

Vliv spirálového gradientního magnetického pole na iontovou vodivost vody

Bartušek¹, K., Fiala², P., Máca³, J., Marcoň², P.

¹ Ústav přístrojové techniky AVČR, Královopolská 147, 61264 Brno

² Ústav teoretické a experimentální elektrotechniky, FEKT, VUT v Brně, Technická 12, 61200 Brno

³ Ústav elektrotechnologie, FEKT, VUT v Brně, Technická 10, 61200 Brno

Úvod

Voda s anomálními fyzikálními a chemickými vlastnostmi předčí všechny ostatní přírodní látky na Zemi. Staří filozofové považovali vodu jako nejdůležitější součást věcí. Voda hraje důležitou roli v mnoha biochemických a metabolických procesech vyskytujících se v buňkách. Voda je univerzální polární rozpouštědlo pro hydrofilní molekuly, které mají afinitu k vodě.

Z podrobného pohledu na molekulu vody je zřejmé, že se jedná o strukturu s elektrickým a magnetickým polem v okolí atomů O a H. Při přítomnosti velkého počtu molekul vody se jedná o složitý, dynamický soubor se specifickým rozložením elektromagnetického pole. Toto rozložení charakterizuje makroskopické fyzikální a chemické vlastnosti vody. Hlavními směry ve studiu vlastností vody jsou a) počítačová simulace uspořádání molekul vody do složitých struktur (klastřů) na základě minimální energie, b) experimentální měření vlastností vody s využitím mnoha metod na základě různých fyzikálních a chemických principů.

Vodíkové vazby v malých vodních klastrech jsou studovány pomocí metod počítačové simulace využívajících sofistikovaný, empirický model interakce vyvinutý Rickem et al. [1], a dalšími. Od doby průkopnické práce Rahmana a Stillingera [2], studium vody pomocí počítačových simulačních metod přitahuje značnou pozornost [3]. Simulační metody nabízejí jedinečný pohled do studia kapalin, pokud jde o bohatost mikroskopických detailů, které se nabízejí, a to jak ve struktuře, tak v dynamice. Nejzajímavějším bodem ve vodě je vodíková vazba, která může vytvářet velké dynamické sítě. "Dynamický" znamená, že sítě jsou v průběhu času rozbíjeny a znovu generovány. Klastry v tekuté vodě nejsou statické. Jsou dynamické podle výpočtu klasické molekulární dynamiky [4], [5], [6], [7]. Takové podrobnější informace je často obtížné získat prostřednictvím experimentálních technik. Na druhé straně, analytické práce na studování kapaliny, jako je voda, s jemnými interakcemi vodíkových vazeb, jsou neřešitelné. Počítačové simulační metody jsou tedy schopné doplnit různé experimentální údaje o kapalnou vodu a vodné roztoky [8]. Kulkarni et al. [9] uvádí studii s cílem poskytnout uspokojivé odpovědi na vazební funkce, stabilitu aniontových klastřů vody nad jejich neutrálními polohami a lokalizace elektronů pomocí molekulárního elektrostatického potenciálu a map molekulových orbitalů. Chaplin [10] navrhl zajímavou strukturu molekul vody. Fluktuující síť molekul vody s lokalizovanou dvacetistěnovou symetrií je odvozena od shluků, které obsahují 280 plně vodíkově vázaných molekul. Ty jsou tvořeny pravidelným uspořádáním identických jednotek 14ti molekul vody, které mohou lokálně, změnou center ve třech rozměrech přecházet mezi nižšími a vyššími formami hustoty. Konstrukce umožňuje vysvětlení mnoha neobvyklých vlastností vody, včetně jejího teplotního chování viskozity [hustoty a tlaku], radiálního distribučního vzoru, přítomnosti obou pentamerů a hexamerů, změny vlastností ve "dvou-stavovém" modelu na podchlazení a vlastnosti solvatace iontů, hydrofobních molekul, sacharidů a makromolekul. Elia et al. [11], [12] uvádí experimentální výsledky na základě fyzikálně-chemických vlastností (elektrické vodivosti a hustoty) čisté, dvakrát destilované vody, připravené iterační filtrací přes skleněné filtry Pyrex. Po iterační filtraci, elektrická vodivost vzrostla o dva řády a hustota ukázala rozdíly na čtvrtém desetinném čísle. Tyto výsledky zdůrazňují důležitost počtu iterací, rozměr

filtračních pórů a objemu filtrované vody. Lo et al. [13], [14] studovali vlastnosti stabilních tuhých struktur (nazývaných IE struktury, které jsou založeny na ledu vytvořeném v elektrickém poli), které jsou tvořeny z vodních molekul při teplotě místnosti a za normálního tlaku. Jejich experimenty ukazují, že velmi malé množství kyseliny, báze nebo solí mohou vyvolat stabilní tuhé IE struktury v samotné vodě. Tyto IE struktury mají odlišné UV přenosové charakteristiky oproti čisté vodě. Obrázky z transmisního elektronového mikroskopu jsou v souladu s myšlenkou, že tyto IE struktury jsou složeny z elektrických dipólů. Další fyzikální vlastnosti IE struktur jsou zajímavé. Ve srovnání s běžnou vodou, přibližné 20% snížení dielektrické konstanty IE vody při MHz zvýší elektromotorickou sílu generovanou IE vodou mezi dvěma stejnými elektrodami z nerezové oceli a zvýší měrný odpor pro střídavý proud. V IE vodě je vidět fluorescenční 298 nm pík, který v obyčejné vodě není.

Tato práce se zabývá experimentálním ověřením změn ve strukturách vzorku vody při jeho umístění a to v kapalném stavu do speciálního spirálového „gradientního“ magnetického pole. Magnetické pole, složky magnetické indukce, vykazují vysoký stupeň nehomogenity, tzv. gradient ve sledované části prostoru. Měřením bylo zjištěno, že vzorek změněné, nově přeuspořádané struktury vody ve zkoumaném vzorku má menší elektrickou měrnou iontovou vodivost ve srovnání s originálním stavem vzorku vody.

Metoda

Experimentálně bylo zjištěno, že vložením vzorku zásadně chemicky a fyzikálně neupravované (úprava popsáné u části popisující experiment) vody v kapalném stavu do navrženého speciálního spirálového „gradientního“ magnetického pole, dojde ke změně dynamické struktury uspořádání molekul vody ve sledovaném vzorku. Z měření na takto upraveném vzorku vyplývá, že došlo ke změně, a to v oblasti makroskopického pohledu, iontové vodivosti upraveného a testovaného vzorku vody.

