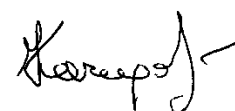


На правах рукописи



Кагиров Артур Геннадьевич

**РАЗРАБОТКА И РЕАЛИЗАЦИЯ ИМПУЛЬСНОГО СПОСОБА
КОНТАКТНОЙ КОНДУКТОМЕТРИИ С ТРЕУГОЛЬНОЙ ФОРМОЙ
ПИТАЮЩЕГО НАПРЯЖЕНИЯ**

Специальность 05.11.13 — Приборы и методы контроля природной среды,
веществ, материалов и изделий

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск — 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальном исследовательском Томском политехническом университете»

Научный руководитель: Романенко Сергей Владимирович,
доктор химических наук

Официальные оппоненты: Светлаков Анатолий Антонович, доктор технических наук, профессор кафедры электронных средств автоматизации и управления ФГБОУ ВПО «Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники» (г. Томск)

Пеккер Яков Семенович, кандидат технических наук, профессор, заведующий кафедрой медицинской и биологической кибернетики ФГБОУ ВПО «Сибирского государственного медицинского университета» (г. Томск)

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»
(г. Красноярск)

Защита диссертации состоится 14 мая 2013 г. в 17:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.09 при ФГБОУ ВПО «Национальном исследовательском Томском политехническом университете» по адресу: г. Томск, ул. Савиных, д. 7, ауд. 215 (актовый зал).

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Национального исследовательского Томского политехнического университета» по адресу: г. Томск, ул. Белинского, д. 55.

Автореферат разослан 11 апреля 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.т.н., доцент



Б.Б. Винокуров

Актуальность работы. Современными кондуктометрическими методами определяют многие физико-химические характеристики растворов, описывающие как их равновесные свойства, так и кинетику протекающих реакций, а также проводят количественный анализ растворов. Кондуктометрия нашла широкое применение для технологического контроля жидкофазных процессов (водоочистка, водоподготовка, синтез химических реагентов, производство удобрений и ряд других химических производств). В медицинской практике кондуктометрические методы широко используют для анализа биологических жидкостей и тканей. Известны кондуктометрические способы количественного определения индивидуальных веществ, например, алифатических спиртов, ионов аммония, аминокислот.

Контактные методы измерения электрической проводимости растворов электролитов на переменном токе низкой частоты отличаются высокой точностью, и детально разработаны как методически, так и схемотехнически. Однако при разработке измерительных схем кондуктометров приходится учитывать ряд факторов, влияющих на погрешность измерения: температурная зависимость удельной электропроводности (**УЭП**), собственная емкость ячеек и соединительных проводов, поляризационные явления на границе раздела электрод–раствор и многие другие. Широкий диапазон УЭП измеряемых объектов (от 1×10^{-8} до 100 См/м) приводит либо к необходимости использования нескольких узкодиапазонных кондуктометров с различным типом измерительных ячеек, либо к существенному усложнению измерительной схемы.

По мнению большинства специалистов, актуальной задачей при создании приборов с малоразмерными ячейками и сенсорами для кондуктометрического контроля является разработка измерительных схем, инвариантных к изменениям неинформативных параметров, прежде всего, емкости двойного электрического слоя.

В настоящее время наблюдается тенденция уменьшения энергопотребления кондуктометров, их размера и массы. Значительно возрос интерес к миниатюрным кондуктометрическим датчикам и сенсорам для измерения электропроводности: малоразмерные кондуктометрические датчики используются в медицине для выявления патологии работы различных органов, в проточно-инжекционном химическом анализе, а также в тех случаях, когда измерение электропроводности необходимо проводить в малых объемах исследуемых веществ.

Целью диссертационной работы является создание кондуктометра, реализующего импульсный способ измерения УЭП растворов с треугольной формой питающего напряжения при использовании одной измерительной ячейки в диапазоне шести десятичных порядков измеряемой величины.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Анализ существующих способов повышения точности кондуктометрических измерений. Выбор конструкции ячейки для контактной кондуктометрии.
2. Разработка математической модели кондуктометра при питании ячейки импульсным напряжением треугольной формы.
3. Разработка измерительной схемы, реализующей импульсный способ питания ячейки напряжением треугольной формы, для измерения УЭП растворов в диапазоне $1 \times 10^{-4} - 100$ См/м.
4. Создание макета кондуктометра, определение его метрологических характеристик.

