

УДК 543.08

**ИЗМЕРЕНИЕ АКТИВНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА
РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
МИНИАТЮРНОЙ ДВУХЭЛЕКТРОДНОЙ
КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ**

А.Г. Кагиров, С.В. Романенко

Томский политехнический университет
E-mail: kagirov@tpu.ru

Кагиров Артур Геннадьевич, ассистент кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Института неразрушающего контроля ТПУ.
E-mail: kagirov@tpu.ru

Область научных интересов: электроаналитическая химия, приборы и методы неразрушающего контроля.

Романенко Сергей Владимирович, д-р хим. наук, заведующий кафедрой экологии и безопасности жизнедеятельности Института неразрушающего контроля ТПУ.

E-mail: svr@tpu.ru

Область научных интересов: электроаналитическая химия, физическая химия.

Показана возможность точного измерения активной составляющей электрохимического импеданса растворов электролитов при использовании импульсного напряжения большой скважности и большой скорости нарастания напряжения. Определены условия, при которых погрешность измерения проводимости раствора по амплитуде силы тока при использовании миниатюрных датчиков с постоянной кондуктометрической ячейки до 1000 м^{-1} не превышает 0,01 %. Сделан вывод о возможности использования миниатюрных кондуктометрических датчиков для прецизионных кондуктометрических измерений.

Ключевые слова

Кондуктометрический датчик, электрохимический импеданс, скорость нарастания напряжения, двойной электрический слой, эквивалентная схема замещения.

Современными кондуктометрическими методами определяют многие физико-химические характеристики растворов, описывающие как их равновесные свойства, так и кинетику протекающих реакций в растворе, а также проводят количественный анализ растворов. Поэтому кондуктометрию можно рассматривать, с одной стороны, как инструмент физико-химического исследования, а с другой стороны, как разновидность физико-химических, или инструментальных методов химического анализа. Методы измерения электрической проводимости растворов электролитов на переменном токе низкой частоты с контактными кондуктометрическими датчиками отличаются высокой точностью и детально разработаны как методически, так и схемотехнически. Востребованность кондуктометрического метода продиктована его высокой точностью, широким диапазоном измерений, простотой аппаратного оформления, возможностью непрерывного контроля в технологическом потоке, низкой стоимостью по сравнению с другим аналитическим оборудованием.

Всё большее число кондуктометров становятся микропроцессорными, имеют нормированный электрический выходной сигнал, цифровую форму индикации показаний, позволяют проводить измерение температуры исследуемой жидкости и приводить результаты измерения к заданной температуре [1]. Простота схемотехнических решений приводит к удешевлению приборов, уменьшению их габаритов и энергопотребления, однако при этом уменьшается диапазон измерения проводимости кондуктометров. Наиболее часто применяются схемы прямого преобразования переменного тока кондуктометрической ячейки в постоянное напряжение и дальнейшего его измерения в аналогово-цифровом преобразователе. Естественным недостатком вышеописанной измерительной схемы является увеличение погрешности измерения при большой электропроводности раствора, что связано в первую очередь с поляризацией электродов.

Существует ряд способов снижения поляризационных погрешностей [2]:

1. Развитие истинной поверхности электродов, например, за счет травления, оребрения или нанесения губчатых покрытий (платинирование или электрохимическое чернение).

2. Введение поправки в память цифрового прибора, что эквивалентно построению градуировочного графика зависимости удельной электрической проводимости от измеренного сопротивления раствора электролита.
3. Измерение электрической проводимости раствора на разных частотах и аппроксимация в область бесконечных частот.
4. Использование четырехэлектродной схемы измерения с потенциальными и токовыми электродами.
5. Измерение электрической проводимости на кондуктометрической ячейке разборного типа с изменяемой геометрией электродов (используются метрологическими службами Германии, Бразилии, Австралии и др.).

Все вышеописанные способы могут быть реализованы при создании кондуктометров высокой точности, однако при этом появляются факторы, ограничивающие применимость того или иного метода:

- Повышение себестоимости (увеличение размера электродов, четырехэлектродная схема, ячейка разборного типа);
- увеличение времени обработки аналитического сигнала, что невозможно при исследовании кинетики реакций в растворах (градуировочный график, измерение на различных частотах);
- химическое взаимодействие электрода с раствором электролита (платинирование).

