

---

---

**ПРИБОРОСТРОЕНИЕ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ БИОЛОГИИ**

---

---

УДК 546.212; 546.841

© Л. Н. Галль, С. И. Максимов, Т. С. Скуридина, Н. Р. Галль

**НИЗКОЧАСТОТНАЯ ИНДУКТИВНАЯ ДИЭЛЬКОМЕТРИЯ —  
ИНФОРМАТИВНЫЙ МЕТОД ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ  
СТРУКТУРИРОВАНИЯ ВОДЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Рассмотрена возможность изучения внутренней структуры воды по зависимости тангенса диэлектрических потерь от частоты с использованием метода низкочастотной индуктивной диэлькометрии. Экспериментальная установка для проведения измерений в диапазоне частот 40–800 кГц построена на основе стандартного куметра, модернизированного путем разработки набора специализированных катушек индуктивности. Возможности метода и экспериментальной установки продемонстрированы на примере исследования воды в водных растворах электролитов и биологически активных веществ различных концентраций, меняющихся в широких пределах. Показано, что бидистиллированная вода характеризуется падающей частотной зависимостью тангенса диэлектрической проницаемости, причем для обеспечения хорошей воспроизводимости требуется использование свежих растворов. Растворы солей щелочных металлов демонстрируют наличие сильной и немонотонной дисперсии тангенса диэлектрических потерь в интервале концентраций  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  М, приводящей к формированию линейчатых спектров, причем внутри этого интервала характер кривых существенно меняется с концентраций. При концентрациях ниже  $10^{-6}$  М растворы всех солей демонстрируют поведение, близкое к бидистилляту. Наоборот, растворы биоактивных молекул, таких как фенозан калия, сохраняют практически одинаковые спектры дисперсии в очень широком диапазоне концентраций от  $10^{-5}$  до  $10^{-16}$  М. Предложено интерпретировать измеряемую низкочастотную область спектра тангенса диэлектрических потерь как следствие внутренней структуры воды, возникающей в контакте с ионами и органическими молекулами.

*Кл. сл.:* структурирование воды, электролиты, радиоспектрометрия, диэлькометрия

**ВВЕДЕНИЕ**

На современном уровне развития науки особенно востребованными оказываются методы, позволяющие получать информацию о надмолекулярной, наноразмерной структуре вещества. Особое значение имеют возможности осуществления такой диагностики в отношении жидкой фазы, где субмолекулярные ассоциаты являются неустойчивыми, а современные методы электронной микроскопии — неэффективными. При этом именно надмолекулярные объекты в воде и водных растворах ответственны за характер процессов, протекающих в живых системах, и есть все основания полагать, что многие процессы в неживых системах также определяются наноразмерной структурой растворителя. В настоящее время объем знаний о таких структурах в биологических жидкостях, да и в неорганических системах, весьма мал. Это, безусловно, связано не только с невероятной сложностью процессов, протекающих в жидкостях, но и с отсутствием экспериментальных методов, позволяющих надежно интерпретировать внутреннюю структуру жидкостей и растворов. До настоящего времени не существует общепри-

знанных универсальных экспериментальных способов определения состава, структуры и концентраций ассоциатов и комплексов, возникающих в водных растворах. Для получения такой информации обычно используются традиционные физические методы молекулярных исследований, в которых интерпретируются те или иные минорные характеристики метода, а именно уширение и тонкие сдвиги линий в ИК-спектроскопии, уширение рефлексов в дифракционных методах и т. д. Наиболее информативным методом до последнего времени оставалась ИК-спектроскопия, с использованием которой были получены уникальные результаты, демонстрирующие образование структур в растворах [1]. С развитием новых возможностей лазерной техники ее методы также стали активно привлекаться к исследованию водных растворов. Так, метод лазерного светорассеяния позволил не только визуализировать образование ассоциатов в водных растворах, но и определить их распределение по размерам в предположении об их простейших геометрических формах [2].

Экспериментальные исследования последних двадцати лет принципиально поколебали принятую в традиционной химии концепцию бесконеч-

но разбавленных растворов, согласно которой при разбавлении растворы достаточно быстро приобретают свойства чистых растворителей. В экспериментах с растворами целого ряда органических и биоорганических молекул в [1] и в [2] было показано, что многие биоактивные вещества в водных растворах ведут себя "неклассическим" образом, т. е. образуют с растворителем-водой структуры (ассоциаты) достаточно больших размеров, в десятки и даже сотни нанометров. Они были названы А.И. Коноваловым наноассоциатами [2], и выявляются вплоть до очень высоких степеней разбавления. Наноассоциаты, образующиеся вокруг "неклассических" молекул, имеют широкое распределение по размерам, немонотонно изменяющееся со степенью разбавления, и метод динамического лазерного светорассеяния позволяет оценить их средний размер как 200–400 нм. Однако этот метод не дает информации об энергиях, необходимых для образования структур и их поддержания, а, кроме того, структуры меньших размеров им уже не визуализируются.

