

## **Особенности использования кондуктометрических водных преобразователей первичной информации в условиях медленно изменяющейся температуры окружающей среды**

**Рыбин Ю.М., Агеев И.М.,\* Бубнова М.Д., Шишкин Г.Г.**

*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), МАИ, Волоколамское шоссе, 4, Москва, А-80, ГСП-3, 125993, Россия*

*\*e-mail: [imageev@mail.ru](mailto:imageev@mail.ru)*

### **Аннотация**

Экспериментально обнаружены долгопериодные флуктуации удельной электропроводности дистиллированной воды в условиях медленных изменений температуры. Показано, что эти флуктуации являются причиной вариаций значений температурного коэффициента проводимости воды в кондуктометрических водных преобразователях первичной информации.

**Ключевые слова:** кондуктометрические ячейки, водные датчики, температурный коэффициент электропроводности, долговременные флуктуации проводимости воды.

### **Введение**

Кондуктометрические водные преобразователи информации (включая датчики) достаточно широко используются во многих областях науки и техники, например, для контроля параметров окружающей среды в системах самого

различного назначения и уровня (аэрокосмические и радиоэлектронные системы, метеорология, электрохимия, медицина и т.д.).

Реакция воды и водосодержащих сред на любого рода воздействия имеет большое значение с различных точек зрения как чисто научных, так и практических приложений, включая биомедицинские и биофизические аспекты. Поскольку организм человека на 60 – 70% состоит из воды, то изменение характеристик воды влияет на жизненные процессы и физиологическое состояние человека, в том числе на его психологический статус. Особенно это важно для операторов сложной аэрокосмической, радиоэлектронной, транспортной техники, включая диспетчерские службы.[1] Водные кондуктометрические преобразователи информации (датчики) при анализе физико-химических и иных воздействий на человека являются наиболее эффективными в силу согласованности многих их параметров с характеристиками биологических объектов.

Для измерения электрической проводимости жидкостей обычно используются кондуктометрический или индуктивный методы.

Индуктивные (безэлектродные) датчики проводимости состоят из двух concentрических катушек индуктивности в корпусе из диэлектрического полимерного материала. При подаче переменного тока на первичную обмотку датчика создается переменное магнитное поле, которое, проходя через вторичную обмотку, индуцирует в ней электрический ток, пропорциональный проводимости образца воды. Основным преимуществом датчиков такого вида можно назвать полную изоляцию измерительной части датчика от внешней среды, и, как следствие,

отсутствие влияния на результат измерения таких явлений, как загрязнение датчика, образование пленок или иных отложений. Недостатком индуктивных датчиков является повышенная сложность процесса измерения проводимости жидкостей с высоким удельным сопротивлением, к которым относится используемая авторами в экспериментах дистиллированная вода.

Конструкция классического кондуктометрического датчика представляет собой два параллельных измерительных электрода, погруженных в воду и расположенных на определенном расстоянии друг от друга. Одним из недостатков такого кондуктометра является искажение структуры воды под действием приложенного между электродами напряжения, причем это искажение тем сильнее, чем выше напряжение. Другим недостатком можно считать «отравление» материала электрода, т.е. его окисление под действием ионов гидроксила при электролизе. Для устранения отмеченных недостатков авторы в своей установке использовали измерительное переменное напряжение малой амплитуды (доли Вольт) и электроды из нержавеющей стали.

Использование в качестве первичных преобразователей информации кондуктометрических датчиков предполагает углубленное знание их метрологических особенностей, в частности, зависимости удельной электропроводности воды, используемой в датчиках, от её температуры. Зависимость удельной электропроводности воды от температуры определяют температурным коэффициентом проводимости (ТКП), известное табличное значение которого 2-3 %/°C для дистиллированной воды с проводимостью 1-2

мкС/см в нормальных условиях. Многочисленные экспериментальные исследования авторов, в том числе [2] показали, что даже при одинаковых условиях измерений значения ТКП могут заметно отличаться друг от друга. Теоретического объяснения этого явления в известных публикациях авторами не было обнаружено. Вместе с тем, для трактовки результатов многих экспериментальных исследований эта нестабильность измерений ТКП является существенной.

Для выяснения причин указанного явления в 2013-2014 годах авторами был выполнен ряд специальных экспериментальных исследований, в частности, проведены измерения электропроводности воды в условиях очень медленного изменения её температуры. Полученные новые результаты, объясняющие причины нестабильности измерений ТКП, приведены в данной публикации.