Платинированные электроды применяют для измерения электропроводности растворов с удельной электрической проводимостью более 0,1 См/м. При использовании таких электродов для определения активной составляющей электрохимического импеданса показания прибора имеют дрейф значения удельной электрической проводимости, и воспроизводимость измерений резко ухудшается из-за обратимой адсорбции ионов электролита на электродах с развитой поверхностью. Кроме того, платинированные электроды недопустимо использовать в случае возможного каталитического влияния платиновой черни на химические реакции, что зачастую происходит в растворах перекиси водорода или в присутствии мелкодисперсного оксида кремния, а также, когда платиновая чернь механически удерживает определенные компоненты системы, либо частично снимается при заполнении или опорожнении кондуктометрической ячейки [3, 4].

В некоторых прецизионных кондуктометрах стоимость кондуктометрической ячейки может достигать 80 % стоимости всего кондуктометра. Поэтому становится актуальной задача снижения содержания драгоценного металла (платины, палладия) в кондуктометрической ячейке и использования новых схмотехнических решений для измерения электропроводности электролитов на переменном токе низкой частоты с использованием миниатюрных контактных кондуктометрических ячеек.

Поскольку электрохимический импеданс представляет собой соотношение между током и напряжением на кондуктометрической ячейке, являющимися электрическими величинами, то использование электротехнических элементов и эквивалентных схем замещения для моделирования импеданса вполне естественно. Однако классические электротехнические элементы (сопротивление, емкость, индуктивность) недостаточны для полного описания всех явлений. По этой причине в электрохимическом импедансном анализе дополнительно используются специфические элементы, соответствующие природе исследуемых явлений. Схемы, построенные на этих элементах, называются электрохимическими схемами.

На рис. 1 изображены принципиальные схемы для нескольких структурных моделей электрохимических систем [5]. Приведенные модели являются самыми простыми. В ряде случаев электрохимические реакции протекают через несколько промежуточных стадий, существуют более сложные диффузионные процессы или можно предположить наличие нескольких параллельно протекающих реакций [6, 7]. Импедансные исследования таких электрохимических систем требуют построения более сложных моделей. Во всех рассмотренных схемах есть одно общее свойство: эквивалентная схема замещения кондуктометрической ячейки представляет собой последовательное соединение сопротивления R_E и емкости двойного электрического слоя C_{dl} . При этом принципиальные различия моделей состоят лишь в элементах параллельных емкости двойного электрического слоя.

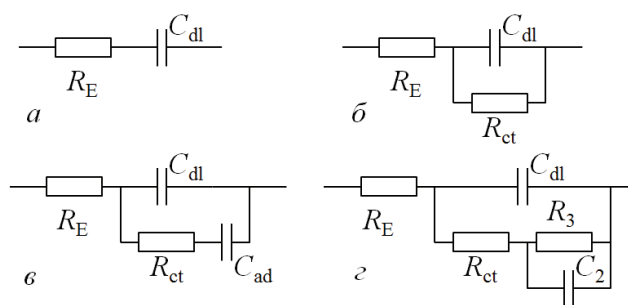


Рис. 1. Электрохимические схемы моделей: а) идеально-поляризуемый электрод; б) поляризуемый электрод; в) модель Рэндлса; г) модель двухстадийной гетерогенной реакции с адсорбцией промежуточных продуктов

Рассмотрим самый простой случай идеально-поляризуемого электрода, при котором отсутствуют элементы параллельные емкости двойного электрического слоя C_{dl} . Ток через кондуктометрическую ячейку и напряжения на элементах схемы связаны соотношением (1). При проведении кондуктометрических измерений невозможно измерить напряжение на активном сопротивлении R_E и напряжение на емкости C_{dl} , однако допустим применимость электротехнических расчетов RC-цепей для модели идеально-поляризуемого электрода.

$$\begin{cases} i = C_{dl} \frac{dU_C}{dt} = \frac{U_R}{R_E}; \\ U = R_E C_{dl} \frac{dU_C}{dt} + U_C. \end{cases} \quad (1)$$

Рассмотрим отклик электрохимической схемы рис. 1, а на мгновенное изменение напряжения на ней до величины U_0 . Будем считать, что начальное значение напряжения U_C равно нулю. Таким образом, необходимо решить задачу Коши с данными начальными условиями (2). Напряжение конденсатора $U_C(t)$ необходимо для нахождения тока через кондуктометрическую ячейку $i(t)$.