Tento stav si lze vysvětlit tak, že molekula vody z mikroskopického pohledu je elektrickým dipólem a ve svém blízkém okolí vykazuje elektrický moment. Potom z mikroskopického pohledu na seskupení molekul vody se při změně dynamického uspořádání vazeb změní v makroskopickém pohledu jejich parametr - elektrická vodivost.

Magnetickým polem upravený dynamický systém vzorku vody vytvoří strukturu, vykazující specifické rozložení elektrického a magnetického pole. Za přítomnosti velkého počtu molekul vody se jedná o složitý, dynamický systém. Takto vzniklé dynamické přeuspořádání systému fyzikálních vazeb a rozložení okamžitých pozic elementárních složek vody charakterizuje makroskopické fyzikální a chemické vlastnosti vody. Za normální teploty (20°-25°C) a tlaku (1010 hPa) se molekuly pohybují zdánlivě náhodně v různých směrech zvoleného souřadnicového systému, ovšem podle zákonů popsáných elektrodynamikou, ale s vysokou mírou neuspořádanosti do dynamických seskupení - klastrech. Vnější magnetické pole, v tomto případě spirálové gradientní magnetické pole, ovlivňuje pohyb elektricky nabitých částic – složek atomů molekuly vody a také ovlivňuje jejich základní dynamické uspořádání do elektrického dipólu. Pohyb, jako základní rozměr dynamického systému, složek atomů a molekul vody nebude vykazovat vysokou míru neuspořádanosti vzhledem k hodnocení vazeb prvků dynamického systému, ale bude měněn, a to vlivem působení vnějšího magnetického pole z makroskopického hlediska stacionárního/statického a silně nehomogenního. Bude určován jeho působením a to ve směru vektoru magnetické indukce \mathbf{B}_{out} vnějšího magnetického pole a jeho prostorovým rozložením. Vhodným rozložením magnetického pole \mathbf{B}_{out} dochází k seskupení molekul vody do dynamických podsystémů - klastřů. Iontová vodivost takto změněného vzorku vody a složek struktury může být menší, jakožto makroskopický parametr, charakterizující vlastnosti testovaného vzorku.

Elektromagnetické pole

Vystižení a popis chování elementů hmoty lze provádět jak stanovením hypotézy a pak experimentálním modelem. Jiný způsob je založen na stanovení hypotézy, sestavení přiměřeně zjednodušeného fyzikálního modelu úlohy a dále převedení tohoto modelu na matematický - numerický model. Výsledky analýzy numerického modelu pak ověřit s experimentem a zhodnotit vlastnosti hypotézy.

Druhý přístup má výhodu rychlých změn a úprav, numerického a matematického modelu. Jak již byly dříve modelovány vlivy magnetických polí na elementární částice hmoty [15], [16] lze postup považovat za přiměřený a vhodný pro vystižení vlivu externího magnetického pole na dynamiku elementárních částí (mikroskopické pojetí) hmoty, jak bylo již dříve ověřeno [17]. Tedy základní síla působící na elementy prostřednictvím vnějšího elektromagnetického pole (EMG) s nenulovým elektrickým nábojem q je zapsaná jako

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}), \quad (1)$$

kde \mathbf{B} je vektor hustoty magnetického toku v prostoru elektricky nabitých částic, q je objemová hmotnost a \mathbf{v} je střední rychlost částice, \mathbf{E} je vektor intenzity elektrického pole. Potom síla působící na pohybující se elektricky nabitě částice s nábojem q je

$$F = \frac{d(Nq)}{dV} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2)$$

kde N_e je počet elektricky nabitých částic, V je objem okolí nabitého náboje. Tato síla bude měnit trajektorie nabitých částic a jejich energii. Změní se tak oscilační frekvence ω . To lze popsat výrazem

$$\Delta\omega_p = \frac{\partial\omega}{\partial W} \Delta W, \quad (3)$$

kde ω_p je frekvence oscilací elektricky nabitých částic, $\Delta\omega_p$ je změna oscilační frekvence částic, ΔW je změna energie elektricky nabitých částic. Závislost frekvence elektricky nabitých částic na hodnotách EMG pole může být vyjádřena vztahem

$$\omega_p \approx \sqrt{\frac{|q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})|}{m_p x}}, \quad (4)$$

kde x je vzdálenost oscilací částic s elektrickým nábojem q , které se pohybují a mění trajektorii s rychlostí \mathbf{v} , m_p je hmota elektricky nabitých částic v EMG poli. Numerický model bude odvozen z formulace redukovaných Maxvelových rovnic

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \text{rot}(\mathbf{v} \times \mathbf{B}), \quad \text{rot } \mathbf{H} = \mathbf{J}_T + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \text{rot}(\mathbf{v} \times \mathbf{D}), \quad \text{div } \mathbf{B} = 0, \quad \text{div } \mathbf{D} = \rho, \quad (5)$$

kde \mathbf{H} je vektor intenzity magnetického pole, \mathbf{J}_T je vektor proudové hustoty, \mathbf{D} je vektor hustoty elektrického toku. Byla respektována rovnice kontinuity podle vztahu

$$\text{div } \mathbf{J}_T = -\frac{\partial \rho}{\partial t}. \quad (6)$$

Funkce EMG pole je vyjádřena pomocí skalárního elektrického potenciálu ϕ_e a vektorového magnetického potenciálu \mathbf{A} . Pak po Coulombovské kalibraci [19] je možné napsat

$$\mathbf{E} = -\text{grad } \phi_e - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}. \quad (7)$$

Celková proudová hustota \mathbf{J}_T s respektováním rychlosti pohybu elektricky nabitých částic je

$$\mathbf{J}_T = \gamma(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) - \frac{\partial(\varepsilon \mathbf{E})}{\partial t} + \frac{\gamma}{q} \left(\frac{m d\mathbf{v}}{dt} + l\mathbf{v} + k \int_t \mathbf{v} dt \right), m = m_0 \left(1 - \left(\frac{v}{c} \right)^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (8)$$

kde m je hmota částic daná vztahem, γ je vodivost okolí z makroskopického pohledu, l je koeficient útlumu, k je koeficient tuhosti okolního prostředí. Materiálové vztahy pro makroskopickou část modelu jsou reprezentovány výrazy

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H}, \mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}, \quad (9)$$

kde hodnoty s indexem r označují velikost relativní magnetické permeability a elektrické permitivity a s indexem 0 hodnoty pro vakuum. Vztah mezi makroskopickým modelem geometrické části EMG pole a kvantově-mechanickým modelem vázaných částic je vyjádřen pomocí aplikované proudové hustoty (8) a vztahu (5) a je