### **Аппаратура и условия эксперимента**

Экспериментальные исследования были выполнены с помощью аппаратно-программного комплекса, структурная схема которого представлена на рисунке 1.

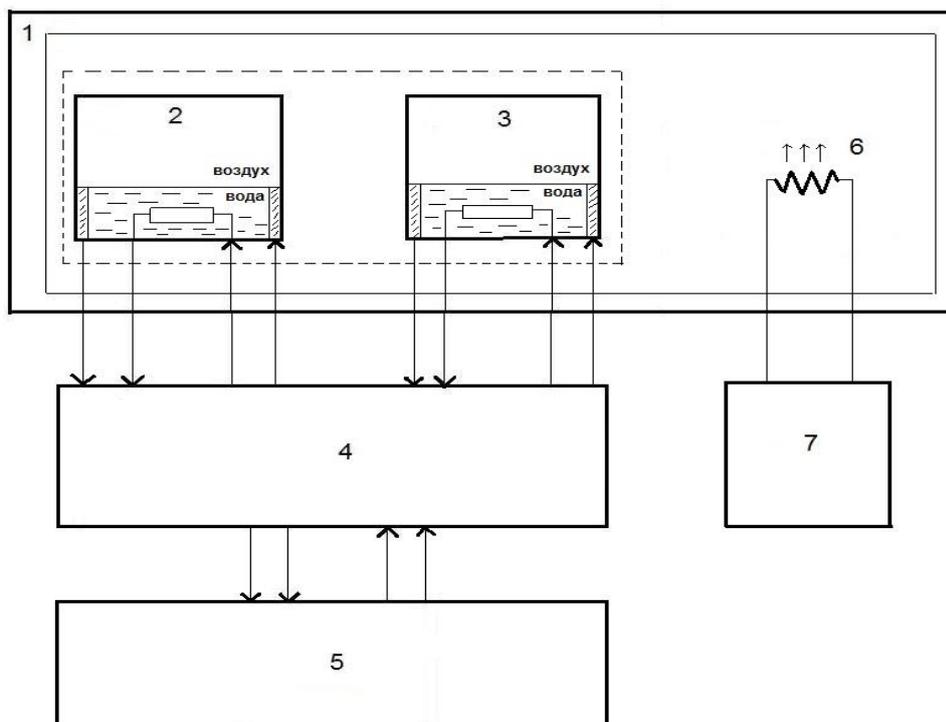


Рисунок 1. Структурная схема экспериментального комплекса

Основная цель экспериментов: исследовать временные зависимости электропроводности дистиллированной воды при различных скоростях изменения её температуры  $dT/dt$ .

Для уменьшения скорости изменения температуры воды в датчиках 2 и 3 относительно скорости изменения температуры окружающей среды использовался трехконтурный теплоизолятор 1: первый контур – закрытая темная комната, второй контур – большой термос, третий контур – малый термос. Внутренние размеры малого термоса цилиндрической формы: высота 28 см, диаметр 8 см. В малый термос помещались два герметичных датчика из полиэтилена с размерами  $10 \times 12 \times 40$  мм каждый, с 2-мя электродами из нержавеющей стали и внутренним объемом

около 3 мл. Синхронность измерения проводимости воды в двух датчиках позволяла исключать влияние случайных изменений в них, не связанных с исследуемыми процессами. Датчики располагались на расстоянии друг от друга не более 4 см. Отличие измеренных значений проводимости и температуры воды с двух датчиков было небольшим и обуславливалось только качеством их градуировки. В стационарном режиме теплоизолятор 1 обеспечивал ограничение скорости изменения температуры воды в датчиках  $dT/dt$  в пределах  $\pm 0,03$  °С/ч.

В большом термосе был смонтирован электрический нагревательный элемент 6, который обеспечивал возможность повышения температуры воды в датчиках с относительно высокой скоростью  $dT/dt$ . Нагреватель 6 подключался к внешнему источнику питания 7 с напряжением 3,8 В и потребляемым током около 0,5 А.