В связи с этим представляется весьма полезным развитие и совершенствование еще одного физического метода, дающего косвенную, но весьма надежную информацию о наличии надмолекулярных структур в воде, а именно метода низкочастотной индуктивной диэлькометрии (L-диэлькометрии), развитого в 80-х годах в МГУ школой В.Ф. Киселева [3] и усовершенствованного Л.П. Семихиной [4]. Этот метод, основанный на измерении спектральных зависимостей диэлектрических потерь от частоты электромагнитного поля в низкочастотном, недоступном другим методам диапазоне, позволяет наблюдать результаты структурообразования воды, находящейся в контакте с инициатором этого процесса (ионом, молекулой, поверхностью твердого тела ("стенки") и т. д.), и может дать обширную информацию об энергетических характеристиках водных ассоциатов.

### ОПИСАНИЕ МЕТОДА L-ДИЭЛЬКОМЕТРИИ

Метод L-диэлькометрии — это метод, в котором диэлектрические жидкости помещаются в слабое вихревое электрическое поле соленоидальной катушки индуктивности (L-ячейки), входящей в последовательный колебательный LC-контур измерителя добротности (куметра), вторым элементом которого является образцовый конденсатор переменной емкости, обеспечивающий настройку контура в резонанс на частоте питающего напряжения. В свою очередь, катушка индуктивности выполняется в виде соленоида с отверстием по оси, в который

(рис. 1, а) вставляется стеклянная пробирка с исследуемым раствором (пробой) [4].

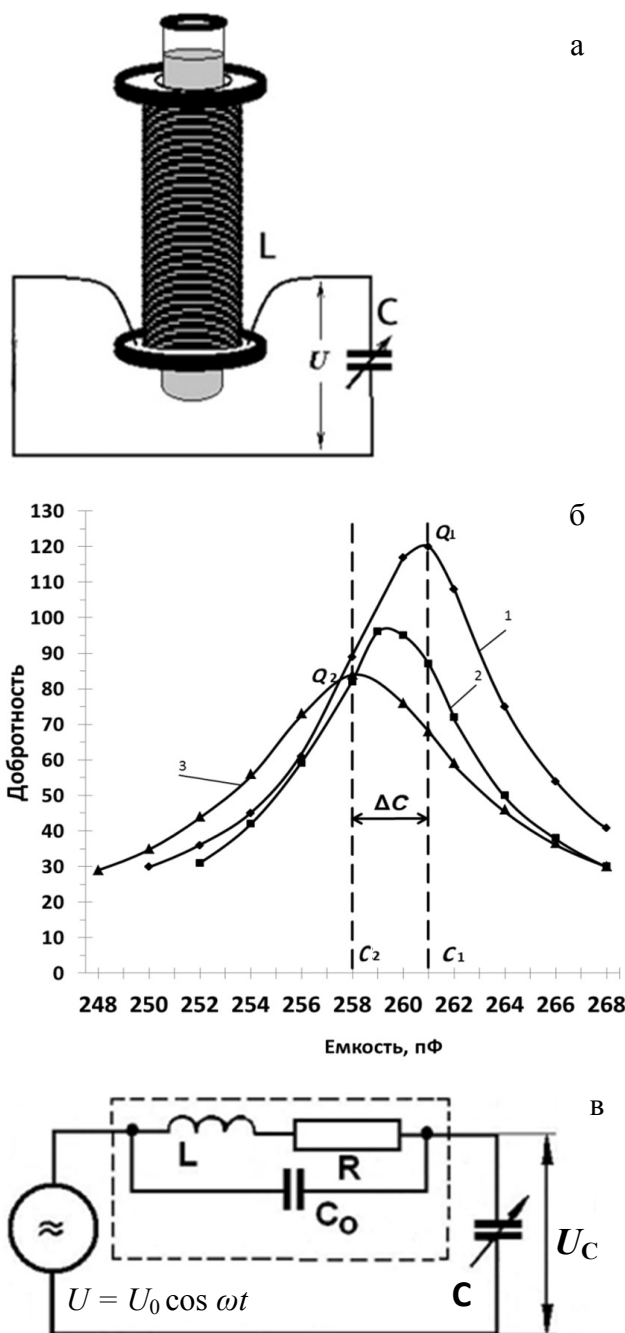


Рис. 1. Схема и основные характеристики экспериментальной установки.

