

一种新的微波频率下混合电解质水溶液复等效介电常数的计算方法

杨晓庆, 黄卡玛

(四川大学电子信息学院, 四川成都 610064)

摘 要: 目前, 大部分电解质水溶液的等效介电常数计算模型是针对静止频率下其实部进行的. 而对于实部与虚部同时计算方法的报道中, 都是通过大量实验测量, 利用德拜参数拟合而得到相应结果的, 且局限于少数几种溶液, 例如盐水和海水等. 本文中, 通过实验得到了不同电解质水溶液的复等效介电常数, 基于此实验结果, 提出了一个新的计算模型, 引入了不同离子的复影响因子的概念, 用来计算微波频率下电解质水溶液的复等效介电常数. 在 915 MHz 和 2450 MHz 下, 比较了实验结果和计算结果, 它们比较好地符合, 从而证明了公式的有效性. 这将为微波化学中微波加热稀溶液化学反应中的电磁场和温度分布计算提供基础, 同时也将对地球物理、遥感以及水污染监测等相关领域研究有帮助.

关键词: 微波; 电解质水溶液; 复等效介电常数; 计算模型

中图分类号: TP72 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112 (2006) 02-0356-05

The New Method to Calculate the Complex Effective Permittivity of Mixed Aqueous Electrolyte Solution at Microwave Frequency

YANG Xiao-qing HUANG Karma

(College of Electronics and Information Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610064 China)

Abstract Some models have been established to calculate the static dielectric constant of aqueous electrolyte solution. Others models based on the fitting parameters in Debye's equation by a lot of experiments and consequently were used to calculate the real and imaginary part of the complex effective permittivity of few aqueous electrolyte solutions such as saline water and seawater. Here, the effective permittivity for various aqueous electrolyte solutions at microwave frequency has been gotten by the experiments, and we introduce the complex impact factor of different ion based on the experimental data and proposed a new model to calculate the complex effective permittivity of aqueous electrolyte solutions at microwave frequency. The calculated results are compared with the measured results at 915 MHz and 2450 MHz. The good agreement can be observed. This study offers base to calculate the distribution of electromagnetic field and temperature in the chemical reaction in dilute solution irradiated by microwaves and high potential applications of the method in the fields of geophysics, remote sensing and inspection of water pollution.

Key words microwave; aqueous electrolyte solution; complex effective permittivity; calculation model

1 引言

电解质水溶液的介电特性一直是包括化学、地球物理、遥感和环境等在内的诸多学者感兴趣的内容, 就这一主题, 现在已经有大量的相关文献和报道^[1]. 通过在微波频率下电解质水溶液的复等效介电常数的研究, 我们可以进一步研究水分子在电解质水溶液中的结构和动力学变化, 了解不同电解质溶液对微波的吸收和反射情况, 并且

获得相应溶液的德拜参数. 同时, 化学反应中, 多数属于液相反应^[2], 这一研究也为微波辐射下稀溶液中化学反应的电磁场和温度分布计算提供基础, 从而对微波同溶液的相互作用机理与微波加热等问题的进一步研究提供可能. 这样, 在研究微波化学、地球物理、遥感和环境监测等问题时, 电解质水溶液的复等效介电常数的研究就成为了一个关键点. 但是, 大多数现有模型都是针对计算静止频率下介电常数实部提出的^[3~5]. 另外的一部分可以计算复等效

收稿日期: 2004-11-08 修回日期: 2005-10-27

基金项目: 国家杰出青年科学基金 (No. 60125102)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

介电常数的模型,也都是通过大量实验,基于对不同溶液的德拜参数的拟合,仅仅对于纯水、氯化钠溶液和海水等少数溶液的复等效介电常数进行计算的^[6-9],而且这些通过德拜参数拟合的方法其计算过程相对复杂,需要大量实验为基础,仅仅一阶德拜方程就有 3 个参数需要拟合。同时,每当溶液的离子种类等发生变化时,一般都需要重新拟合,所以适用范围十分有限,在计算一些例如已知溶液复等效介电常数而想得到溶液不同离子浓度时也非常不方便。所以,提出一个新的计算电解质溶液的复等效介电常数的模型是很有必要的。