В экспериментах использовалась дистиллированная вода с удельной электропроводностью около 2 мкС/см. Объем воды, заливаемой в каждый датчик, составлял около 1 мл, площадь поверхности границы раздела вода-воздух составляла около 0,8 см<sup>2</sup>. В обязательном порядке после заливки в каждый датчик вода в них выдерживалась не менее пяти суток до начала измерений. В каждый датчик был встроен терморезистор в стеклянном корпусе для измерения температуры воды. На датчики с выходов согласующего устройства 4 подавались синусоидальные напряжения (опорные сигналы) амплитудой 0.5 В и частотой около 200 Гц на электроды для измерения электропроводности воды и около 300 Гц на терморезисторы для измерения её температуры. Опорные сигналы формировались программным генератором в персональном компьютере 5 и подавались на

согласующее устройство 4 с выхода звуковой карты. Эти напряжения поддерживались на датчиках в течение всего времени эксперимента. Сигналы с датчиков поступали на двухканальное согласующее устройство 4, в каждом канале которого формировался суммарный сигнал из смеси указанных двух частот, несущий информацию о текущих значениях проводимости воды и проводимости терморезистора данного канала. В качестве платы сбора данных использовалась звуковая плата персонального компьютера 5, входы которой соединялась с выходами согласующего устройства. Запись и цифровая обработка сигналов осуществлялись специальной программой, которая обеспечивала цифровую частотную фильтрацию сигнала, демодуляцию, расчет удельной электропроводности и температуры воды, и графическое представление результатов обработки [3,4,7]. Измерения и регистрация полученных результатов осуществлялись в автоматическом режиме с помощью специальной подпрограммы записи. Описанный аппаратно-программный комплекс обеспечил относительную точность измерений удельной электропроводности воды в датчиках не хуже  $\pm 0,001$  мкС/см, и относительную точность измерения температуры воды – не хуже  $\pm 0,001$  °С.

Предварительные эксперименты показали, что исследуемые параметры изменяются во времени относительно медленно, поэтому регистрация электропроводности и температуры воды в датчиках выполнялась 1 раз в час в течение 1 минуты.

## Результаты экспериментов

С помощью аппаратно-программного комплекса было выполнено более десятка экспериментов продолжительностью от 1 до 10 суток. Практически во всех экспериментах проявлялась зависимость удельной электропроводности воды от скорости изменения её температуры. Для иллюстрации характера этой зависимости при нагревании воды на рисунке 2 показаны: временная зависимость температуры воды (а), временная зависимость скорости изменения температуры воды (б), временная зависимость удельной электропроводности воды (в).