$$\begin{cases} U(t) = R_E C_{dl} \frac{dU_C}{dt} + U_C. \\ U(t) = U_m, \quad t \geq 0; \\ U(t) = 0, \quad t < 0; \\ \lim_{t \rightarrow 0} U_C(t) = 0 \end{cases} \quad (2)$$

Решение системы (2) тривиально и представляет собой экспоненциальное увеличение напряжения до значения возбуждающего импульса U_m и уменьшение тока через кондуктометрическую ячейку по тому же закону:

$$U_C(t) = U_m \left(1 - e^{-\frac{t}{R_E C_{dl}}} \right); \quad i(t) = \frac{U_m}{R_E} e^{-\frac{t}{R_E C_{dl}}}. \quad (3)$$

Решение дифференциального уравнения (3) обладает следующим свойством: амплитудное значение тока определяется лишь амплитудой импульса напряжения U_m и измеряемым сопротивлением R_E : оно не зависит от емкости двойного электрического слоя. Это свойство позволяет использовать импульсные источники напряжения для измерения сопротивления электролитов, при этом геометрия электродов и состояние их поверхности (то есть C_{dl}) не оказывает влияния на результат измерения R_E .

Однако создать мгновенное изменение напряжения от нуля до любого заданного значения U_m невозможно, и приведенные решения дифференциальных уравнений могут носить чисто теоретический характер: например, скорость нарастания напряжения видеоусилителей

ограничена величиной 5 В/нс, а для наиболее распространенных операционных усилителей скорость нарастания напряжения составляет 10 В/мкс. Рассмотрим теперь задачу Коши (4) исходя из условия линейного увеличения напряжения на кондуктометрической ячейке до значения U_m .

$$\begin{cases} U(t) = R_E C_{dl} \frac{dU_C}{dt} + U_C; \\ U(t) = v_U t, 0 \leq t \leq t_m; \\ U(t) = U_m, t_m < t; \\ \lim_{t \rightarrow 0} U_C(t) = 0; \end{cases} \quad (4)$$

Решение данного дифференциального уравнения представляет кусочно-заданную функцию тока, протекающего через кондуктометрическую ячейку:

$$\begin{aligned} i t &= v_U C \left(1 - e^{-\frac{t}{R_E C_{dl}}} \right), 0 \leq t \leq \frac{U_m}{v_U}; \\ i t &= v_U C \left(1 - e^{-\frac{U_m}{v_U R_E C_{dl}}} \right) e^{-\frac{t - \frac{U_m}{v_U}}{R_E C_{dl}}}, \frac{U_m}{v_U} < t. \end{aligned} \quad (5)$$

Математическое выражение зависимости силы может быть упрощено: сделаем оценку показателя экспоненты первой скобки (5). Положим $U_m = 0,1$ В, $R = 10$ Ом, $C = 10$ мкФ, $v_U = 10$ В/мкс, тогда

$$\frac{U_m}{v_U R_E C_{dl}} = \frac{0,1}{10 \times 10^6 \times 100 \times 10 \times 10^{-6}} = 10^{-5}.$$

При столь малом показателе степени экспоненты можно воспользоваться первым замечательным пределом:

$$i \left(\frac{U_m}{v_U} \right) \approx v_U C \frac{U_m}{v_U R_E C_{dl}} = \frac{U_m}{R_E}. \quad (6)$$

Таким образом, выражение (5) совпадает с выражением (3). Следовательно, для повышения линейности отклика тока на импульсное напряжение кондуктометрической ячейки необходимо уменьшить его амплитуду. Но уменьшение амплитуды напряжения менее единиц милливольт нецелесообразно из-за собственных шумов измерительной схемы. Поэтому необходимо уменьшить время воздействия импульса, которое определяет заряд, протекающий через ячейку.

Для проведения электрохимических измерений была собрана схема, изображенная на рис. 2.