前人对介电常数的研究,一直是沿两条不同的途径向前发展的。其一:利用微观统计方法、极化机理来计算介质的介电常数;另一条途径是:利用实验方法测量和理论计算两种途径所得到的结果相互检验相互补充得到介质的介电常数。由于水的强极性,对于电解质水溶液的介电常数的准确求解仅仅通过理论是非常困难的。早期文献中对电解质水溶液介电特性的研究表明:在电解质溶液浓度不高的情况下,溶液的介电常数实部随离子浓度提高而直线下降,并且不同离子对水的介电常数的影响不同^[10]。本文正是基于这一基础,引入了一个表征不同离子对溶液复等效介电常数的影响大小的复影响因子,(在同一温度下)采用终端开路同轴线对各种不同浓度的电解质水溶液在微波频率下的复等效介电常数进行测量和分析,提出一个基于实验测量结果的计算微波频率下电解质水溶液复等效介电常数的新的模型。在 915MHz 和 2450MHz 通过公式计算了电解质水溶液混合物的复等效介电常数,实验测量结果和计算结果取得了较好的一致。这个计算模型可以用来计算不同浓度的各种电解质水溶液的复等效介电常数。

2 实验和方法

在实验中以 KXS-A 恒温水槽来控制烧杯中溶液的温度,采用 Agilent E8362B 微波矢量网络分析仪和终端开路同轴探头在 915MHz 和 2450MHz 测量烧杯中不同电解质溶液的反射系数^[11]。待测溶液放于烧杯中,为了提高测量准确性,烧杯的高度和直径大于波长的 5 倍。实验系统如图 1

(1) 实验中,在 9℃ 恒温下将分析纯 KOH、H₂SO₄、CH₃COOH、CH₃COOK、CH₃COONa、Na₂SO₄、KNO₃ 分别溶于二次去离子水中,制得浓度分别为 0.05mol/L、0.1mol/L、0.15mol/L、0.2mol/L 的各种电解质水溶液,在图

1 所示测量系统中得到它们的反射系数的幅度和相位。在 915MHz、2450MHz 这两个频点,采用基于电容模型的方法^[12]来计算被测电解质溶液的在相应频率下的复等效介电常数。计算结果如表 1 和表 2 所示。

表 1 电解质溶液的复等效介电常数 (915MHz, 9℃)

电解质溶液	浓度 (mol/L)	测量值		浓度 (mol/L)	测量值	
		ϵ'_{eff}	ϵ''_{eff}		ϵ'_{eff}	ϵ''_{eff}
KOH	0.05	84.2133	9.2657	0.15	82.3887	16.0155
	0.1	83.3005	12.6681	0.2	81.4989	19.3422
H ₂ SO ₄	0.05	81.5601	13.5499	0.15	74.5143	28.5494
	0.1	78.0415	21.0949	0.2	71.1322	35.9429
CH ₃ COOH	0.05	83.5206	9.6468	0.15	80.2481	17.1379
	0.1	82.8143	13.4152	0.2	78.6210	20.8322
CH ₃ COOK	0.05	84.2575	9.8503	0.15	82.3693	17.7329
	0.1	83.2957	13.8158	0.2	81.4578	21.6172
CH ₃ COONa	0.05	84.3102	9.5660	0.15	82.6222	16.9015
	0.1	83.4579	13.2559	0.2	81.7936	20.5144
Na ₂ SO ₄	0.05	83.1399	8.2510	0.15	79.2088	13.0558
	0.1	81.1630	10.6688	0.2	77.2735	15.4265
KNO ₃	0.05	83.9399	7.8182	0.15	81.5534	11.7912
	0.1	82.7395	9.8166	0.2	80.3768	13.7479

表 2 电解质溶液的复等效介电常数 (2450MHz, 9℃)

电解质溶液	浓度 (mol/L)	测量值		浓度 (mol/L)	测量值	
		ϵ'_{eff}	ϵ''_{eff}		ϵ'_{eff}	ϵ''_{eff}
KOH	0.05	81.7138	18.5101	0.15	79.9427	24.8799
	0.1	80.8111	21.7529	0.2	79.0940	27.9330
H ₂ SO ₄	0.05	78.9963	22.8859	0.15	72.3928	37.0377
	0.1	75.6336	30.0911	0.2	69.2270	43.8205
CH ₃ COOH	0.05	80.9714	18.9024	0.15	77.8809	25.9699
	0.1	79.3975	22.5005	0.2	76.3980	29.3568
CH ₃ COOK	0.05	81.7265	19.1101	0.15	79.9782	26.5474
	0.1	80.8368	22.8962	0.2	79.1415	30.1109
CH ₃ COONa	0.05	81.8155	18.8199	0.15	80.2256	25.7403
	0.1	81.0066	22.3436	0.2	79.4633	29.0585
Na ₂ SO ₄	0.05	80.6252	17.4778	0.15	76.9180	22.0117
	0.1	78.7378	19.7862	0.2	75.1422	24.1833
KNO ₃	0.05	81.4429	17.0361	0.15	79.1911	20.7831
	0.1	80.2964	18.9445	0.2	78.1122	22.5811