а — упрощенная конфигурация куметра с измерительной L-ячейкой и введенной в нее пробиркой с жидкостью; б — резонансные кривые колебательного контура куметра с L-ячейкой на частоте 100 кГц без пробы (1), после внесения пробирки с бидистиллятом (2), после внесения пробирки с раствором  $\text{LiNO}_3$  в концентрации  $1 \cdot 10^{-5}$  М (3); в — эквивалентная схема измерений

Суть метода демонстрирует рис. 1, б, согласно которому ввод сосуда с жидкостью внутрь L-ячейки, подключенной к колебательному контуру куметра, приводит к уменьшению добротности  $Q$  и емкости  $C$  контура при резонансе, что свидетельствует об изменении как активного, так и реактивного сопротивления ячейки.

Как показано в [4], при достаточно больших величинах добротности  $Q > 20$  смещение резонансной емкости определяется только изменением реактивных параметров ячейки, и изменение реактивной части диэлектрической константы прямо пропорционально величине  $\Delta C$ . Активная часть диэлектрической константы может быть вычислена из изменения добротности катушки. С целью избежать проблем абсолютной калибровки измерений в [4] предложено использовать величину тангенса угла диэлектрических потерь, представляющего собой отношение активной части диэлектрической константы для раствора, помещенного в катушку индуктивности, к ее реактивной части,  $\operatorname{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ . Для любой из катушек индуктивности в интервале частот, в котором для нее может наблюдаться резонанс, эта величина может быть найдена по формуле

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

где  $Q_{f1}$  и  $C_1$  — добротность контура без пробы и емкость подстроечного конденсатора в момент резонанса, а  $Q_{f2}$  и  $C_2$  — те же параметры контура в резонансе при наличии пробы. Поскольку собственная емкость катушек составляет несколько пФ (см. таблицу), а емкость подстроечного конденсатора лежит в интервале 40–450 пФ, для расчета  $\operatorname{tg}\delta$  можно использовать упрощенную формулу

$$\operatorname{tg}\delta = (Q_1 C_1 - Q_2 C_2) / (Q_1 Q_2 (C_1 - C_2)). \quad (2)$$

При величинах  $Q \geq 20$  и имеющихся значениях  $C_0$  ошибка в определении  $\operatorname{tg}\delta$ , вычисляемого по формуле (2), не превышает 1 % по сравнению с ее величиной, вычисляемой по формуле (1).

## РАЗРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Поскольку с каждой измерительной катушкой условие резонанса фиксируется лишь в относительно узком диапазоне частот порядка нескольких десятков или сотен килогерц, для измерения частотных зависимостей  $\operatorname{tg}\delta$  и  $\varepsilon_L$  растворов в рабочем диапазоне 40–800 кГц необходим комплект измерительных катушек индуктивности одинакового геометрического размера со значениями индуктивности, обеспечивающими перекрытие их частотных диапазонов. Катушки наматывались медной проволокой на диэлектрический каркас из материала с минимальной величиной собственной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_k$ . В качестве материала каркаса был использован фторопласт-4, для которого  $\varepsilon_k$  близка к 2 практически во всем диапазоне изменения частотного диапазона измерений (40–800 кГц) [5]. Как показали тестовые измерения, это позволило практически полностью устранить собственные артефакты катушек. Диаметр каркаса 30 мм, его длина 200 мм для всех катушек. Для таких размеров, как было показано в [4], реализуется наилучший по интенсивности сигнала режим измерения  $Q$  и  $C$ , необходимых для расчета величины  $\operatorname{tg}\delta$ . Внутренний диаметр отверстия в каркасе 26 мм, что позволяет использовать для исследования растворов стандартные пробирки, плотно фиксированные в катушке. Поскольку точность измерений, основанная на изменении как активной, так и реактивной составляющих импеданса катушки, напрямую зависит от ее паразитных параметров — сопротивления  $R$  и собственной емкости  $C_0$ , — они при изготовлении катушек минимизировались при одновременной максимизации индуктивности  $L$ .

Параметры катушек, изготовленных для комплекса изучения структурирования воды, представлены в таблице.

Параметры катушек индуктивности

Параметры	Номер катушки			
	1	2	3	4
Число витков, $n$	3450	1585	1110	580
Число слоев	23	11	7	3
Сопротивление $R$ , Ом	36.6	25.7	14.1	5.1
Индуктивность $L$ , мГн	51	32	9.6	1.03
Собственная емкость $C_0$ , пФ	16	8.5	7.8	6
Частотные пределы, кГц	31–106	43–155	77–270	240–810

Если зависимость  $\text{tg}\delta$  измеряется в большом частотном диапазоне и для этого требуется использовать более одной катушки, то на границе диапазона несколько экспериментальных точек определяются на двух катушках для корректного сшивания данных. Во всех случаях разница в экспериментальных данных для соседних катушек не превышает 5 %.