Методы исследования: теоретические, основанные на теории электрического поля, математическом анализе, прикладных программах для персонального компьютера, математическом и физическом моделировании; экспериментальные — на измерении проводимости государственных стандартных образцов, гравиметрических методах приготовления растворов точной концентрации, а также исследовании осциллограмм токов и напряжений на кондуктометрической ячейке.

Достоверность полученных результатов. При разработке кондуктометра измерения УЭП проводили по рекомендациям ГОСТ 22171-90 с использованием государственных стандартных образцов удельной электропроводности (ГСО УЭП). Метрологические и эксплуатационные характеристики для разработанного макета кондуктометра сравнивались с аттестованными кондуктометрами. Полученные в работе экспериментальные результаты соответствуют современным представлениям об электропроводности растворов и двойном электрическом слое на границе раздела фаз с электронной и ионной проводимостью.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Впервые получена математическая модель контактного кондуктометра при питании двухэлектродной ячейки импульсным напряжением треугольной формы, учитывающая влияние емкости двойного электрического слоя, поляризационного сопротивления и геометрической емкости ячейки.
2. Разработан амплитудный способ измерения удельной электропроводности растворов с питанием ячейки линейно нарастающим импульсным напряжением, позволяющий контролировать проводимость растворов в диапазоне $1 \times 10^{-4} - 100$ См/м с погрешностью не превышающей 2 %.
3. Разработан способ учёта влияния геометрической ёмкости ячейки и емкости соединительных проводов на результат измерения УЭП, позволяющий существенно уменьшить погрешность измерений.
4. Предложен алгоритм, позволяющий осуществить целенаправленный и обоснованный выбор параметров кондуктометрической ячейки при ее питании

импульсным напряжением с линейно нарастающим передним фронтом в зависимости от измерительного диапазона и заданной погрешности измерения.

Практическая ценность работы. Измерение проводимости жидкостей с питанием двухэлектродной ячейки импульсным напряжением треугольной формы, длительность которого зависит от УЭП, позволяет одновременно снизить как погрешность измерения, вызванную явлением поляризации на границе раздела фаз с ионной и электронной проводимостью, так и погрешность измерения, вызванную геометрической емкостью ячейки и емкостью соединительных проводов.

Питание кондуктометрической ячейки напряжением треугольной формы позволяет применять в качестве электродов различные конструкционные материалы без снижения метрологических характеристик измерительной схемы. Создан макет кондуктометра с улучшенными эксплуатационными характеристиками: для его работы требуется одна контактная двухэлектродная ячейка во всем диапазоне проводимости ($1 \times 10^{-4} - 100$ См/м). Использование импульсного напряжения треугольной формы с длительностью фронта нарастания, зависящей от УЭП раствора, позволило уменьшить размер кондуктометрической ячейки и объем пробы раствора для измерения до 1–2 см³.

Разработанная измерительная схема кондуктометра позволяет контролировать емкость двойного электрического слоя на границе раздела фаз электрод-раствор, что особенно актуально при возможности загрязнения электродной поверхности пленками, непроводящими электрический ток, а также при длительной эксплуатации измерительной ячейки.

На защиту выносятся следующие **основные положения**:

1. Разработанная математическая модель контактного кондуктометра позволяет учесть влияние поляризационного сопротивления, геометрической емкости ячейки и емкости двойного электрического слоя на результат измерения УЭП при питании двухэлектродной ячейки импульсным напряжением треугольной формы.

2. Относительная погрешность амплитудного способа измерения УЭП при питании ячейки импульсным напряжением определяется, главным образом, длительностью линейно нарастающего фронта импульса.

3. Разработанная математическая модель позволяет найти оптимальную длительность нарастающего фронта треугольного импульса, соответствующую минимальной теоретической погрешности измерения УЭП.

4. Предложенный алгоритм позволяет осуществить целенаправленный и обоснованный выбор параметров кондуктометрической ячейки при ее питании импульсным напряжением с линейно нарастающим передним фронтом в зависимости от измерительного диапазона и заданной погрешности измерения.

Реализация результатов работы.