如相关文献所述,在精确校准的情况下,计算复等效介电常数的电容模型在低频下计算误差也会明显增大,尤其对复等效介电常数虚部的计算结果会存在更大误差^[12]。另外在实验中保持溶液的纯净度是一个关键因素(例如尽可能少地让空气中的二氧化碳及其他杂质离子混入)。

(2) 同样的方法在 9℃ 制得 0.05mol/L、0.08mol/L、0.1mol/L、0.14mol/L 的六种混合物电解质溶液:① CH₃COONa、CH₃COOK ② NaNO₃、KNO₃ ③ KOH、NaOH ④ CH₃COOH、H₂SO₄ ⑤ KOH、KNO₃、Na₂SO₄ ⑥ CH₃COOH、K₂SO₄、NaNO₃。在图 1 所示测量系统中分别得到它们的反射系数的幅度和相位,在 915MHz、2450MHz 这两个频点采用同样的计算得到被测电解质溶液的在相应频率下的

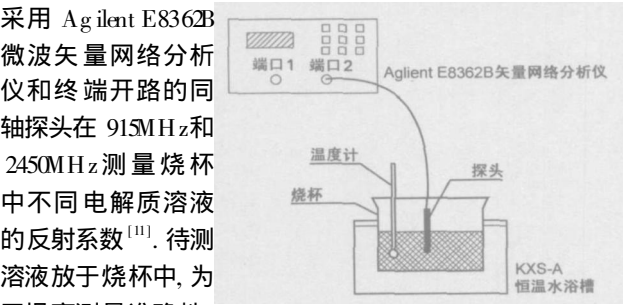


图 1 实验反射系数测量系统

复等效介电常数.

3 计算模型

早期文献的研究表明: 各种电解质水溶液的复等效介电常数的实部是随着在水中电解质浓度的提高而直线下降的, 其模型如下^[10]:

$$\epsilon'_{eff} = \epsilon'_{H_2O} - x (\alpha \mu - \beta \nu) \tag{1}$$

这里, ϵ'_{eff} 是电解质溶液的复等效介电常数的实部; ϵ'_{H_2O} 是水的复介电常数的实部; x 表示电解质溶液的浓度, μ 和 ν 分别表示电解质中阳离子和阴离子对水的介电常数实部的影响因子; α 和 β 分别表示阳离子和阴离子的化合价.

从测量的复等效介电常数结果中我们可以看到, 随着电解质浓度的提高, 电解质溶液的复等效介电常数的下降趋势变缓. 由此, 我们引入一个和浓度相关的函数来代替式 (1) 中的 x , 这个函数被称为等效浓度, 其定义如下:

$$C(x) = bx^a \tag{2}$$

这里, x 表示溶液中电解质的浓度. 通过对式 (1) 的修正, 我们提出了如下的经验公式来计算电解质溶液的复等效介电常数:

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_{H_2O} - \sum_i (\alpha_i \mu_i + \beta_i \nu_i) C(x_i) \tag{3}$$

式 (3) 中, ϵ_{eff} 是电解质溶液的复等效介电常数, ϵ_{H_2O} 是水的复介电常数, μ_i 和 ν_i 分别是第 i 种电解质中的阳离子和阴离子对水的复介电常数的复数影响因子. α_i 和 β_i 分别是相关电解质中阳离子和阴离子的化合价. x_i 表示在电解质溶液中第 i 种电解质的浓度.

式 (3) 中的未知常数可以通过已经测得的不同电解质溶液的复等效介电常数求得.

因为在实验中, 每种电解质溶液中仅仅含有一种电

质, 这样, 我们利用式 (3), 进行变形处理后可以得到:

$$\frac{\epsilon_{H_2O} - \epsilon_{eff}^i}{\epsilon_{H_2O} - \epsilon_{eff}^k} = \frac{\alpha_i \mu_i + \beta_i \nu_i}{\alpha_k \mu_k + \beta_k \nu_k} \tag{4}$$

式中, i 和 k 表示不同的电解质类型, l 表示电解质溶液的浓度.