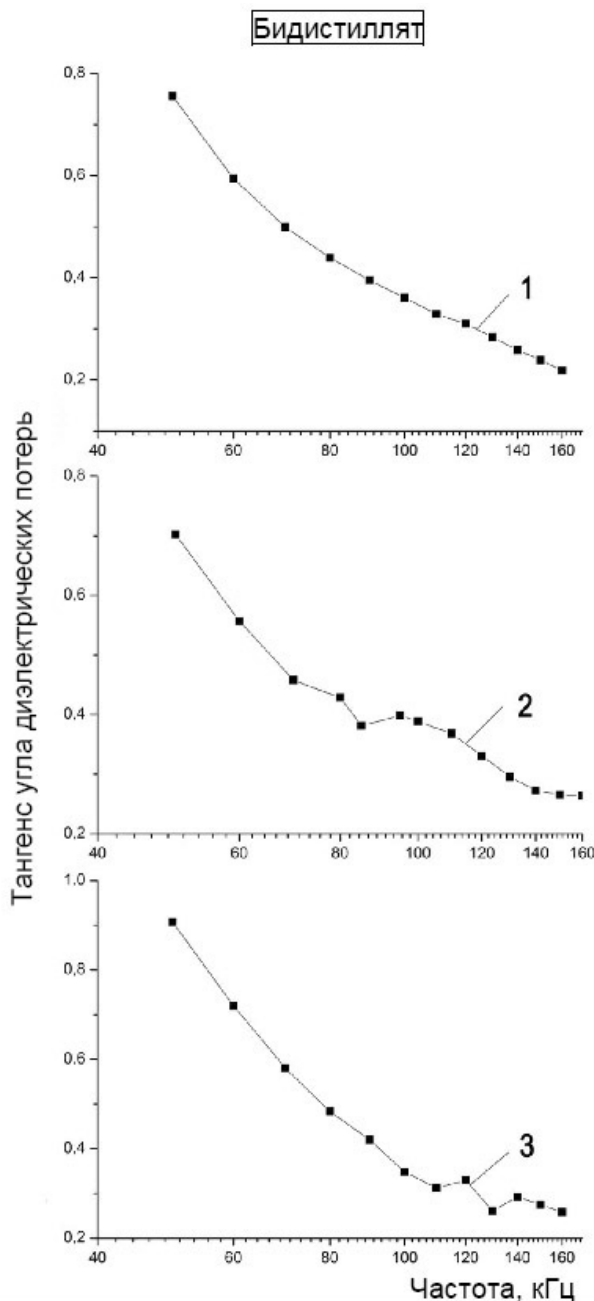
### ПРИМЕРЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Условия и материалы экспериментов

Для определения возможностей метода и реализующей его экспериментальной установки при исследовании процессов структурирования воды в водных растворах веществ с различными свойствами были проведены измерения  $\text{tg}\delta$  для чистой бидистиллированной воды в стеклянных пробирках, растворов электролитов — солей  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{CsCl}$ , — растворов двух биологически активных веществ — трипептида глутатиона и фенозана калия. Измерения проводились в диапазоне частот от 45 до 800 кГц при изменении концентраций растворенных веществ в диапазоне от  $10^{-2}$  до  $10^{-16}$  М. Во всех случаях дисперсия  $\text{tg}\delta$  в диапазоне измерений по частоте, а также при изменении концентраций растворов представляла собой хорошо воспроизводимые спектральные характеристики, позволяющие наблюдать процессы структурирования в растворах исследуемых веществ, в том числе и изменение этих структур во времени.

#### Бидистиллированная вода в стеклянной пробирке

Для бидистиллированной воды зависимость  $\text{tg}\delta$  от частоты  $f$  в диапазоне измерений от 45 до 800 кГц не демонстрирует структурных пиков и в логарифмическом масштабе представляет собой гладкую кривую, близкую к экспоненте. Типичная кривая, полученная для "свежего" бидистиллята, представлена на рис. 2 (кривая 1). На рисунке представлена также типичная зависимость  $\text{tg}\delta(f)$  для бидистиллята, постоявшего 3 дня в стеклянной бутылке с притертой пробкой (кривая 2), а кривая 3 — зависимость для "свежего" бидистиллята в пробирке, имеющей не наблюдаемый глазом дефект поверхности (дефект при изготовлении). В обоих последних случаях на зависимости  $\text{tg}\delta(f)$  наблюдаются структурные пики, причем на дефектных пробирках характерные для данной пробирки пики проявляются сразу же и всегда однозначно воспроизводятся. При хранении бидистиллята в стеклянной таре уже на второй день на за-



**Рис. 2.** Типичные зависимости  $\text{tg}\delta$  как функции частоты  $f$  для бидистиллированной воды (логарифмический масштаб):