Результаты исследований по теме диссертации были использованы при выполнении НИОКР по программе «УМНИК» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (2011–2012 гг.) и федеральной целевой программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы. Предложенные в диссертационной работе рекомендации использованы при создании измерительного аналитического комплекса «ЭкоЛаб» ООО «ТехноАналит» г. Томска. Диссертация выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (Номер государственного соглашения 14.В37.21.0457 «Разработка высокопроизводительного модульного приборного комплекса для автоматизированных систем экспериментальных исследований и управления электрофизическими установками ядерной энергетики»).

Апробация результатов. Материалы, вошедшие в диссертационную работу, докладывались и обсуждались на следующих конференциях, симпозиумах и семинарах: XIII Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке»; XVII Всероссийской научно-технической конференции «Энергетика: Эффективность, надежность, безопасность»; II Всероссийской научно-практической конференции «Неразрушающий контроль: электронное приборостроение, технологии, безопасность» (работа отмечена дипломом II степени); XVI международном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр»; II Всероссийской научно-практической конференции школьников, студентов, аспирантов и молодых ученых «Исследования молодых – регионам» (работа отмечена дипломом I степени); I Всероссийской конференции школьников, студентов, аспирантов и молодых ученых «Ресурсоэффективные системы в управлении и контроле: взгляд в будущее»; II Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Электронные приборы, системы и технологии»; научных семинарах кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности ИНК ТПУ.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 6 рецензируемых статей в центральной печати (4 из списка рекомендованных ВАК).

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, включающего 125 библиографических ссылок. Текст диссертации изложен на 135 страницах, 15 таблицах и иллюстрирован 50 рисунками.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность, научная новизна и практическая значимость диссертационного исследования. Сформулированы цели и задачи работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор современных серийно выпускаемых, недорогих и простых по конструкции кондуктометров. Обзор показал, что как на мировом, так и на российском рынке абсолютное большинство кондуктометров реализует контактный низкочастотный способ измерения электропроводности. Этому методу принадлежит приоритет в становлении и развитии техники контроля электропроводности электролитов, он обладает высокой точностью и прост в аппаратном оформлении.

В данном разделе отмечен главный недостаток контактных методов кондуктометрического анализа — погрешность измерения, которая вызвана поляризационными явлениями на границе раздела фаз. Поляризационные погрешности можно уменьшить до заданного уровня, определяемого конкретной задачей, если при выборе конструкции ячейки, способа её калибровки и схемы измерения руководствоваться соображениями, вытекающими из рассмотрения контактной кондуктометрической ячейки как электрохимической цепи переменного тока.

Анализ литературных источников позволил систематизировать существующие способы снижения погрешности кондуктометрических измерений для контроля ионной проводимости растворов. Рассмотренные способы могут быть реализованы при создании кондуктометров высокой точности. Однако каждый способ имеет некоторые ограничения, что может быть вызвано:

- удорожанием прибора (использование металлов платиновой группы для изготовления электродов, применение разборной конструкции ячейки);
- увеличением времени обработки аналитического сигнала, что невозможно при исследовании кинетики реакций в растворах (применение разборной конструкции ячейки, измерение на различных частотах, дифференциальный метод);
- химическим взаимодействием электрода с раствором электролита (нанесение гальванических покрытий, использование химически активных металлов).

Обзор литературных источников позволил сформулировать требования, которым должна соответствовать кондуктометрическая ячейка:

- ячейка должна обеспечивать максимально широкий диапазон измеряемой электропроводности растворов;
- измерительные электроды не должны вступать в химическое взаимодействие с исследуемым раствором;
- ячейка должна использоваться без дополнительной химической обработки поверхности электродов;
- геометрические размеры должны быть минимальны.

В заключении первой главы отмечен возрастающий интерес к миниатюрным кондуктометрическим датчикам и сенсорам для контроля электропроводности самых разнообразных объектов. Основной проблемой при улучшении их метрологических характеристик является изменение состояния поверхности электродов в процессе эксплуатации, что приводит к изменению емкости двойного электрического слоя.