利用式 (4), 同时, 在计算中, 水的复介电常数我们采用

$$\epsilon_{H_2O} = 85.1803 - j5.7539 \quad (915\text{MHz 和 } 9^\circ\text{C})$$

$$\epsilon_{H_2O} = 82.7092 - j14.9288 \quad (2450\text{MHz 和 } 9^\circ\text{C})$$

因为 H^+ 对水的复介电常数影响相对其他离子较大, 并且考虑到早期文献中计算影响因子所采用的方法, 我们对 H^+ 的影响因子的虚部进行归一化, 通过计算可以得到各种不同离子的复数影响因子, 如表 3 所示.

表 3 离子复数影响因子 (9°C)

阳离子	复影响因子	阴离子	复影响因子
H^+	$0.467 + j1.000$	CH_3COO^-	$0.051 + j0.205$
Na^+	$0.220 + j0.180$	NO_3^-	$0.137 + j0.371$
K^+	$0.247 + j0.268$	SO_4^{2-}	$0.192 + j0.413$
		OH^-	$0.055 + j0.818$

最终, 我们通过测量的实验数据, 得到了 9°C 时 $C(x)$ 中的参数如下:

$$a = 0.9766, b = 60.2558 \quad (915\text{MHz})$$

$$a = 0.9301, b = 53.5081 \quad (2450\text{MHz})$$

有了这些计算结果, 我们就可以很容易计算相应的电解质混合溶液的复等效介电常数.

4 混合溶液中计算结果与测量结果的比较

为了验证公式的有效性, 我们在表 4 和表 5 中比较了混合溶液的测量结果与计算结果与相对误差.

表 4 混合溶液中测量和计算值的比较 (915MHz 9°C)

电解质	浓度 (mol/L)	测量值		计算值		相对误差	
		ϵ'_{eff}	ϵ''_{eff}	ϵ'_{eff}	ϵ''_{eff}	ϵ'_{eff}	ϵ''_{eff}
CH_3COONa CH_3COOK	0.05	82.6564	8.6144	83.3421	8.5258	0.8%	1.0%
	0.08	81.7639	10.2522	82.2712	10.1406	0.6%	1.1%
	0.11	80.7503	11.8705	81.2099	11.7410	0.6%	1.1%
	0.14	79.6293	13.1275	80.1553	13.3311	0.7%	1.6%
$NaNO_3$ KNO_3	0.05	82.2091	9.6926	82.7864	9.5983	0.7%	1.0%
	0.08	80.5975	11.9508	81.3918	11.8380	0.9%	1.0%
	0.11	79.4197	14.2453	80.0097	14.0576	0.7%	1.3%
	0.14	78.0002	16.4901	78.6364	16.2631	0.8%	1.4%
KOH $NaOH$	0.05	82.6189	12.3323	83.3163	12.4865	0.8%	1.3%
	0.08	81.6089	16.6113	82.2303	16.4087	0.8%	1.2%
	0.11	80.4778	20.5701	81.1540	20.2959	0.8%	1.3%
	0.14	79.2486	24.5539	80.0847	24.1582	1.0%	1.6%
CH_3COOH H_2SO_4	0.05	80.1045	17.2879	79.8692	17.4422	0.3%	0.9%
	0.08	77.4806	24.0012	76.7751	24.2515	0.9%	1.0%
	0.11	74.5605	30.5578	73.7086	31.0000	1.1%	1.4%
	0.14	71.6912	37.0079	70.6618	37.7053	1.4%	1.9%

续表 4

电解质	浓度 (mol/L)	测量值		计算值		相对误差	
		ϵ'_{eff}	ϵ''_{eff}	ϵ'_{eff}	ϵ''_{eff}	ϵ'_{eff}	ϵ''_{eff}
KOH KNO ₃ Na ₂ SO ₄	0.05	80.4723	13.9958	80.9224	13.8239	0.6%	1.2%
	0.08	78.0011	18.7509	78.4418	18.5253	0.6%	1.2%
	0.11	75.2106	22.9012	75.9834	23.1848	1.0%	1.2%
	0.14	74.3277	27.2953	73.5407	27.8143	1.1%	1.9%
CH ₃ COOH K ₂ SO ₄ NaNO ₃	0.05	79.9702	14.6022	80.1373	14.4927	0.2%	0.8%
	0.08	77.8619	19.8801	77.1995	19.5836	0.9%	1.5%
	0.11	74.9155	24.3122	74.2878	24.6292	0.8%	1.3%
	0.14	72.2101	29.1989	71.3947	29.6424	1.1%	1.5%