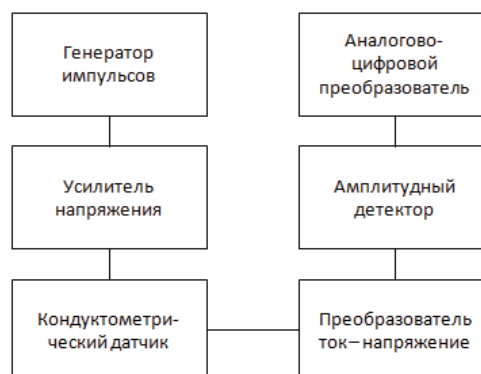


Рис. 2. Структурная схема измерения электрической проводимости

В качестве генератора импульсов большой скважности и высокой скорости нарастания напряжения используется порт D микроконтроллера Atmega® 8535L: формирование двуполярного симметричного импульса длительностью 20 мкс, амплитудой 100 мВ и частотой следования 1 кГц. В схеме используются быстродействующие высокоскоростные операционные усилители LF357. Преобразователь ток–напряжение выполнен на одном операционном усилителе с масштабирующим резистором в цепи обратной связи. На амплитудном детекторе фиксируется амплитудное значение силы тока через кондуктометрическую ячейку. Сбросом амплитудного детектора управляет микроконтроллер. Далее амплитудное значение тока оцифровывается и передается на LCD дисплей.

На рис. 3 слева изображены осциллограммы тока на модели кондуктометрической ячейки $R_E = 10 \text{ Ом}$, $C_{dl} = 0,1 \text{ мкФ}$, а справа – осциллограммы тока омического сопротивления $R_E = 10 \text{ Ом}$ с замкнутым накоротко конденсатором, моделирующим емкость двойного электрического слоя.

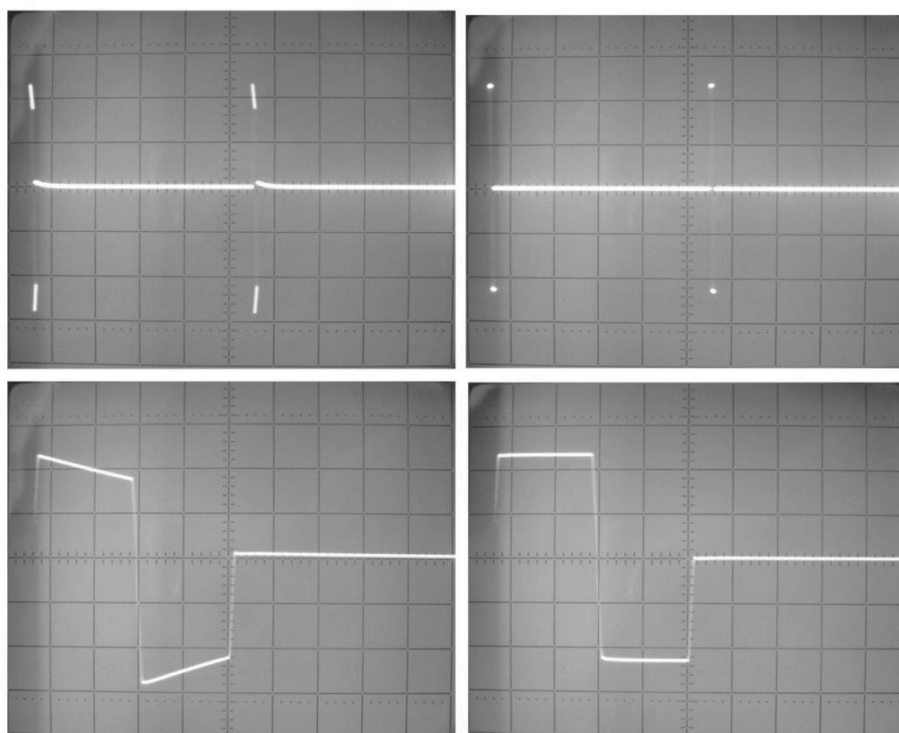


Рис. 3. Осциллограмма тока через кондуктометрическую ячейку, развертка 0,2 мс/дел (сверху) и 5мкс/дел (снизу)

На приведенных осциллограммах видно, что амплитудное значение силы тока в положительном импульсе напряжения одинаково как для сопротивления, так и для сопротивления с последовательной емкостью. Это свойство позволяет использовать описанную схему для измерения проводимости растворов электролитов. При такой схеме измерения можно использовать даже электроды с очень малой поверхностью (постоянная ячейки до 1000 м^{-1}), так как при скорости нарастания, обеспечивающей выполнение условия (7), амплитудное значение измеряемого тока в кондуктометрической ячейке зависит лишь от напряжения импульса U_m и от активной составляющей электрохимического импеданса. Кроме того, следует предполагать независимость результата кондуктометрических измерений от материала электрода, из которого изготовлена кондуктометрическая ячейка.