1 — свежеприготовленный бидистиллят; 2 — бидистиллят, хранившийся в стеклянной таре; 3 — свежеприготовленный бидистиллят в "дефектной" пробирке

висимости  $\text{tg}\delta(f)$  появляются слабые выпуклости, которые далее преобразуются во вполне четкие, хоть и очень широкие, пики. По-видимому, их можно связать с выщелачиванием катионов металлов из окислов, образующих массу легкоплав-

ких стекол стандартной химической посуды. Приведенные данные показывают, что для получения надежных результатов в диэлектрических измерениях все коммерческие пробирки должны быть тщательно промерены с использованием свежего бидистиллята и "дефектные" отбракованы.

Отметим, что воспроизводимость кривых, представленных на рис. 2, очень хорошая: так положения максимумов на "дефектных" кривых воспроизводятся с точностью порядка 2–3 кГц, а кривые для свежеприготовленного бидистиллята ложатся одна на другую с точностью порядка 5–6 %. Это позволяет использовать свежеприготовленный бидистиллят как стандартный образец для калибровки прибора и оценки роли наводок за счет работающих поблизости радиоэлектронных устройств.

### Растворы солей щелочных металлов

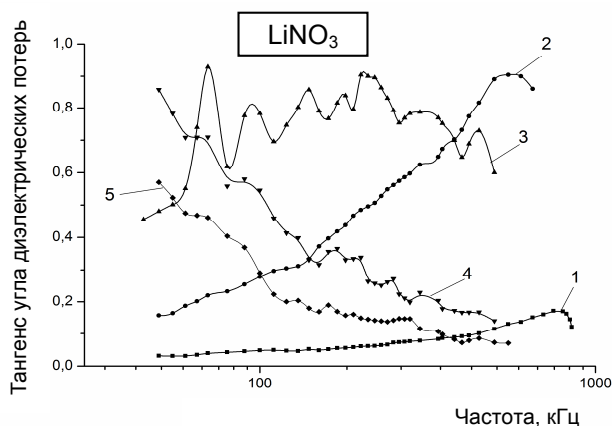
Известно, что кинетические свойства водных растворов электролитов во многом зависят от взаимодействия продуктов диссоциации солей — катионов и анионов — с молекулами воды раствора. Уже более 60 лет тому назад было показано [6], что в то время как ряд ионов уменьшает подвижность ближайших к ним молекул воды, около некоторых ионов молекулы воды, наоборот, становятся более подвижными, чем в чистой воде. Это явление было названо соответственно положительной и отрицательной гидратацией. Особенности гидратации характеризуются координационным числом иона, под которым понимается

среднее число постоянно сменяющихся молекул воды, составляющих в растворе его непосредственное окружение. Для изучения гидратации ионов металлов и координационных чисел ионов в химии традиционно использовался термохимический метод, основанный на измерении интегральной теплоты растворения солей в воде и в водных растворах кислот ряда концентраций. Этим методом было показано, что в ряду щелочных металлов ионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  обладают положительной гидратацией, в то время как ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и большинство анионов — отрицательной. Эта точка зрения в настоящее время доказана множеством экспериментов с применением весьма совершенных современных методов [7]. Считая, что ионы переориентируют только ближайшие к ним молекулы воды, основатель этих исследований О.Я. Самойлов утверждал, что "состояние исследованных ионов в разбавленных растворах в смысле окружения молекулами воды соответствует наименьшему возможному изменению структуры воды при образовании раствора". Однако термохимический метод позволяет исследовать растворы до концентраций не ниже чем  $10^{-3}$  М, и указанное заключение по существу относится соответственно только к достаточно высоким концентрациям растворов электролитов [6].

На рис. 3 представлены спектральные зависимости  $\text{tg}\delta(f)$  для водного раствора соли  $\text{LiNO}_3$  в диапазоне концентраций от  $10^{-2}$  до  $10^{-6}$  М при комнатной температуре. Из рисунка видно, что уже при концентрации  $2 \cdot 10^{-4}$  М кривая перестает носить монотонный характер и приобретает вид линейчатого спектра, характер которого сохраняется при уменьшении концентрации вплоть до  $10^{-6}$  М. Наблюдаемые пики расположены в широком интервале частот от  $\sim 40$  до  $\sim 700$  кГц, что позволяет предположить достаточно большой набор различных взаимодействий с водой, обусловленных наличием катионов и анионов в растворе. При более высоких разбавлениях кривые сглаживаются, и характер частотной зависимости начинает приближаться к распределению, характерному для бидистиллята. При концентрациях, близких к  $10^{-7}$  М, вклад структур, создаваемых ионами, этим методом практически уже не измеряется.