Во второй главе разработана математическая модель выходного тока кондуктометрической ячейки при ее питании напряжением треугольной формы. Анализ эквивалентных схем замещения контактных кондуктометрических ячеек позволил сделать вывод о том, что все схемы замещения имеют общее свойство: активное сопротивление раствора последовательно соединяется с емкостью двойного электрического слоя, а различия моделей состоят лишь в элементах подключенных параллельно емкости двойного электрического слоя.

Обобщенная эквивалентная схема замещения контактной двухэлектродной кондуктометрической ячейки с симметричными электродами изображена на рис. 1 и содержит активное сопротивление раствора (R), емкость двойного электрического слоя (C), емкость ячейки как макроконденсатора (C_m), а также поляризационное сопротивление (r).

Табл. 1. Параметры эквивалентных схем замещения наиболее распространенных контактных двухэлектродных кондуктометрических ячеек

Параметр	Диапазон	Примечание
R , Ом	$1 - 1 \times 10^8$	Учитывает геометрию ячейки
C , мкФ	$0,01 - 1000$	Учитывает геометрическую площадь и химические свойства электродов, а также состояние их поверхности (шероховатость)
r , Ом	$0 - \infty$	Учитывает химические свойства раствора и электродов, а также потенциал электрода
C_m , пФ	$1 - 1000$	Учитывает геометрию ячейки и длину соединительных проводов

Применение сигнала с большим набором частот и измерение суммарного отклика электрохимической системы дает определенные преимущества при измерении электропроводности контактными первичными преобразователями, поскольку емкость двойного электрического слоя имеет частотную дисперсию. При воздействии на кондуктометрическую ячейку импульсного сигнала суммарный отклик мгновенно отражает действие всего набора частот (гармоник), присутствующих во входном сигнале.

Для питания двухэлектродной ячейки были рассмотрены импульсы напряжения различной формы (прямоугольной, трапецеидальной, треугольной, параболической). Анализ формы импульса показал, что импульсное напряжение с линейно нарастающим передним фронтом импульса (например, треугольный и трапецеидальный импульс) имеет ряд преимуществ, главное из

которых состоит в возможности учета влияния геометрической емкости ячейки на амплитуду тока, что позволяет существенно уменьшить погрешность измерения для растворов с низкой проводимостью. Кроме того, преимуществом использования генератора треугольного напряжения является возможность изменения в широком диапазоне скорости нарастания переднего фронта импульса при использовании микропроцессорного управления, а также простоте его аппаратного оформления.

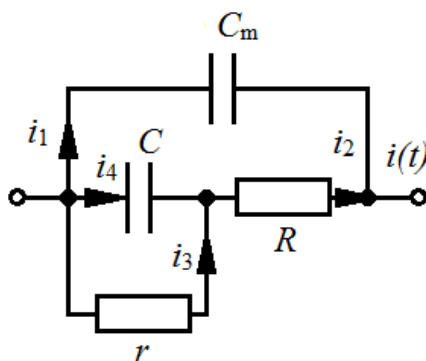


Рис. 1. Эквивалентная схема замещения контактной кондуктометрической ячейки

Математическая модель тока кондуктометрической ячейки при ее питании напряжением вида $U(t) = ut$ представлена системой дифференциальных уравнений, составленных на основе законов Кирхгофа:

$$\begin{cases} i(t) = i_1 + i_2; \\ i_2 = i_3 + i_4; \\ i_1 = C_m \frac{dU(t)}{dt}; \\ U(t) = i_3 r + i_2 R; \\ i_4 = r C \frac{di_3}{dt}; \end{cases} \quad (1)$$

Решением системы (1) является функция:

$$i(t) = u \left[\frac{r^2 C}{(R + r)^2} \left(1 - e^{-\frac{R+r}{RrC} t} \right) + \frac{t}{R + r} + C_m \right]. \quad (2)$$

В идеальном случае, когда схема замещения представляет собой только активное сопротивление раствора, где исключено влияние емкости двойного слоя, поляризационного сопротивления и геометрической емкости, ток и напряжение связаны соотношением:

$$I_0 = \frac{ut}{R}, \quad (3)$$

где I_0 — амплитуда тока, А, соответствующая длительности нарастающего фронта треугольного импульса t , с.