表 5 混合溶液中测量和计算值的比较 (2450MHz, 9℃)

电解质	浓度 (mol/L)	测量值		计算值		相对误差	
		ϵ'_{eff}	ϵ''_{eff}	ϵ'_{eff}	ϵ''_{eff}	ϵ'_{eff}	ϵ''_{eff}
CH ₃ COONa CH ₃ COOK	0.05	81.3067	17.5744	80.8329	17.7581	0.6%	1.0%
	0.08	79.4688	19.1107	79.8039	19.3099	0.4%	1.0%
	0.11	78.3112	20.4986	78.8023	20.8201	0.6%	1.6%
	0.14	77.3881	22.0002	77.8198	22.3016	0.6%	1.4%
NaNO ₃ KNO ₃	0.05	80.6929	18.9789	80.2656	18.8530	0.5%	1.3%
	0.08	78.3548	20.8022	78.9257	21.0048	0.7%	1.0%
	0.11	77.0211	23.4256	77.6213	23.0997	0.8%	1.4%
	0.14	75.8819	24.7101	76.3418	25.1545	0.6%	1.8%
KOH NaOH	0.05	80.4255	22.0031	80.8065	21.8010	0.5%	0.9%
	0.08	79.3226	25.2104	79.7631	25.5695	0.6%	1.4%
	0.11	78.3079	28.8936	78.7473	29.2382	0.6%	1.2%
	0.14	77.2258	32.2112	77.7510	32.8367	0.7%	1.9%
CH ₃ COOH H ₂ SO ₄	0.05	71.0021	26.5927	70.7784	26.8596	0.3%	1.0%
	0.08	64.7114	32.9547	64.2360	33.4020	0.7%	1.3%
	0.11	58.5510	38.9373	57.8670	39.7710	1.2%	2.1%
	0.14	52.6454	44.9481	51.6196	46.0184	2.0%	2.3%
KOH KNO ₃ Na ₂ SO ₄	0.05	78.5825	23.4123	78.3629	23.1663	0.3%	0.9%
	0.08	75.6217	27.9579	75.9796	27.6834	0.5%	1.0%
	0.11	74.2031	31.5863	73.6594	32.0808	0.7%	1.5%
	0.14	72.3999	35.5442	71.3836	36.3942	1.4%	2.3%
CH ₃ COOH K ₂ SO ₄ NaNO ₃	0.05	77.2355	24.0521	77.5616	23.8489	0.4%	0.9%
	0.08	75.2733	28.2989	74.7389	28.7403	0.7%	1.5%
	0.11	72.6579	33.0011	71.9909	33.5021	0.9%	1.5%
	0.14	69.9927	37.4466	69.2955	38.1730	1.0%	1.9%

从表 4 和表 5 中, 我们可以看出, 在 915MHz 和 2450MHz 两个常用的工业频率下, 各种电解质混合溶液的复等效介电常数测量值和通过经验公式计算值较好地符合, 从而验证了公式的有效性. 另外其计算误差随着溶液浓度的上升有增加的趋势. 这是因为随着溶液中电解质浓度的增高, 溶液中的离子-离子, 离子-水分子, 水分子-水分子之间的相互作用和缔合更加复杂, 使得在计算中使用的单个离子的复影响因子越来越不能准确反应其对纯水的复介电常数影响情况.

最后, 我们利用计算得到的 Na⁺ 和 Cl⁻ 复影响因子在 915MHz 和 2450MHz 计算得到盐水溶液的复等效介电常数, 并与参考文献中盐水溶液的复等效介电常数^[8]做了比较, 其结果如图 2 所示.