Отметим, что положения всех пиков на кривых хорошо, с точностью порядка 2–3 кГц, воспроизводятся от эксперимента к эксперименту. В то же время относительные амплитуды пиков воспроизводятся хуже, и их разброс может достигать 40–50 %. На наш взгляд, это отражает сложные с физической точки зрения процессы структурирования воды, видимо, сильно зависящие от трудно контролируемых внешних условий.

Аналогичные кривые, хотя и различающиеся многими экспериментальными деталями, получе-



**Рис. 3.** Зависимость  $\text{tg}\delta$  от частоты для водных растворов  $\text{LiNO}_3$  разных концентраций. Концентрация раствора (М): 1 —  $2 \cdot 10^{-2}$ ; 2 —  $1 \cdot 10^{-3}$ ; 3 —  $2 \cdot 10^{-4}$ ; 4 —  $2 \cdot 10^{-5}$ ; 5 —  $1 \cdot 10^{-6}$

ны и для других щелочных металлов: Na, K и Cs. Во всех случаях при концентрациях ниже  $10^{-6}$  М измеренные кривые близки к таковым для бидистиллята, причем для каждого металла имеется своя область концентраций, где наблюдаются выраженные линейчатые спектры и своя концентрационная граница.

### Растворы биоактивных молекул

Водные растворы биоактивных молекул в отличие от ионов электролитов при диэлектрических измерениях демонстрируют способность к структурированию воды в широком диапазоне концентраций, что полностью совпадает с результатами, полученными в экспериментах А.И. Ковалова [2].

На рис. 4 представлены распределения  $\text{tg}\delta(f)$  для водного раствора фенозана калия для трех концентраций:  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-6}$  и  $1 \cdot 10^{-16}$  М, выдержанных сутки после разведения. Структурная формула фенозана калия, представленная на рис. 4, показывает присутствие в молекуле двух гидрофильных центров, образованных протоном и калием, что предполагает возможность роста объемных протяженных водных структур. Как видно из рисунка, фенозан калия образует достаточно много различных водных структур, причем количество структурных пиков измеряемой интенсивности мало изменяется при разведении, а положение основных пиков на шкале частот практически не меняется при уменьшении концентрации растворенного фенозана калия. Эти результаты вполне укладываются в модель, предложенную нами в [8].

Метод низкочастотной индуктивной диэлектрической метрологии позволяет не только фиксировать изменения структур воды, образующихся на биологически активных молекулах, но и наблюдать некоторые химические процессы, происходящие с молекулами, в частности, окисление их гидрофильных групп. На рис. 5 представлено изменение распределения  $\text{tg}\delta(f)$  со временем для глутатиона — одной из главных тиолсодержащих молекул живого организма. Рисунок показывает, что структурирование воды гидрофильной тиоловой группой глутатиона, находящегося в водном растворе, через 3 дня практически полностью прекращается, что наблюдается по исчезновению структурных пиков на частотной зависимости  $\text{tg}\delta(f)$  и подтверждается изменением его химической активности.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные выше экспериментальные данные свидетельствуют, что сложные линейчатые спектральные зависимости, получаемые в L-ячейке, отражают реальные физические процессы в вод-

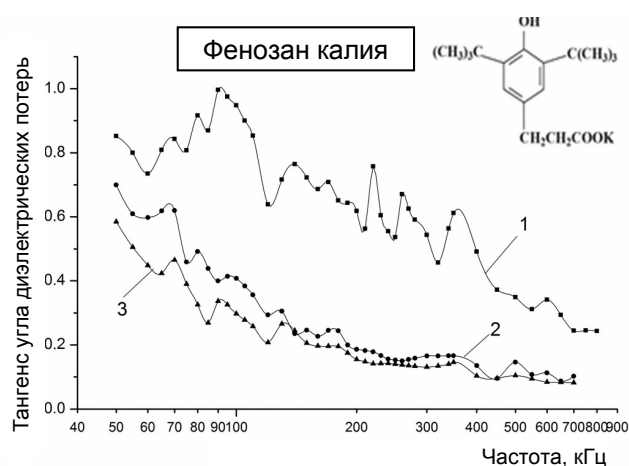


Рис. 4 Зависимость  $\text{tg}\delta$  от частоты для водного раствора фенозана калия.