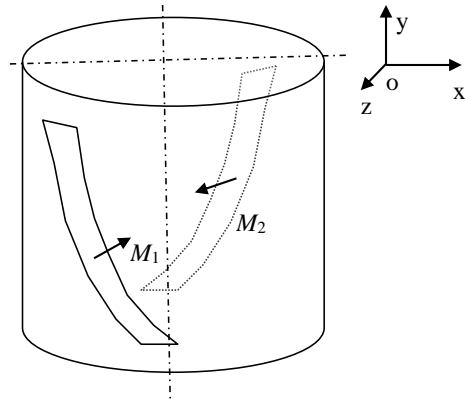
$$\text{rot } \mathbf{H} = \gamma(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) - \frac{\partial(\varepsilon \mathbf{E})}{\partial t} + \frac{\gamma}{q} \left(\frac{m d\mathbf{v}}{dt} + l\mathbf{v} + k \int_t \mathbf{v} dt \right) + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \text{rot}(\mathbf{v} \times \mathbf{D}) \quad (10)$$

Aplikací Galerkinovy metody k nalezení funkčního minima (jak je popsáno například v [20]) a s ohledem na okrajové podmínky, dostaneme numerický model systému nelineárních rovnic řešených standardními metodami v systému ANSYS FEM [21].

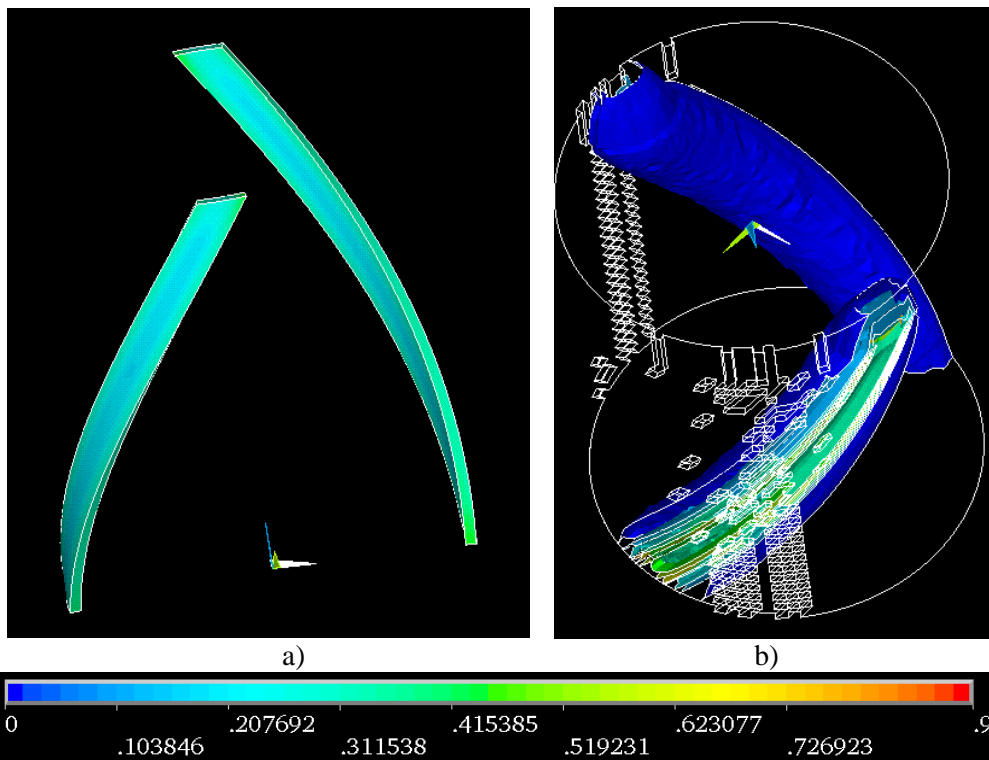
Analýza pomocí numerického modelu

Numerický model charakterizovaný vztahem (10) byl sestaven a aplikován na geometrickou úlohu, obr.1. Je sestaven ze dvou plasticky modifikovatelných permanentních magnetů (PM) s orientací magnetizace \mathbf{M}_1 a \mathbf{M}_2 podle obrázku obr.1. Takto nastavené magnetické pole vytváří v oblasti uvnitř prostoru konfigurace gradientní magnetické pole, které působí na mikroskopický model hmoty - testovaného vzorku vody tak, že ovlivňuje dynamiku pohybujících se složek hmoty s elektrickým nábojem q podle matematického modelu charakterizovaného relacemi (8) - (10). Podobné magnetické pole spirálové magnetické struktury je analyzováno v práci [30].

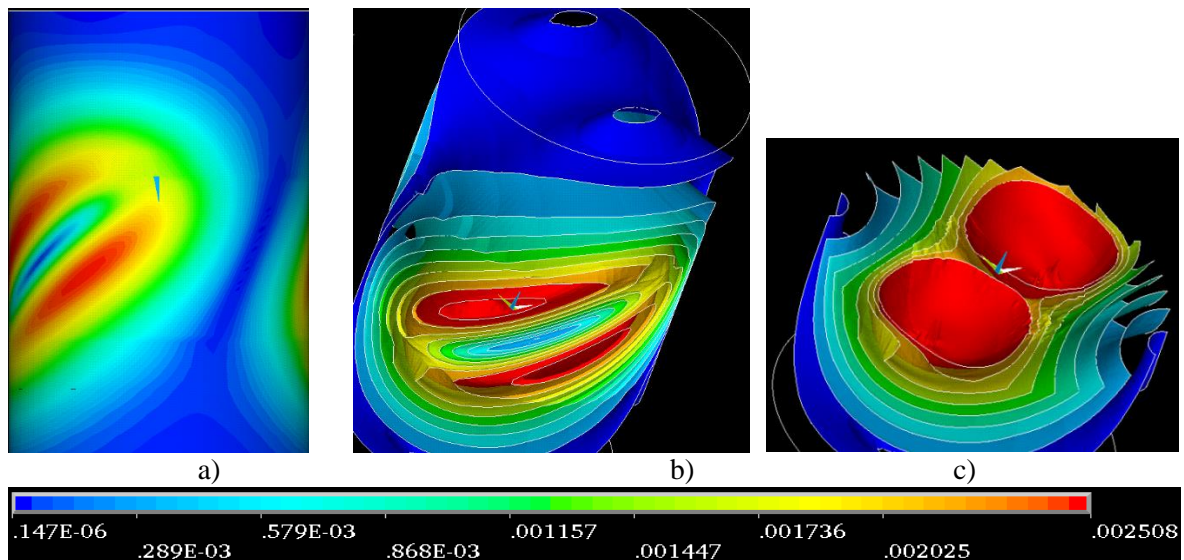
Byla provedena analýza magnetického pole spirálového uložení permanentních magnetů a pomocí APDL jazyka ANSYS [21] byl vytvořen matematický model (10). Statické rozložení magnetického pole je zobrazeno na obr. 2 a to na povrchu válce. Model se musí analyzovat z pohledu rozložení magnetického pole více měřítkách. Jedno, globální je zobrazeno na obr. 2 je z oblasti dosažení maxima modulu magnetické indukce v řádu jednotek T. Další měřítko blízkého okolí permanentních magnetů je v jednotkách [mT], obr.3. Další měřítko pro zachycení magnetického pole je v řádu stovek μT . Vlastnost a tvar magnetického pole v majoritním objemu válce lze zobrazit vykreslením vektorů magnetické indukce \mathbf{B} jak je například v obr.4.



