что и исходный раствор, что объясняется сильной структурной связью; поэтому азеотропы называются также нераздельнокипящими.

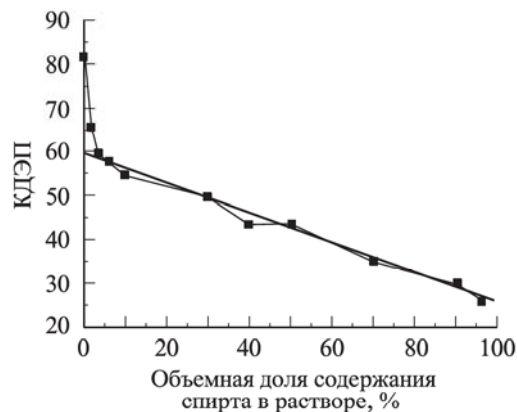


Рис. 5. Линейная аппроксимация зависимости КДЭП от объемных концентраций системы «этиловый спирт – вода»

В настоящее время интерес к исследованию чистой воды, а также воды, обработанной с помощью различных физических и химических методов или полученной различными способами, очень высок. Для изучения применяются практически все высокочувствительные физические, химические и физико-химические методы исследования, а именно спектроскопия всех диапазонов, калориметрия, электрохимия, импедансометрия и т. д. Исходя из вышеизложенного можно добавить в этот ряд исследований предложенную методику, которая при дальнейшем развитии и оптимизации аппаратных средств поможет осуществить новый подход к исследованию чистых и сверхчистых веществ. В дальнейшем представляет интерес изучение диапазонов, измерение которых требует большой степени точности разбавления. Также совсем неизученными остаются жидкости, полученные при помощи других методов смешивания. При помощи данной методики получена возможность изучать сам процесс смешивания в режиме реального времени, подвергая смесь воздействию жестких и мягких методов возмущения структуры, а именно: механических, акустических, электрических, электроразрядных, электромагнитных и т. д.

Литература

1. Брандт А.А. Исследование диэлектриков на СВЧ. М., 1963.
2. Полулях К.С. Резонансные методы измерений. М., 1980.
3. Потапов А.А., Гудков О.И. Современные методы и средства измерения параметров диэлектриков. М., 1974.
4. Хвостиков В.А. Развитие метода диэлектрической спектроскопии для исследования свойств жидкостей. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1984.
5. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические параметры чистых жидкостей. М., 1999.
6. Менделеев Д.И. Рассуждения о соединении спирта с водою // Соч. в 25 т. Т. 4. Растворы. Л., 1937.