Концентрация раствора (М): 1 —  $1 \cdot 10^{-4}$ ; 2 —  $1 \cdot 10^{-6}$ ; 3 —  $1 \cdot 10^{-16}$

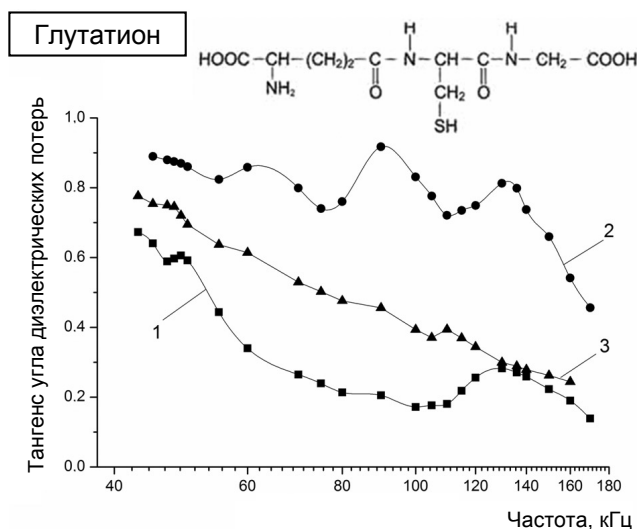


Рис. 5. Зависимость  $\text{tg}\delta(f)$  для водного раствора глутатиона с концентрацией  $1 \cdot 10^{-4}$  М от времени.

1 — свежеразведенный раствор; 2 — тот же раствор через сутки после разведения; 3 — тот же раствор через неделю после разведения

ном растворе и являются их индикаторами. Сам факт немонотонных частотных зависимостей тангенса диэлектрических потерь в области частот в десятки и сотни килогерц является совершенно нетривиальным и требует развития физических моделей для объяснения наблюдаемого спектрального эффекта.

Интерпретация этого эффекта требует одновременной разработки как количественных теоре-

тических представлений о структуризации молекул воды растворенными ионами и молекулами, так и корректного теоретического описания радиотехнической схемы используемой экспериментальной ячейки. На сегодняшний день теория такой ячейки отсутствует, и ее разработка остается сложной научной задачей, выходящей за пределы этой статьи. Что же касается структурирования воды, то такая модель была нами предложена [8], и факт немонотонности частотной зависимости  $\text{tg}\delta$  с формированием выраженных пиков, специфичных по отношению к растворенному веществу и его концентрации, может рассматриваться как одно из ее подтверждений.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплекс экспериментальных исследований структур воды, образующихся в водных растворах как неорганических молекул электролитов, так и молекул, обладающих высокой биологической активностью, показал, что путем правильной реализации параметров катушек в колебательном контуре куметра, исключающей вклад их артефактов, метод низкочастотной индуктивной диэлькометрии становится эффективным новым методом для изучения явления структурирования воды. В такой реализации метод позволяет наблюдать и фиксировать реактивные и активные потери в растворе как проявление образующихся водных структур, на основании которых могут быть изучены и верифицированы модели процессов структурирования, в том числе и для живых систем.

*Авторы приносят свою глубокую благодарность вед. инженеру В.А. Ледневу за изготовление катушек индуктивности и инженеру И.Р. Галлю за активное участие в проведении измерений.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жуковский А.П., Ровнов Н.В., Жуковский М.А. Сравнительное исследование структуры микрорасслаивающихся растворов вода—диоксан и вода—диметилсульфоксид // ЖСХ. 1993. Т. 34, № 4. С. 83–88.
2. Коновалов А.И. Образование наноразмерных молекулярных ансамблей в высокоразбавленных водных растворах // Вестник РАН. 2013. Т. 83, № 12. С. 1076–1082. Doi: 10.7868/S0869587313120050.
3. Киселев В.Ф., Салецкий А.М., Семихина Л.П. О влиянии слабых магнитных полей и СВЧ-излучения на некоторые диэлектрические и оптические свойства воды и водных растворов // Теор. и эксп. химия. 1988. № 3. С. 330–334.
4. Семихина Л.П. Индуктивный метод определения диэлектрических свойств жидкостей // Научное приборостроение. 2005. Т. 15, № 3. С. 83–87. URL: <http://213.170.69.26/mag/2005/full3/Art8.pdf>.
5. Брацыгин Е.А., Шульгина Э.С. Технология пластических масс: Учебное пособие для техникумов. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 121 с.
6. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР (Ин-т общей и неорганической химии), 1957. 179 с.
7. Лященко А.К., Новскова Т.А. Структурная динамика и спектры ориентационной поляризации воды и других жидкостей // Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз. Под ред. А.Ю. Цивадзе. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. С. 417–500 (Глава 7).
8. Галль Л.Н., Галль Н.Р. К вопросу о природе аномальных физико-химических свойств сильно разбавленных водных растворов // Доклады РАН. 2015. Т. 461, № 6. С. 673–676. Doi: 10.7868/S0869565215120142.