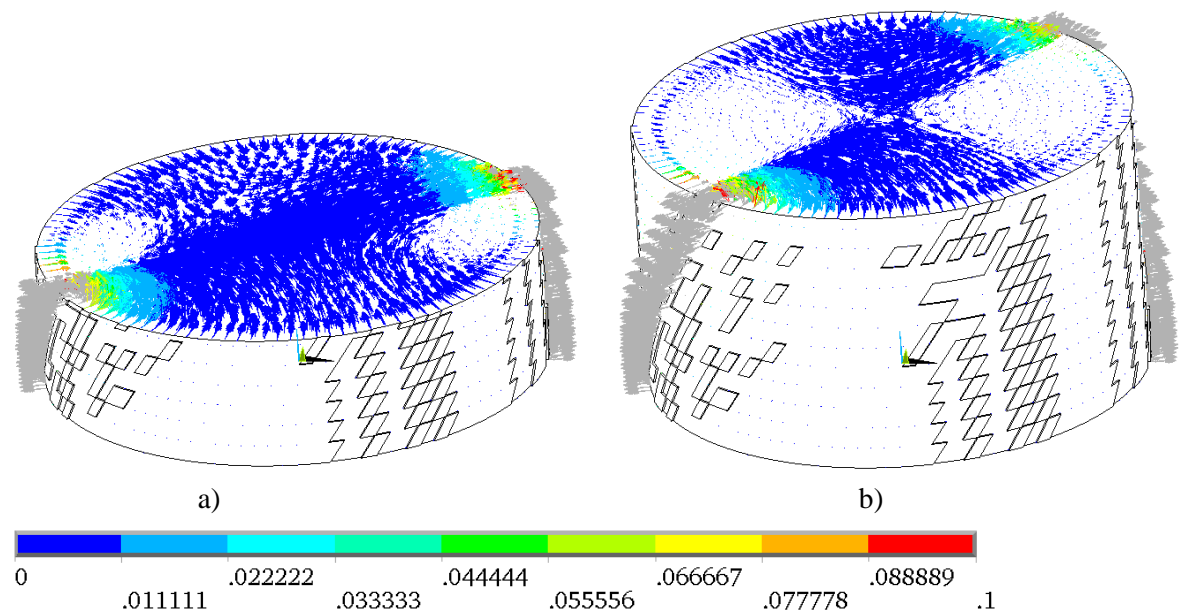
Obr. 1 Geometrický model spirálového uložení permanentních magnetů



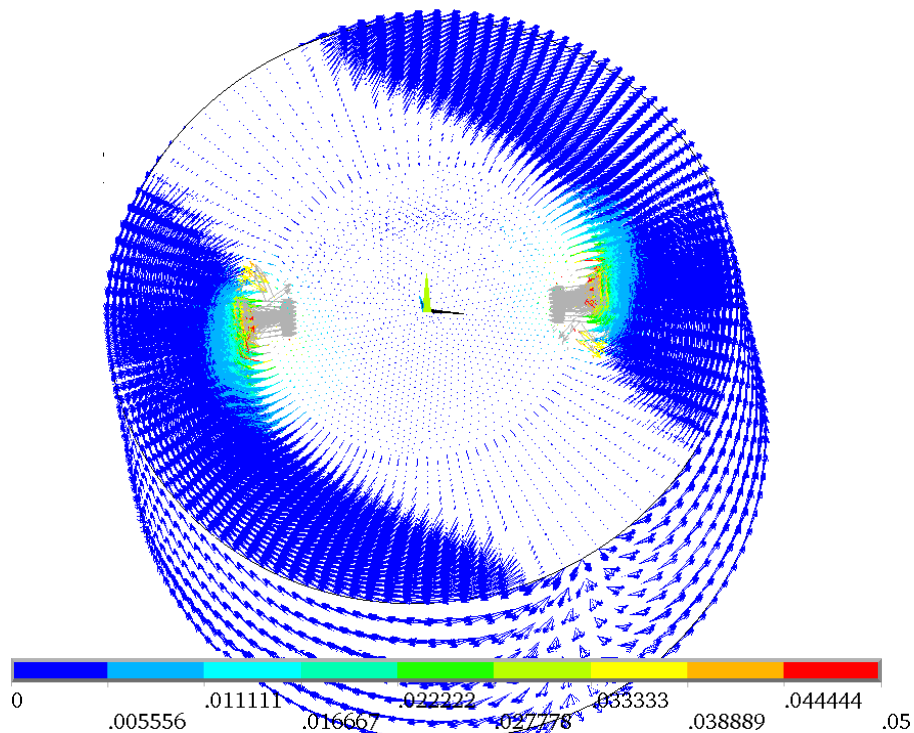
Obr. 2 Vyhodnocení magnetického pole - B v modelu spirálového uložení permanentních magnetů - a) oblast permanentních magnetů, b) oblast blízka permanentním magnetům ve válci



Obr. 3 Vyhodnocení magnetického pole- B v modelu spirálového uložení permanentních magnetů - povrch válce, a) povrch válce, b) blízké okolí povrchu válce, vzdálená oblast vzhledem k permanentním magnetům.



Obr. 4 Vyhodnocení vektorů magnetického pole - B v modelu spirálového uložení permanentních magnetů, objemu válce, a) v třetině výšky válce, b) v polovině výšky válce.



Obr. 5 Vyhodnocení vektorů magnetického pole - B v modelu spirálového uložení permanentních magnetů, objemu válce a jeho blízkém okolí.