В реальном случае, все перечисленные факторы (емкость двойного слоя C , поляризационное сопротивление r и геометрическая емкость C_m) приводят к тому, что измеряемая амплитуда тока не соответствует идеальному случаю:

$$I_m = u \left[\frac{r^2 C}{(R+r)^2} \left(1 - e^{-\frac{R+r}{RrC}t} \right) + \frac{t}{R+r} + C_m \right]. \quad (4)$$

С целью нахождения теоретической погрешности измерения УЭП раствора по амплитуде тока I_m , при треугольном импульсном напряжении, проводилось сравнение амплитуд токов I_0 и I_m по формуле:

$$\frac{I_m - I_0}{I_0} = \theta_{\text{теор}} \quad (5)$$

Поскольку для большинства металлов в растворах индифферентных электролитов $r \gg R$, то, ввиду малости показателя экспоненты, справедливо ее разложение в ряд Тейлора:

$$e^{-\frac{R+r}{RrC}t} = 1 - \frac{R+r}{RrC}t + \frac{1}{2} \left(\frac{R+r}{RrC}t \right)^2 - \frac{1}{6} \left(\frac{R+r}{RrC}t \right)^3 + \dots \quad (6)$$

При оценке слагаемых ряда были сделаны следующие допущения: $r \gg R$, удельная емкость двойного электрического слоя $C_s = 10 \text{ мкФ/см}^2$, расстояние между электродами b равно 1 см, произведение $t\kappa = 10^{-6} \text{ с} \cdot \text{См/м}$. Преобразовав показатель экспоненты, через геометрические размеры ячейки и удельную емкость двойного слоя, получим:

$$\frac{\kappa t}{bC_s} = \frac{10^{-5}}{0,01 \times 0,1} = 1 \times 10^{-3}. \quad (7)$$

Тогда слагаемые ряда можно представить в виде последовательности:

$$e^{-\frac{R+r}{RrC}t} = 1 - 1 \times 10^{-3} + \frac{1}{2} \times 10^{-6} - \frac{1}{6} \times 10^{-9} + \dots \quad (8)$$

Ограничив разложение экспоненты в ряд Тейлора первыми тремя членами (погрешность такого приближения не превышает $1 \times 10^{-7} \%$), получим:

$$\begin{aligned} \theta_{\text{теор}} &\approx \frac{r^2 RC}{t(R+r)^2} \left(1 - \left(1 - \frac{R+r}{RrC}t + \frac{1}{2} \left(\frac{R+r}{RrC}t \right)^2 \right) \right) + \frac{R}{R+r} + \frac{RC_m}{t} - 1 = \\ &= \frac{RC_m}{t} - \frac{t}{2RC}. \end{aligned} \quad (9)$$

Для измерения УЭП с заданной погрешностью, не превышающей θ , необходимо одновременное выполнение неравенств:

$$\begin{cases} \frac{t}{2RC} \leq \theta; \\ \frac{RC_m}{t} \leq \theta; \end{cases} \quad \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\theta} \leq t\kappa \leq \theta bC_s. \quad (10)$$

где b — расстояние между электродами, м; C_s — удельная емкость двойного электрического слоя, Ф/м^2 ; ε — диэлектрическая проницаемость раствора; ε_0 — диэлектрическая постоянная.

Решение неравенства (10) представлено на координатной плоскости t – κ (см. рис. 2). Теоретическая погрешность превышает заданное значение θ из-за геометрической емкости ячейки (в области I) и емкости двойного электрического слоя (в области III). Любое сочетание t и κ из области II позволяет проводить измерение УЭП раствора по амплитуде тока с погрешностью, не превышающей θ . Диапазон измерения электропроводности при заданном времени воздействия t_x можно определить, опустив перпендикуляры из точек пересечения с гиперболами κ_1 и κ_2 .