Одним из недостатков измерительной схемы является отклонение зависимости силы тока от формулы (5) при измерении растворов с малой удельной электропроводностью, так как любая кондуктометрическая ячейка обладает параллельной емкостью как макроконденсатор (до единиц нанофарад). Этот эффект легко устраним при подключении емкости в цепь обратной связи преобразователя ток – напряжение, равной емкости ячейки как макроконденсатора.

В таблице приведены результаты измерения удельной электрической проводимости растворов хлорида калия при термостатировании 25 °С. Измерение проводили по десять раз для каждого раствора. В качестве кондуктометрического датчика использовалась стеклянная пробирка с впаянными электродами из платиновой проволоки диаметром 1,00 мм. Калибровку кондуктометрической ячейки проводили по стандартным растворам KCl с концентрацией 1 моль/дм³, 0,1 моль/дм³ и 0,01 моль/дм³ при 25 °С.

Таблица. Результаты кондуктометрических измерений, $N = 10$, $R = 0,95$

c_{KCl} , моль/дм ³	R_E , Ом	$\kappa_{\text{изм}}$, См/м	$\kappa_{\text{спр}}$, См/м	δ , %	K , м ⁻¹
0,01	4674	0,141	0,141	-0,1	659
0,02	2371	0,278	0,277	0,4	
0,05	1002	0,658	0,667	-1,3	
0,1	503,1	1,31	1,29	1,6	
1	59,37	11,1	11,2	-0,7	

Как видно из таблицы максимальная погрешность измерения удельной электропроводности не превышает 2 %, что соответствует точности широко распространенных промышленных и лабораторных кондуктометров, реализующих четырехэлектродные и бесконтактные способы измерения электропроводности растворов.

Использование импульсного напряжения с высокой скважностью импульса и высокой скоростью нарастания позволяет уменьшить размер первичного измерительного преобразователя, значительно снизив содержание драгоценного металла в кондуктометрической ячейке. Сокращение времени воздействия импульса напряжения уменьшает среднее за период значение действующего напряжения до единиц нановольт, что соответствует заряду, протекающему за период следования одиночных импульсов не более десятков нанокulon.

Уравнение (5) позволяет вывести критерий точности измерения по параметрам измерительной схемы и геометрии кондуктометрической ячейки:

$$\frac{U_m}{v_U R_E C_{dl}} < \varepsilon. \quad (7)$$

Формула (7) позволяет оценить площадь электродов кондуктометрической ячейки, на которой можно проводить измерения удельной электрической проводимости с использованием описанной схемы измерения, с погрешностью не превышающей ε . Например, при скорости нарастания напряжения 1000 В/мкс, амплитуде напряжения 0,1 В, расстоянии между электродами 1 мм и удельной электрической проводимости 10 См/м площадь электрода должна быть не менее 1 мм² при отклонении силы тока от уравнения (6) менее 1 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Латышенко К.П. Анализ базовых схем контактных кондуктометров // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2006. – Т. 12. – № 3. – С. 647–653.
2. Грилихес М.С., Филановский Б.К. Контактная кондуктометрия: Теория и практика метода. – Л.: Химия, 1980. – 176 с.
3. Кравцов В.И. О механизме электроосаждения платины при восстановлении хлоридных комплексов платины // Электрохимия. – 2000. – Т. 36. – № 11. – С. 1365–1372.
4. Данилов А.И., Кудрявцев В.Н., Полукаров Ю.М. Теория и практика электрокристаллизации // Электрохимия. – 2008. – Т. 44. – № 6. – С. 667–668.
5. Стойнов З.Б., Графов Б.М. и др. Электрохимический импеданс. – М.: Наука, 1991. – 336 с.
6. Маршаков И.К., Волкова Л.Е., Тутукина Н.М. Кинетика растворения меди при катодной поляризации в кислых средах // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т. 9. – № 1. – С. 64–69.
7. Дубровский И.А. Модель импеданса кардиального электрода // Медицинская техника. – 2010. – № 4. – С. 21–25.

Поступила 28.02.2012 г.