Úprava vzorků vody

Pro měření elektrických parametrů vody byly připraveny dva vzorky vody (každý vzorek vody byl ve dvou PE nádobkách). Jeden vzorek (referenční) obsahoval vodu bez úpravy magnetickým polem. Druhý vzorek (modifikovaný) prošel úpravou v magnetickém poli pomocí výše popsané konfigurace PM z obr.1. Pro experiment byla použita demineralizovaná voda vyrobená zařízením AQUA OSMOTIC 02. V zařízení je využita mechanická filtrace, filtrace přes uhlíkový filtr, demineralizace pomocí reverzní osmózy a dočištění pomocí iontoměníčů (směs anexu a katexu). Dosahovaná vodivost vody na výstupu zařízení je 0,1 mS/cm. PE nádobky (250 ml) byly nejprve 5x vymyty demineralizovanou vodou odebranou ze zásobníku demineralizované vody (25 l) a potom pro měření byly naplněny čtyři PE nádobky demineralizovanou vodou a uzavřeny (Fig. 6).



Fig. 6 PE nádobky (250 ml) naplněné demineralizovanou vodou a uzavřené.

Jeden vzorek vody ve dvou uzavřených PE nádobkách byl umístěn do středu spirálového „gradientního“ magnetického pole (podle popisu výše) po dobu 5 minut. Druhý referenční

vzorek vody (ve dvou PE nádobkách) byl umístěn ve vzdálenosti 4 m od magnetu v klimatizované laboratoři v teplotě 24.7°C. Po úpravě vody bylo dbáno na to, aby všechny vzorky nebyly ovlivněny magnetickým polem a silným třepáním. Oba tyto způsoby by mohly ovlivnit dynamické uspořádání molekul vody.

Měření vodivosti

Elektrická vodivost je nejdůležitější fyzikální veličinou, která má vliv na komplexní permitivitu vody. Elektrická vodivost je spojena s imaginární částí komplexní permitivity. Efekt vodivosti na kapacitní měření kapalné vody pomocí válcového kapacitního snímače byl zkoumán v [22]. Uvedli, že se měřená kapacita zvýšila zvýšením elektrické vodivosti. V další srovnávací studii invazivních a neinvazivních válcových kapacitních snímačů pro elektrická měření různých vodních roztoků a směsí je popsán v [23], [24]. Popsali, že kapacitní reaktance je dominantní částí v kapacitním měření pro invazivní cylindrický kapacitní snímač.

Měřené ztráty v materiálu mohou být vyjádřeny jako funkce jak dielektrické ztráty ε_{rd}'' a vodivosti podle vztahu γ

$$\varepsilon_r'' = \varepsilon_{rd}'' + \frac{\gamma}{\omega\varepsilon_0}. \quad (11)$$

Při nízkých frekvencích, může být vodivost určena mnoha různými mechanismy, ale převládá iontová vodivost u vlhkých materiálů. ε_r'' je dominantní vlivem elektrolytické vedení pomocí volných iontů, které existují v přítomném rozpouštědle (obvykle voda). Iontová vodivost vytváří jen ztráty v materiálu. Na nízkých frekvencích je vliv iontové vodivosti nepřímoúměrný frekvenci a zobrazí se sklonem $1/f$ v ε_r'' grafu. Vodivost vzorku vody je možné při zanedbání dielektrických ztrát stanovit ze vztahu (11) a je dána vztahem

$$\gamma = \varepsilon'' \cdot \varepsilon_0 \cdot 2\pi f, \quad (12)$$

kde γ je vodivost dielektrika, $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ je permitivita vakua, f je kmitočet [Hz].

Pro měření vodivosti vody byl použit tříelektrodový systém (konstrukční řešení systému vychází z tříelektrodového systému Agilent), určený pro měření kapalných elektrolytů. Tříelektrodový systém tvoří kondenzátor (Fig. 7). Rozměry elektrodového systému jsou 90 x 90 x 55 mm, průměr měřící elektrody 38 mm, velikost mezery v elektrodovém systému je 1.94 mm. Dielektrikum tvoří vzduch nebo měřený vzorek vody.



Fig. 7 Tříelektrodový systém.

Byla měřena kapacita C a ztrátový úhel $\text{tg}\delta$ ve zvoleném rozsahu kmitočtů pro vodu a C_0 a $\text{tg}\delta$ pro vzduchové dielektrikum. Ze změřených dat byla vypočtena reálná a imaginární část komplexní permitivity vody podle vztahu

$$\varepsilon' = \varepsilon_r = \frac{C}{C_0}, \quad (13)$$

$$\varepsilon'' = \text{tg}\delta \cdot \varepsilon'$$

kde ε' je reálná část komplexní permitivity, ε_r je relativní permitivita vody, ε'' je imaginární část komplexní permitivity a $\text{tg}\delta$ je ztrátové číslo. Vodivost vzorku vody je vypočtena ze vztahu (12).

Voda v normálním stavu i v modifikované struktuře je dynamickým systémem. Každé měření vodivosti i jiných vlastností vody potřebuje dodat do tohoto dynamického systému energii a zjišťovat reakci s vybranou fyzikální veličinou. Dodaná energie ovšem ovlivní měřený dynamický systém. Z toho důvodu je výhodné použít minimální energii pro měření vodivosti. Pro tento účel je výhodná metoda elektrochemické impedanční spektroskopie a potenciostat [25] - [29]. Potenciostat zajišťuje oddělení měřeného kapalného vzorku od napěťových vstupních signálů tak, aby měření napětí probíhalo s minimálním ovlivněním vzorku. Současně poskytuje převod proudových signálů na napěťové, určené ke zpracování frekvenční odezvy a provede impedanční analýzu. Impedanční analýza je velmi populární nedestruktivní měřicí technika, která poskytuje diagnostické informace o velkém množství elektrochemických jevů, jako je přenos náboje na rozhraní elektrody/elektrolytu, reakčních mechanismů, vlastností elektrodových materiálů, stavu nabíjení baterií a stavu degradace katalyzátorů palivových článků [25]. Elektrochemické impedanční spektrum je nejčastěji zobrazováno v komplexní rovině pomocí Nyquistova diagramu.

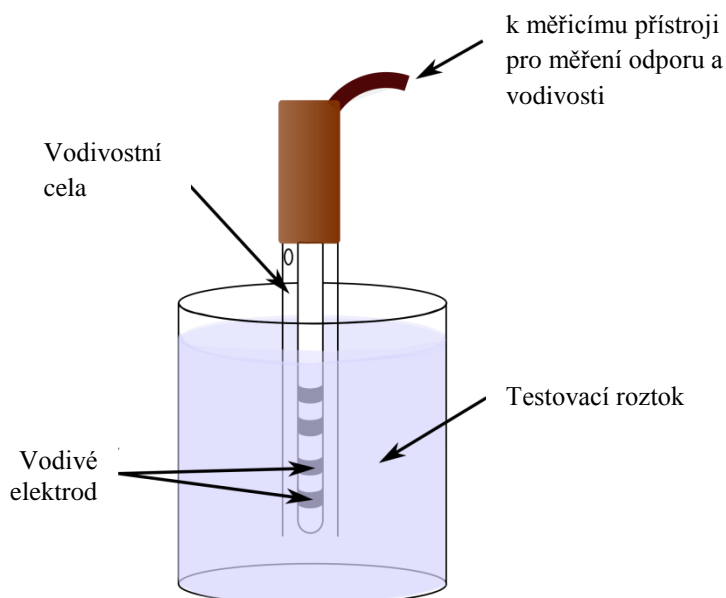


Fig. 8 4-elektrodová vodivostní cela ZU 6985.