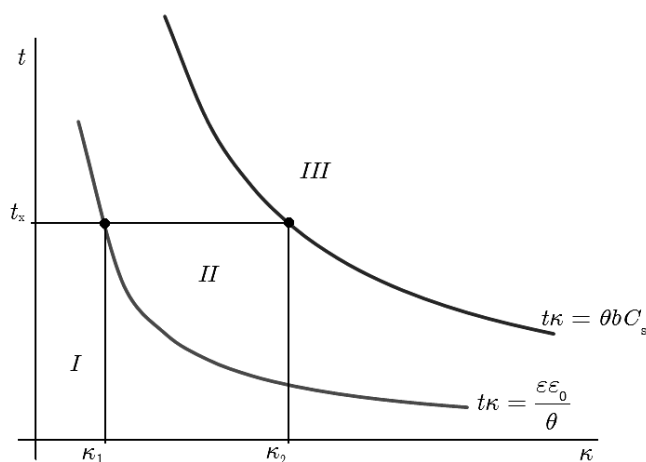


Рис. 2. Зависимость длительности импульса от УЭП

Таким образом, разработанная математическая модель позволила сделать ряд выводов. Наиболее целесообразным способом расширения измерительного диапазона электропроводности является использование генератора, позволяющего варьировать длительность импульса в зависимости от УЭП раствора по неравенству (10). Для ячеек с неподвижной системой электродов минимальное значение УЭП при фиксированной длительности импульса определяется лишь погрешностью измерения θ .

В третьей главе описан алгоритм разбиения измерительного диапазона проводимости $1 \times 10^{-4} - 100 \text{ См/м}$ для оптимального соотношения длительности импульса и УЭП, обеспечивающего теоретическую погрешность не более 1 %. Описана принципиальная электрическая схема для контроля электропроводности растворов при импульсном питании ячейки напряжением треугольной формы.

В качестве первичного измерительного преобразователя для разработанной измерительной схемы выбрана кондуктометрическая ячейка с плоскопараллельными дисковыми электродами, ограниченными изолирующей цилиндрической поверхностью.

С одной стороны, ограничение длины кондуктометрической ячейки продиктовано удобством ее использования при контроле ионной проводимости

растворов. С другой стороны, уменьшение длины расстояния между электродами сужает диапазон измеряемой электропроводности при фиксированном времени воздействия импульса.

Исходя из удобства пользования кондуктометрической ячейки и теоретической погрешности измерения 1 %, расстояние между электродами выбрано равным 2 см, что обеспечивает проведение измерений в диапазоне не менее двух порядков для фиксированной длительности треугольного импульса питающего напряжения:

$$\lg \frac{\theta^2 b C_s}{\varepsilon \varepsilon_0} = \lg \frac{0,01^2 \times 0,02 \times 0,1}{7,17 \times 10^{-10}} = 2,45 \quad (11)$$

Контролируемая электропроводность изменяется на шесть порядков, $\kappa_{\max}/\kappa_{\min} = 10^6$, поэтому минимальное количество поддиапазонов, на которые разбивается весь диапазон измеряемой электропроводности, равно трем.

На рис. 3 представлен алгоритм разбиения измерительного диапазона проводимости $1 \times 10^{-4} - 100$ См/м для обеспечения оптимального соотношения длительности импульса и УЭП при питании ячейки импульсным напряжением треугольной формы.

Входными данными для проектирования кондуктометра являются: измерительный диапазон УЭП $\kappa_{\max}$ и $\kappa_{\min}$, относительная погрешность измерения θ , размер первичного измерительного преобразователя b , и материал измерительных электродов, определяющий емкость двойного электрического слоя C_s .

Определяющим условием возможности создания кондуктометра с заданными входными данными является проверка существования решения неравенства (10). При невозможности выполнения неравенства (10), первой проверяется возможность увеличения погрешности измерения, поскольку она возводится во вторую степень. При невозможности увеличения погрешности измерения, проверяется условие увеличения расстояния между электродами кондуктометрической ячейки. И в самую последнюю очередь, проверяется возможность увеличения удельной емкости двойного электрического слоя. Традиционные способы нанесения гальванических покрытий с высокоразвитой поверхностью позволяют увеличить значение C_s от 10 мкФ/см² (для гладкой поверхности электрода) до 1000 мкФ/см². Следует отметить, что электроды с гальваническим нанесением металла имеют ограниченный срок службы из-за возможности механической деформации покрытия, а также из-за адсорбционных процессов, протекающих на границе раздела фаз, что ведет к снижению удельной емкости двойного слоя.

Таким образом, если выполнилось условие (10), то далее по алгоритму следует процесс разбиения всего измерительного диапазона $\kappa_{\min} - \kappa_{\max}$ на поддиапазоны $\kappa_{i,\min} - \kappa_{i,\max}$, в каждом из которых определяется оптимальное время воздействия импульса t_i .