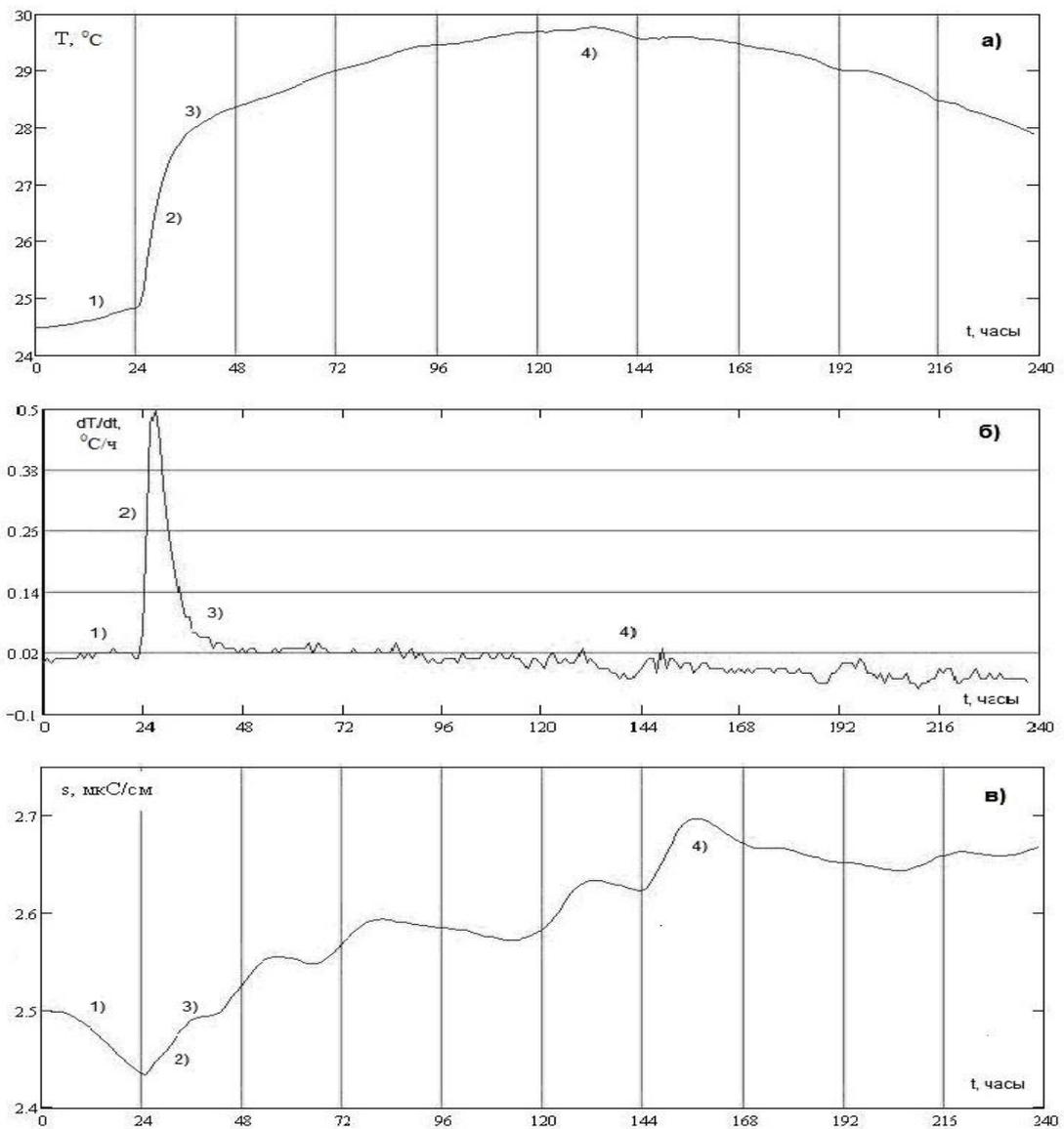


Рисунок 2. Временные зависимости температуры воды в датчике (а), скорости изменения этой температуры (б), удельной проводимости воды (в) в процессе нагрева воды

Участки (1) на графиках соответствуют исходному стационарному состоянию воды в датчике. На рис.2 видно, что на участках (1) температура воды растет в пределах 24,5- 24,8  $^{\circ}\text{C}$  со скоростью около 0,02  $^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ , а проводимость воды уменьшается в пределах 2,5 – 2,44  $\text{мкС}/\text{см}$ , т.е. нарушается стандартная

классическая зависимость проводимости от температуры, когда при увеличении температуры растёт и проводимость. В момент времени  $t = 24$  ч. был включен нагреватель 6 (рис.1). На участках графиков (2) наблюдается рост температуры воды в датчике со скоростью до  $0,5$  °C /ч и соответствующий рост проводимости воды. Из графиков на участках (3) видно, что рост температуры воды замедлился до скорости  $0,1$  °C/ч и рост проводимости воды тоже уменьшился. Таким образом, на участках графиков (2) и (3) проводимость воды растёт пропорционально росту её температуры. Участки графиков (4) соответствуют новому стационарному состоянию нагретой воды в датчике. Видно, что на участках (4) за период времени более 8 суток скорость изменения температуры воды в датчиках находилась в пределах от  $+ 0,02$  °C/ч до  $- 0,03$  °C/ч и закон изменения проводимости воды отличался от классической зависимости её от температуры, т.е. наблюдаемые на рисунке 2в флуктуации проводимости воды носили аномальный характер.

Для иллюстрации характера подобных процессов при остывании той же воды на рисунке 3 показаны: временная зависимость температуры воды (а), временная зависимость скорости изменения температуры воды (б), и временная зависимость удельной электропроводности воды (в).