Pro měření vodivosti vody byla použita 4-elektrodová vodivostní cela ZU 6985 (Fig.8). Základem je skleněná trubice opatřená čtyřmi platinovými elektrodami a teplotním čidlem Pt1000 (-20+100°C). Měřicí rozsah je 1 μS ... 1000 mS/cm, konstanta cely je 1,19 cm^{-1} +/-1%,

teplotní rozsah $-20,0$ až $+100^{\circ}\text{C}$. Vodivostní cela je připojena k potenciostatu od firmy Biologic typu VMP 3. Pro měření byl nastaven frekvenční rozsah 500 kHz až 1 Hz s napětím UP-P 500 mV (UP-P voltage peak to peak). Potenciostat měl rozlišení $100\ \mu\text{V}$.

Výsledky a diskuze

Měření vodivosti vody v kapalném stavu byly použity dvě metody. První a druhé měření bylo provedeno automatizovaným měřením C a $\text{tg}\delta$ ve dvou, konstrukčně odlišných tříelektrových systémech v laboratořích FEKT VUT v Brně s využitím analyzátoru AGILENT 4284A. Třetí měření bylo provedeno metodou elektrochemické impedanční spektroskopie a potenciostatu. Před každým měřením bylo důležité najít vhodnou metodu čištění elektrodových systémů tak, aby měření kapalných vzorků byla co nejméně zatížena znečištěním z předchozích měření. U obou tříelektrových systémů bylo čištění provedeno trojitým propláchnutím měřicího systému demineralizovanou vodou.

Měření č. 1 bylo provedeno 10x pro referenční a 10x pro modifikovanou vodu. Elektrodový systém byl naplněn zvolenou vodou a po trojitým vypláchnutí systému byla automaticky změřena data ve frekvenčním rozsahu 20 Hz až 2 MHz. Měřená data byla automaticky uložena do tabulky MS Excel. Vodivost byla vypočtena podle vztahů (12) a (13) ze středních hodnot změřených veličin a byla vypočtena standardní odchylka měřené vodivosti (γ_{sd}). Podmínky měření jsou uvedeny v Tab. 1. Výsledky a porovnání neupravené a upravené vody z měření č. 1 jsou uvedeny v Tab. 2.

Tab. 1 Podmínky měření č. 1.

Datum	Čas [hod]	Teplota okolí [$^{\circ}\text{C}$]	Tlak [hPa]	Vlhkost [%]	Nadmořská výška [m]	AC napětí [V]	Frekvenční rozsah [Hz]
18.12. 2012	9 - 12	24.7	1022.9	25	320	0.5	20 – $2 \cdot 10^6$

Závislost vodivosti referenční a modifikované vody v závislosti na frekvenci je uvedena na obr. 9 vlevo.

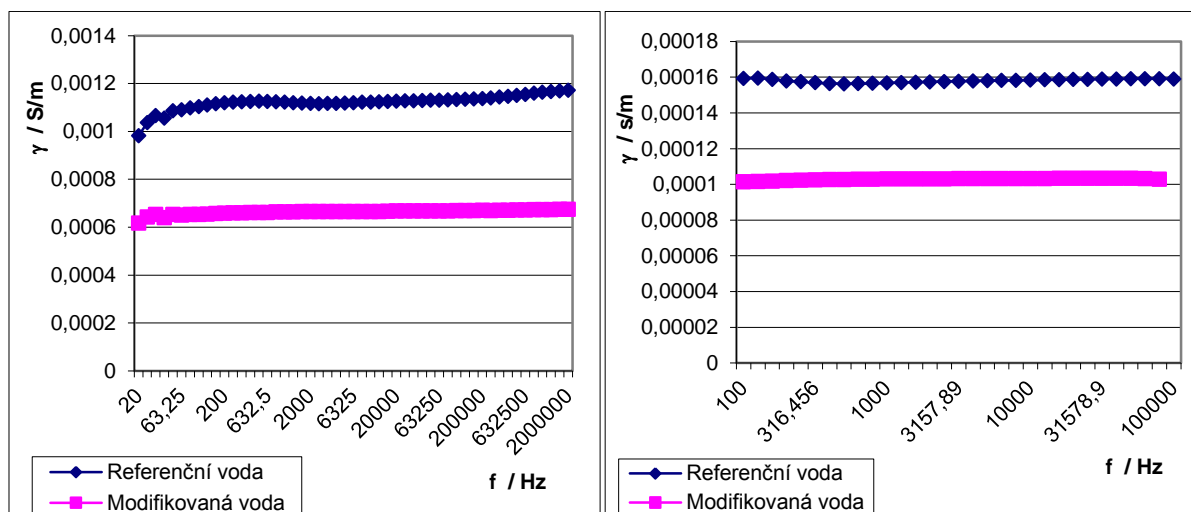


Fig. 9 Závislost vodivosti referenční a modifikované vody v závislosti na frekvenci z měření č. 1 (vlevo) a z měření č. 2 (vpravo).

Tab. 2 Měření č. 1: srovnání vodivosti měřených vzorků vody.

Typ vody	γ [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	γ_{sd} [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
Referenční	11.60885	0.462011
Modifikovaná	6.619136	0.129992

Měření č. 2 proběhlo 6x pro referenční a 6x pro modifikovanou vodu. Elektrodotový systém byl třikrát vypláchnut měřenou vodou a po čtvrtém naplnění byla automaticky změřena data ve frekvenčním rozsahu 100 Hz až 100 kHz. Na každou frekvenční dekádu bylo snímáno 10 měřených hodnot. Měřená data byla automaticky uložena do tabulky MS Excel. Byly vypočteny střední hodnoty a standardní odchylky C a $\text{tg}\delta$. Podmínky měření jsou uvedeny v Tab. 3. Výsledky a porovnání referenční a modifikované vody z měření č. 2 jsou uvedeny v Tab. 4. Závislost vodivosti referenční a modifikované vody na frekvenci je uvedena na obr. 9 vpravo.