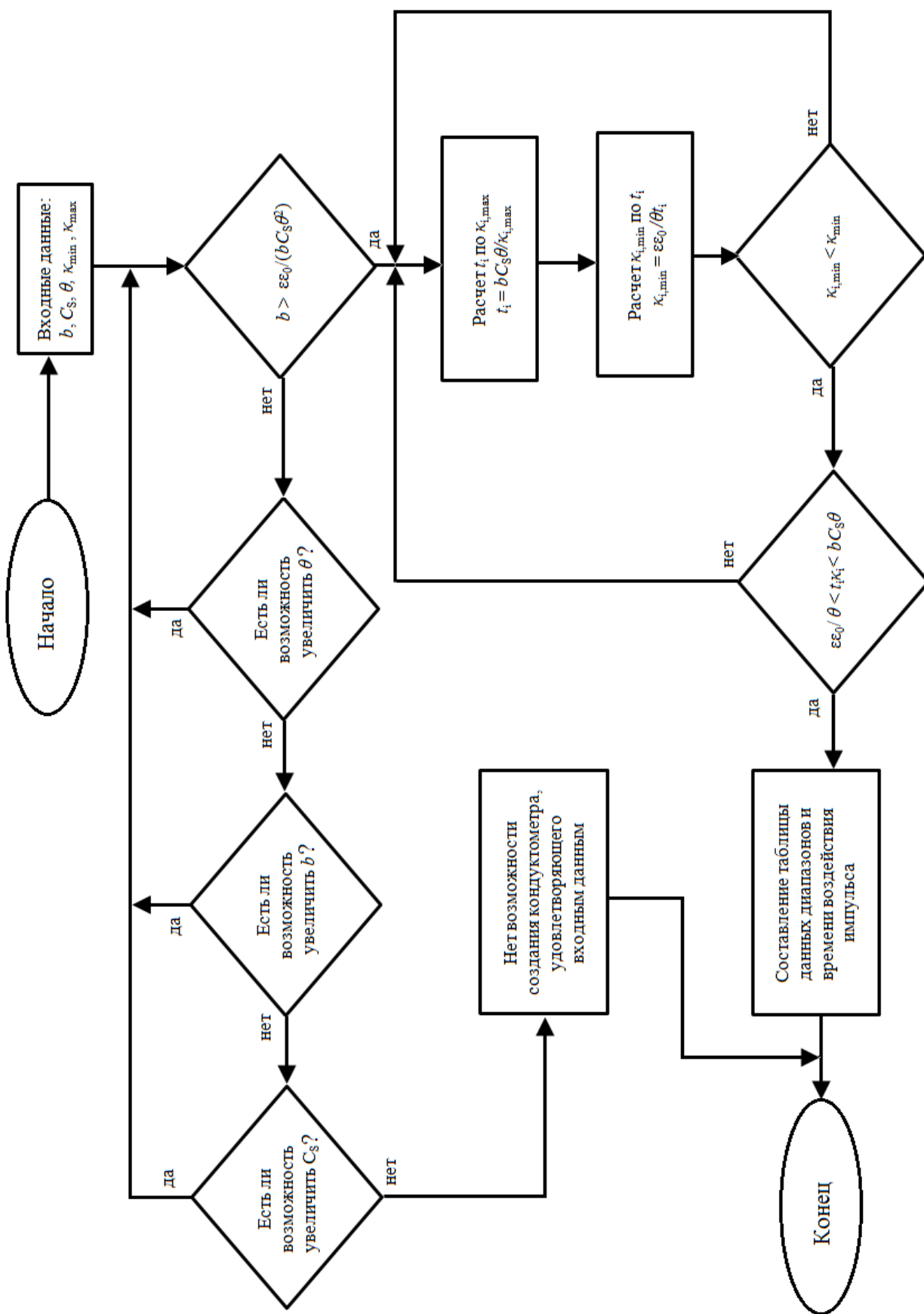


Рис. 3. Алгоритм выбора оптимальной длительности импульса при разбиении диапазона УЭП, обеспечивающего заданную теоретическую погрешность

Сначала выбирается максимально возможное время импульса t_1 исходя из максимальной измеряемой электропроводности (точка А на рис. 4). Далее, определяется минимальное значение проводимости в первом поддиапазоне $\kappa_{1,\min}$ (точка В на рис. 4). Аналогично определяется максимальное время нарастания импульса для следующего измерительного диапазона.