*Институт аналитического приборостроения РАН, г. Санкт-Петербург (Галль Л.Н., Максимов С.И., Скуридина Т.С., Галль Н.Р.)*

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург (Галль Н.Р.)*

Контакты: Галль Лидия Николаевна,  
lmgall@yandex.ru

Материал поступил в редакцию 24.11.2015

## LOW FREQUENCY INDUCTIVE DIELCOMETRY — INFORMATIVE METHOD FOR THE STUDY OF THE STRUCTURING OF WATER IN AQUEOUS SOLUTIONS

L. N. Gall<sup>1</sup>, S. I. Maximov<sup>1</sup>, T. S. Skuridina<sup>1</sup>, N. R. Gall<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg, Russia*

<sup>2</sup>*Ioffe Physical Technical Institute of the RAS, Saint-Petersburg, Russia*

Possibility to study inner water structure using frequency dependence of dielectric loss tangent by low-frequency inductive dielcometry has been considered. Experimental setup at the range 40–800 kHz was based on a standard Q-meter with specialized inductance coils. Features of the method and setup have been demonstrated using bi-distilled water, and solutions of non-organic electrolytes and biologically active molecules with concentrations varied in a wide range.

It has been shown that bi-distillate water presents decreased frequency dependences of dielectric loss tangent; one should use fresh samples to provide good reproducibility. LiNO<sub>3</sub> solutions shows strong and non-monotonic dispersion of dielectric loss tangent for the concentration range of 10<sup>-4</sup>–10<sup>-6</sup> M; this results in formation of discrete spectra, strongly variable with concentration within the range. At a concentration < 10<sup>-6</sup> M, lithium salts present curves similar to those for bi-distillate. On the contrary, bio-active molecular solutions, like potassium phenozan, show nearly similar dispersion spectra for a very wide concentration range at least from 10<sup>-5</sup> to 10<sup>-16</sup> M.

We propose to interpret the low frequency range of the dielectric loss tangent spectrum as a result of inner water structure originated in contact with the ions and organic molecules.

*Keywords:* structuring of water, electrolytes, radiospectroscopy, dielcometry

1. Zhukovskiy A.P., Rovnov N.V., Zhukovskiy M.A. [Comparative research of structure of the microstratified solutions water—dioxane and water—a dimethyl sulfoxide]. *Zhurnal strukturnoy khimii* [Journal of structural chemistry], 1993, vol. 34, no. 4, pp. 83–88. (In Russ.).
2. Konovalov A.I. [Formation of nanodimensional molecular ensembles in the high-diluted water solutions]. *Vestnik RAN* [Bulletin of the Russian Academy of Sciences], 2013, vol. 83, no. 12, pp. 1076–1082. Doi: 10.7868/S0869587313120050. (In Russ.).
3. Kiselev V.F., Salezkiy A.M., Semichina L.P. [About influence of weak magnetic fields and microwave radiations on some dielectric and optical properties of water and water solutions]. *Teoreticheskaya i eksperimental'naya khimiya* [Theoretical and experimental chemistry], 1988, no. 3, pp. 330–334. (In Russ.).
4. Semichina L.P. [An inductive method for determination of dielectric properties of liquids]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Science Instrumentation], 2005, vol. 15, no. 3, pp. 83–87. URL: <http://213.170.69.26/mag/2005/full3/Art8.pdf>. (In Russ.).
5. Brazychin E.A., Shul'gina E.S. *Technologiya plasti-cheskich mass: Uchebnoe posobie dlya tekhnikumov. 3-e izd., pererab. i dop.* [Technology of plastics: Manual for technical schools. 3rd ed., additional.], Leningrad, Chimiya Publ., 1982. 121 p. (In Russ.).
6. Samoylov O.Ya. *Struktura vodnykh rastvorov elektrolitov i gidrataziya ionov* [Structure of water solutions of electrolytes and hydration of ions]. Moscow, Izd-vo AN SSSR (In-t obschey i neorgan. khimii), 1957. 179 p. (In Russ.).
7. Lyaschenko A.K., Novskova T.A. [Structural dynamics and ranges of orientation polarization of water and other liquids]. *Strukturnaya samoorganizatsiya v rastvorach i na granize razdela faz. Pod red. A.Yu. Zivadze* [Structural dynamics and ranges of orientation polarization of water and other liquids. Ed. A.Yu. Zivadze], Moscow, Izd-vo LKI, 2008, pp. 417–500 (Part 7). (In Russ.).
8. Gall L.N., Gall N.R. [To a question of the nature of abnormal physical and chemical properties of strongly diluted water solutions]. *Doklady RAN* [Reports of the Russian Academy of Sciences], 2015, vol. 461, no. 6, pp. 673–676. Doi: 10.7868/S0869565215120142. (In Russ.).

Contacts: Gall Lidiya Nikolaevna,  
Ingall@yandex.ru

Article received in edition: 24.11.2015