Tab. 3 Podmínky měření č. 2.

Datum	Čas [hod]	Teplota okolí [°C]	Tlak [hPa]	Vlhkost [%]	Nadmořská výška [m]	AC napětí [V]	Frekvenční rozsah [Hz]
29.7. 2014	10 - 13	24,7	1025,9	24	320	0,5	100 – 1.10 ⁵

Tab. 4 Měření č. 2: srovnání vodivosti měřených vzorků vody.

Typ vody	γ [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	γ_{sd} [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
Neupravená	1,580110	0,00965
Upravená	1,027849	0,006215

Měření metodou elektrochemické impedanční spektroskopie a potenciostatem proběhlo 10x pro referenční a 10x pro modifikovanou vodu ve frekvenčním rozsahu 1 Hz – 500 kHz. Po změření impedančního spektra referenční vody byla sonda vytažena, mechanicky pomocí odstředivé síly odstraněny zbytky vody a měřeno impedanční spektrum modifikované vody. Tento postup byl 10x opakován. Výsledky měření impedančních spekter modifikované i referenční vody jsou uvedeny na obr. 10 vlevo. Na obr. 10 vpravo je znázorněno náhradní obvodové schéma impedanční charakteristiky pro výpočet měrné vodivosti měřených vzorků. Výsledek impedanční analýzy měřených dat a podmínky měření jsou uvedeny v Tab. 5 a Tab. 6.

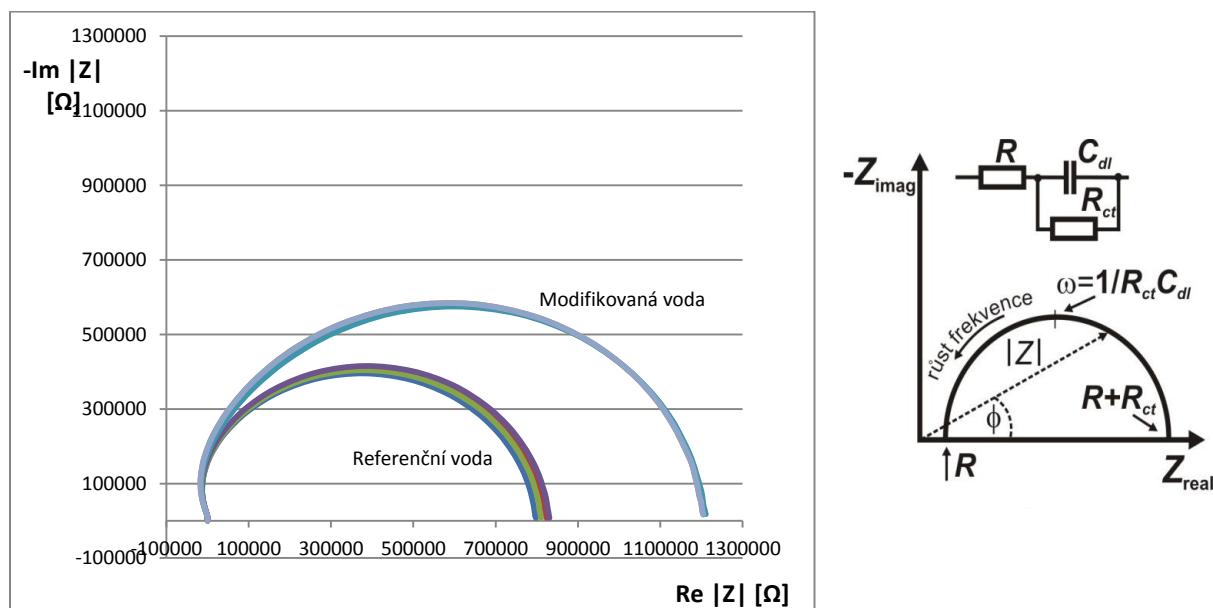


Fig. 10 Impedanční spektrum referenční a modifikované vody (vlevo) a schéma impedanční analýzy (vpravo).

Tab. 5 Srovnání měrné vodivosti měřených vzorků vody pomocí impedanční spektroskopie.

Typ vody	R_{ct} [M Ω /cm]	C_{df} [nF]	$1/R_{ct} \cdot C_{df}$ [Hz]	γ [μ S/cm]	γ_{sd} [μ S/cm]
Referenční	0.83	2.2	548	1.2048	0.0189
Modifikovaná	1.22	2.2	379	0.8197	0.00143

Tab. 6 Podmínky měření pomocí impedanční spektroskopie.

Datum	Čas [hod]	Teplota okolí [°C]	Tlak [hPa]	Vlhkost [%]	Nadmořská výška [m]	AC napětí [V]	Frekvenční rozsah [Hz]
25. 9. 2014	9 - 12	24.5	1030.8	26	320	0.5	1 – 5.10 ⁵

Vzhledem k tomu, že měření byla prováděna se značným časovým odstupem a s odlišnými vodivostmi vody, bylo možné porovnat výsledky všech tří měření poměrem vodivosti referenční a modifikované vody pro každé měření. Porovnání a podmínky měření jsou uvedeny v Tab. 7 a Tab. 8. Ve všech třech případech došlo vlivem speciálního magnetického pole ke snížení vodivosti vody v průměru o 59%. Tato změna může být způsobena změnou uspořádání a změnou elektromagnetického pole v okolí molekul vody. Ionty, způsobující vodivost vody mohou být pevněji vázány na klastrovou strukturu molekul.

Tab. 7 Porovnání poměru vodivosti referenční a modifikované vody

	Poměr vodivosti referenční a modifikované vody
Měření 1	1.7538
Měření 2	1.5373
Měření impedance	1.4698
Průměrná změna vodivosti	1.59

Tab. 8 Podmínky měření pomocí impedanční spektroskopie.

	Datum	Čas [hod]	Teplota okolí [°C]	Tlak [hPa]	Vlhkost [%]	Nadmořská výška [m]	AC napětí [V]	Frekvenční rozsah [Hz]
Měření 1	18. 12. 2012	9 - 12	24.7	1022.9	25	320	0.5	20 – 2.10 ⁶
Měření 2	29. 7. 2014	10 - 13	24.7	1025.9	24	320	0.5	100 – 1.10 ⁵
Měření impedance	25. 9. 2014	9 - 12	24.5	1030.8	26	320	0.5	1 – 5.10 ⁵

Závěr

Experimentální výsledky ukazují, že vložení demineralizované vody v kapalném stavu po dobu větší než 5 min do spirálového „gradientního“ magnetického pole dochází ke snížení iontové vodivosti vody. Změna vodivosti vody (v průměru o 59 %) je pravděpodobně způsobena změnou uspořádání molekul vody a změnou elektromagnetického pole v jejich okolí. Ionty, způsobující vodivost vody mohou být pevněji vázány na klastrovou strukturu molekul. Vodivost vody v kapalném stavu byla měřena dvěma metodami se značným časovým odstupem. Časová stabilita strukturální změny molekul nebyla ověřována, ale v průběhu opakovaných měření nebyl pozorován žádný trend návratu do výchozího uspořádání. Změna jiných fyzikálních, mechanických a chemických parametrů vody nebyla

pozorována. Vysvětlení tohoto jevu není jednoduché a bude předmětem dalšího výzkumu a diskuzí.