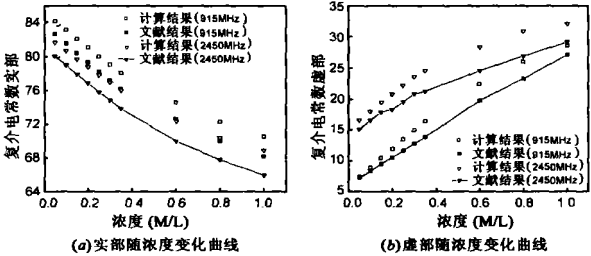


图 2 盐水复等效介电常数的计算结果与相关文献值的比较

从图中可以看出, 我们计算得到盐水的复等效介电常数和参考文献中盐水的复等效介电常数在 915MHz 和 2450MHz 两个常用的工业频率下虽基本一致, 但仍存在小误差. 与此同时, 由于公式的拟合是在两个频率和一个

固定温度下得到的,这使得其进一步的应用受到限制,也将是有待完善的课题之一。

5 结论

通过微波频率下水溶液的介电常数的研究,我们可以进一步研究水分子在电解质溶液中的结构和动力学变化,了解不同电解质溶液对微波的吸收和反射情况,从而为更好地理解微波同溶液的相互作用机理以及微波加热过程的研究提供基础。文中,基于实验结果给出了计算各种电解质水溶液的介电常数的经验公式,并将实验结果和计算结果进行了比较,它们之间有较好的一致性。这种计算方法和对于各种水溶液的复等效介电常数的计算结果对于微波化学、地球物理、遥感和环境监测都是非常重要和有意义的。

参考文献

- [1] Kuang-Fu Han, Chalmers M. Butler, Liang-Chi Shen, Helen Y. He, Mark A. Harris. High-frequency complex dielectric permittivity of saline solution at elevated temperatures[J]. IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 1991, 29(1): 48–56.
- [2] 金家骏. 液相化学反应动力学原理[M]. 上海: 科学技术出版社, 1984. 1–2.
- [3] Ari Shvola. Electromagnetic Mixing Formulas and Applications[M]. The Institution of Electrical Engineers, Padstow, 1999.
- [4] Constantino Grosse and Vladimir Nikolaevich Shilov. Calculation of the static permittivity of suspensions from the stored energy[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1997, 193(2): 178–182.
- [5] A. K. Lyashchenko. Concentration transition from water electrolyte to electrolyte-water solvents and ionic clusters in solutions[J]. Journal of Molecular Liquids, 2001, 91(1): 21–31.
- [6] J. B. Hasted. Aqueous Dielectrics[M]. London: Chapman and Hall, 1973.
- [7] R. Cooper. The electrical properties of salt-water solutions over the frequency range 1–4000 Mc/s[J]. J. Inst. Elec. Eng. (Tokyo), 1946, 93(22): 69–75.
- [8] Stogryn A. Equations for calculating the dielectric constant of saline water[J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 1971, 8(8): 733–736.
- [9] R. Buchner, J. Barthel. Kinetic processes in the liquid phase studied by high-frequency permittivity measurements[J]. Journal of Molecular Liquids, 1995, 63(2): 55–75.
- [10] 黄子卿. 电解质溶液理论导论[M]. 北京: 科学出版社, 1983. 25–27.
- [11] K. M. Huang, X. J. Cao, C. J. Li, X. B. Xu. Measurement computation of effective permittivity of dilute solution in saponification reaction[J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 2003, 51(10): 2106–2111.
- [12] D. Bénébé, F. M. Ghannouchi, P. Savard, A. Comparative study of four open-ended coaxial probe models for permittivity measurements of lossy dielectric/biological materials at microwave frequencies[J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 1996, 44(10): 1928–1934.

作者简介



杨晓庆 男, 1978年2月出生于甘肃庆阳, 2000年获四川大学物理学理学学士学位, 2003年获四川大学生物医学工程专业工学硕士学位, 目前在四川大学电子信息学院攻读电磁兼容方向博士学位, 主要研究方向为电磁场理论、微波化学和电磁场生物效应。E-mail: yxxqq@mail@163.com.



黄卡玛 男, 1964年6月出生于重庆, 教授、博士生导师, 1991年于电子科技大学获得博士学位, 2001年美国Clemson大学博士后, 中国电子学会理事、会士, IEEE高级会员, 国家杰出青年基金获得者、教育部跨世纪优秀人才、享受政府津贴专家。近年来主要从事电磁场仿真、微波生物医学工程和微波化学等方面工作, 主持863、自然科学基金等国家项目多项, 获得省部级奖励4项, 出版专著2部, 在国内外发表论文130多篇。E-mail: kmhuang@scu.edu.cn.