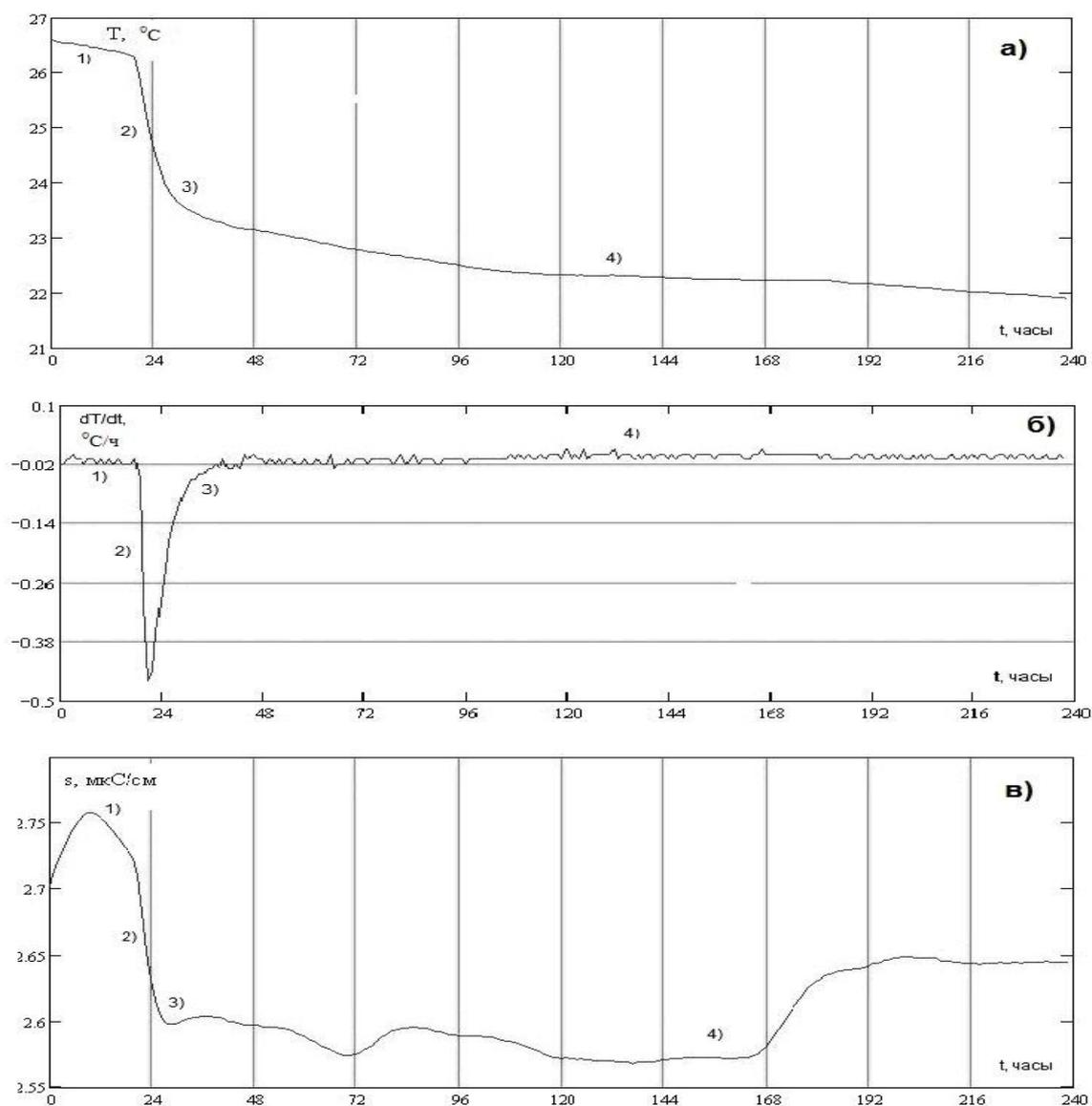


Рисунок 3. Временные зависимости температуры воды в датчике (а), скорости изменения этой температуры (б), удельной проводимости воды (в) в процессе остывания воды

Эксперимент на рисунке 3 являлся продолжением эксперимента на рисунке 2. На участках графика (1) вода находилась в условиях медленно меняющейся температуры в течение 140 часов, электронагреватель 6 был включен. Видно, что на этих участках температура воды монотонно падает в пределах 26,6 - 26,3  $^{\circ}\text{C}$  со

скоростью около  $0,02 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ , а проводимость воды сначала растет в пределах  $2,71 - 2,76 \text{ мкС}/\text{см}$ , затем уменьшается до значения  $2,72 \text{ мкС}/\text{см}$ , т.е. и здесь нарушается стандартная классическая зависимость проводимости от температуры. В момент времени  $t = 20 \text{ ч}$ . был выключен нагреватель 6 и началось охлаждение воды. Скорость охлаждения воды в датчике на участке (2) составила  $0,46 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ , на участке графика (3) – около  $0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ . Видно, что на участках графиков (2) и (3) проводимость воды падает пропорционально уменьшению её температуры. На участках (4) за период времени более 8 суток скорость изменения температуры воды в датчиках была около  $0,03 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$  и закон изменения проводимости воды также носил аномальный характер.