Poděkování

Výzkum popsany v tomto článku byl financován Grantovou agenturou České republiky projekt č. 17-00607S a Národním programem udržitelnosti č. LO1401. Pro analýzy a experiment byla použita infrastruktura SIX centra.

References

- [1] Rick S W, Stuart S J and Berne B J, *J. Chem. Phys.*, 1994.
- [2] Rahman A and Stillinger F H, *J. Chem. Phys.* 55, 3336, 1971.
- [3] Ignatov, I., Mosin, O., Structural Mathematical Models Describing Water Clusters, *Mathematical Theory and Modeling*, Vol.3, No.11, 2013.
- [4] Ikeshoji, T., Aihara, T., Ohno, K., Kawazoe, Y., Ab-initio Molecular Dynamics Simulation of Water Clusters, *Sci. Rep. RITU A41* (1996) pp. 175-182
- [5] Ohmine, I., Tanaka, H., *Chem. Rev.*, 93, 2545, 1993.
- [6] Vostrikov, A.A., Drozdov, S.V., Rudnev, V.S., Kurkina L.I., Molecular dynamics study of neutral and charged water clusters, *Computational Materials Science* 35, 254–260, 2006.
- [7] Bakker, H.J., Kropman, M.F., Omta, A.W., Effect of ions on the structure and dynamics of liquid water, *J Phys: Condensed Matter* 17: 3215-3224, 2005.
- [8] Krishnan, M., Verma, A., Balasubramanian, S., *Proc. Indian Acad. Sci.(Chem. Sci.)*, Vol. 113, Nos 5 & 6, October–December, 579–590, 2001.
- [9] Kulkarni, A.D., Gadre, S.R., Nagase, S., Quantum chemical and electrostatic studies of anionic water clusters, $(\text{H}_2\text{O})_n^-$, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 851, 213–219, 2008.
- [10] Chaplin, M.F., A proposal for the structuring of water, *Biophysical Chemistry* 83, 211-221, 1999.
- [11] Elia, V., Niccoli, M., New physico-chemical properties of water induced by mechanical treatments. *J Therm Anal Calor* 61: 527-537, 2000.
- [12] Elia, V., Marchettini, N., Napoli, E. and Tiezzi E., Nanostructures of Water Molecules in Iteratively Filtered Water, *Water* 7, 147-157, April 20th, 2016.
- [13] Lo, S.Y., Lo, A., Chong, L.W., Thianzhang, L., Hui hua, L., and Geng, X., Physical Properties of Water with IE Structures, *Modern Physics Letters B*, August, Vol. 10, No. 19: 921-930, 1996.
- [14] Lo, S.Y., Anomalous State of Ice, *Modern Physics Letters B*, Vol. 10, No. 19, 909-919, 1996.
- [15] BARTUŠEK, K.; FIALA, P. A Simple Numerical Simulation of Internal Structure of Particles Test. In *Progress in Electromagnetics Research Symposium (PIERS 2007)*. *Progress In Electromagnetics*. 2007. s. 565-568. ISBN: 978-1-934142-00- 4. ISSN: 1559- 9450.
- [16] BARTUŠEK, K.; FIALA, P.; BACHOREC, T.; KROUTILOVÁ, E. Numerical Modeling of Accuracy of Air Ion Field Measurement. In *Progress in Electromagnetics Research Symposium (PIERS 2007)*. *Progress In Electromagnetics*. 2007. s. 578-581. ISBN: 978-1-934142-00- 4. ISSN: 1559- 9450.
- [17] FIALA, P. Pulse- powered virtual cathode oscillator. *Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2011, roč. 18, č. 4, s. 1046-1053. ISSN: 1070- 9878.
- [18] FIALA, P.; BARTUŠEK, K.; ČÁP, M. NMR Diagnostic and Brain Cancer Treatment. In *Proceedings of PIERS 2012 in Kuala Lumpur*. 2012. s. 394-398. ISBN: 978-1-934142-20- 2.
- [19] J. A. Stratton, *Electromagnetic field theory*. Praha, CZ: SNTL, 1961.
- [20] E. W. Weisstein, "Galerkin Method," *MathWorld*, 28 March 2015, <http://mathworld.wolfram.com/GalerkinMethod.html> (1 April 2015).
- [21] ANSYS, "Ansys Multiphysics Manuals," Ansys,(1994-2016), Huston, USA.
- [22] Behzadi, G. and H. Golnabi, Investigation of electrical conductivity effects on the capacitance measurement of water liquids by cylindrical capacitive sensor, *J. Applied Sci.*, 10: 261-268, 2010.
- [23] Behzadi, G. and H. Golnabi, Comparison of invasive and non-invasive cylindrical capacitive sensors for electrical measurements of different water solutions and mixtures, *Sens. Actuators A.*, 167: 359-366, 2011.

- [24] G. Behzadi and L. Fekri, Electrical Parameter and Permittivity Measurement of Water Samples Using the Capacitive Sensor, *International Journal of Water Resources and Environmental Sciences* 2(3): 66-75, 2013.
- [25] Wang, H.H., Xiao-Zi Y., a Hui L.I., PEM fuel cell diagnostic tools. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor, 558, 2012.
- [26] Lvovich, Vadim L. Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena. New Jersey: Wiley, 2012.
- [27] Orazem, M.E. a Tribollet, B., Electrochemical impedance spectroscopy Hoboken: John Wiley, 2008, 523, Electrochemical Society series.
- [28] Orazem, M.E. a Tribollet, B., Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. 2nd ed. Editor Evgenij Barsoukov, J Macdonald. Hoboken: Wiley-Interscience, 2005, 523, Electrochemical Society series.
- [29] Cynthia G. Zoski (Editor) Handbook of Electrochemistry. Elsevier, 2007 ISBN 0-444-51958-0.
- [30] Muscia,R., Equivalent magnetic charge in helicoidal magnets, *J. Appl. Phys.* 104, 103916 (2008); doi: 10.1063/1.2975154, View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2975154>