На рис. 4 дана временная зависимость удельной электропроводности воды в течение 8 суток, соответствующая участку (4) на рисунке 2в, для которой выполнена программная компенсация постоянного тренда роста проводимости.

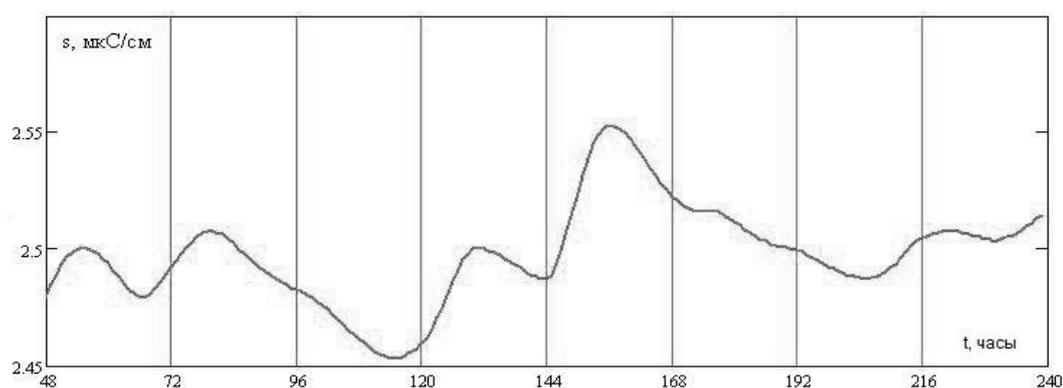


Рисунок 4. Временная зависимость удельной электропроводности нагретой воды в стационарном состоянии (участок 4, рис. 2в) после программной компенсации тренда роста проводимости

Видно, что аномальные, нелинейные флуктуации проводимости воды имеют выраженный долговременный повторяющийся характер, в частности заметен временной суточный цикл. Так же видно, что максимальная амплитуда флуктуаций находится в пределах  $\pm 2\%$ .

### **Обсуждение результатов**

Приведенные результаты экспериментов показывают, что тенденция изменения проводимости воды в целом следует за изменениями температуры, но на её классическую линейную зависимость накладывается сильное случайное возмущение.

При медленном изменении температуры воды её влияние на проводимость маскируется более сильным влиянием фактора неизвестной природы. При быстром изменении температуры медленное факторное изменение проводимости не искажает линейный характер зависимости, но изменяет температурный коэффициент проводимости.

Значение скорости  $dT/dt$  около  $0,1$   $^{\circ}\text{C}/\text{ч}$  можно считать неким условным критерием, разделяющим быстротекущие процессы, при которых наблюдается классическая (линейная) зависимость проводимости воды от её температуры, и медленные (долгопериодные) процессы, при которых зависимость проводимости от медленно меняющейся температуры проявляется аномально. В переходном диапазоне скоростей изменения температуры воды  $dT/dt = 0,1 - 1,0$   $^{\circ}\text{C}/\text{ч}$  при линейном ходе зависимости проводимости от температуры её ТКП может заметно

отличаться от табличного значения. Так для участка (2) рисунка 2 рост проводимости воды от её нагрева попадает на падающий участок факторного изменения и ТКП уменьшается до величины  $0,43 \text{ \% /}^\circ\text{C}$ . Для участка (2) рисунка 3 падение проводимости воды от её охлаждения совпадает с падающим участком факторного изменения и ТКП увеличивается до значения  $3,45 \text{ \% /}^\circ\text{C}$ . При увеличении скорости изменения температуры воды влияние медленного фактора будет уменьшаться и температурный коэффициент проводимости будет ближе к известному табличному значению  $2 \text{ \% /}^\circ\text{C}$ .

О возможном механизме проводимости воды в условиях медленно меняющейся температуры можно сделать некоторые предположения. Известно, что проводимость определяется концентрацией заряженных частиц и их подвижностью. В условиях медленно меняющейся температуры воды процесс термогенерации ионов уравнивается процессом их рекомбинации, концентрация ионов постоянна и наиболее вероятно, что флуктуации проводимости воды обусловлены флуктуациями подвижности ионов. Поскольку проводимость воды, использовавшейся в экспериментах, на два порядка выше проводимости предельно чистой воды, определяющее значение играет присутствие в воде ионов примеси. Как следует из [5], растворение в воде углекислого газа приводит в конечном итоге к увеличению концентрации наиболее подвижных ионов – протонов, которые в совокупности с протонами от тепловой диссоциации молекул воды и обуславливают её проводимость. Многие исследователи полагают, что структура воды основана на существовании кластеров, в которые объединяются молекулы воды. При этом

допускается возможность формирования кластеров, состоящих из сотен и тысяч молекул, и даже существования комплексов с размерами более 10 мкм [6]. Предполагается, что в этом случае возможен перенос протона на молекулы, образующие поверхность кластера, при этом протон мигрирует по поверхности кластера и тем самым осуществляется перенос заряда. Если рассмотренная ситуация действительно реализуется, то при изменении температуры одновременно с изменением концентрации ионов будет происходить трансформация кластерных структур, что вызовет флуктуации подвижности протонов. Что касается сильных флуктуаций, выявленных при медленном изменении температуры воды, то можно предположить, что неизвестный фактор воздействует именно на кластерную структуру воды как наиболее уязвимое и легко разрушаемое образование. В результате этого проводимость воды изменяется за счет изменения подвижности протонов. Естественно, высказанные соображения по поводу физических механизмов наблюдаемого феномена являются предположениями, требующими дальнейших исследований.

### **Выводы**

Измеренные значения температурного коэффициента проводимости дистиллированной воды в кондуктометрических ячейках в значительной степени зависят от скорости изменения температуры в процессе измерения, причем, чем ниже эта скорость, тем больше отклонения ТКП от табличного значения  $2\% / ^\circ\text{C}$ .

На классическую линейную температурную зависимость электропроводимости воды накладываются статистически значимые достаточно

большие долговременные ее вариации, наблюдаемые при скоростях изменения температуры  $dT/dt \leq 0,1^\circ\text{C}/\text{час}$  и, возможно, обусловленные флуктуациями подвижности основных носителей зарядов в воде – ионов водорода.

Временная зависимость электрической проводимости дистиллированной воды при медленных изменениях ее температуры имеет выраженный циклический аномальный характер.

### **Библиографический список**

1. Клёнов Е.А., Кухтичев А.А., Скородумов С.В. Разработка программно-аппаратного комплекса контроля физического состояния авиаспециалистов с использованием носимых устройств микроэлектроники // Труды МАИ, 2015, № 83: <http://www.mai.ru/science/trudy/published.php?ID=62178>
2. Агеев И.М., Шишкин Г.Г., Еськин С.М., Рыбин Ю.М., Шишкин А.Г. Аномальное поведение электропроводности воды при различного рода слабых воздействиях. Сборник трудов V Международного конгресса «Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине», Санкт-Петербург, 2009. С.155 – 161.
3. Рыбин Ю.М., Агеев И.М., Бубнова М.Д. Устройство сбора данных на основе звуковой карты персонального компьютера // Труды МАИ, 2011, № 48: <http://www.mai.ru/science/trudy/published.php?ID=27115>

4. Храпко Р.И., "Объемные или поверхностные силы действуют на поляризованный диэлектрик?" // Труды МАИ, 2005, № 20: <http://www.mai.ru/science/trudy/published.php?ID=34128>

5. Truman S. Light, Elizabeth A. Kingman, and Anthony C. Bevilacqua. The conductivity of low concentrations of CO<sub>2</sub> dissolved in ultra pure water from 0 – 100°C, Paper presented at the 209th American Chemical Society National Meeting, Anaheim, CA, April 2-6, 1995.

6. Смирнов А.Н., Сыроешкин А.В. Супранадмолекулярные комплексы воды // Российский химический журнал. 2004. Т. XLVIII. С. 125-135.

7. Трофимов Д.В., Баев А.Б. Применение разреженного преобразования Фурье для анализа узкополосных радиосигналов // Труды МАИ, 2015, №82: <http://www.mai.ru/science/trudy/published.php?ID=58524>