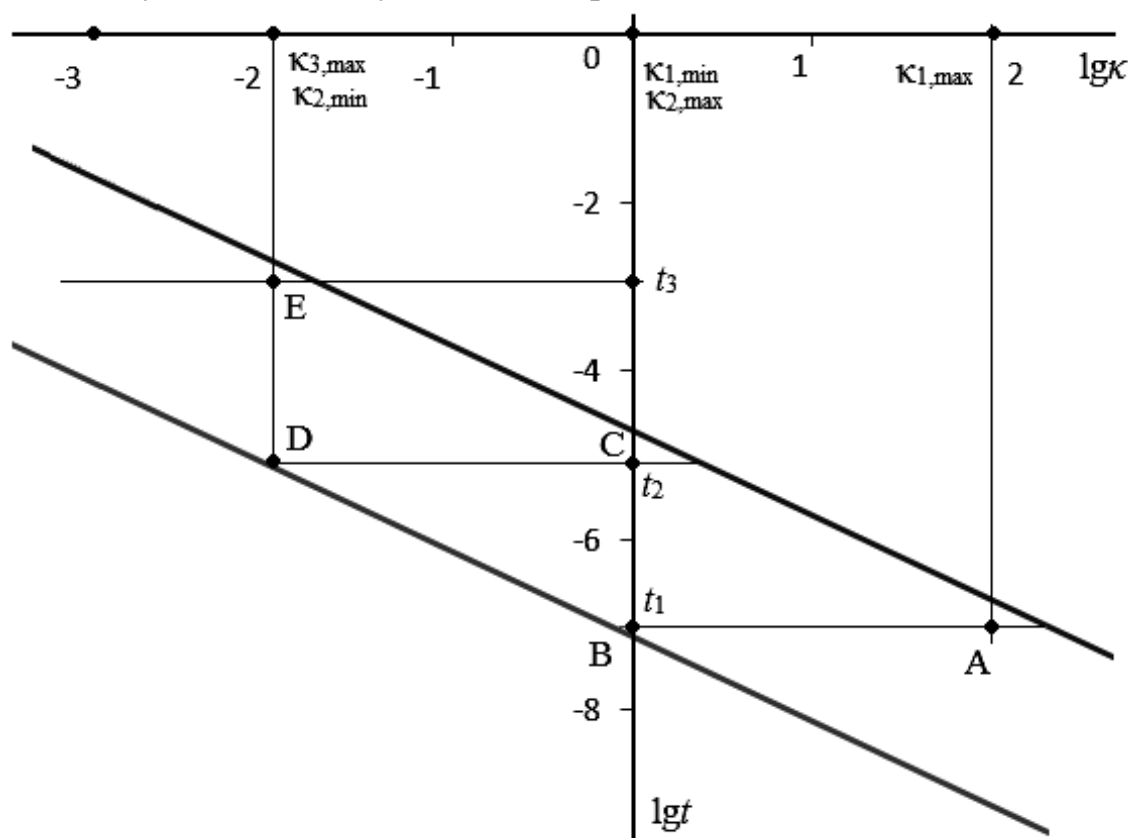


Рис. 4. Зависимость длительности импульса от УЭП в логарифмических координатах

По полученному времени нарастания импульса можно рассчитать минимальное значение УЭП $\kappa_{2,\min}$ для второго измерительного диапазона. Затем процедура повторяется до тех пор, пока не будет разбит весь измерительный диапазон $\kappa_{\min}-\kappa_{\max}$ на поддиапазоны $\kappa_{i,\min}-\kappa_{i,\max}$. В конце алгоритма составляется таблица поддиапазонов, длительности импульсов, а также максимальной теоретической погрешности измерения в каждом поддиапазоне (см. табл. 2).

На рис. 5 изображена упрощенная принципиальная электрическая схема макета кондуктометра, реализующего амплитудный способ измерения при питании ячейки напряжением треугольной формы. Для снижения погрешности измерения УЭП, вызванной температурной зависимостью, использовалась схема температурной компенсации. Для измерения температуры раствора использовалось платиновое сопротивление.

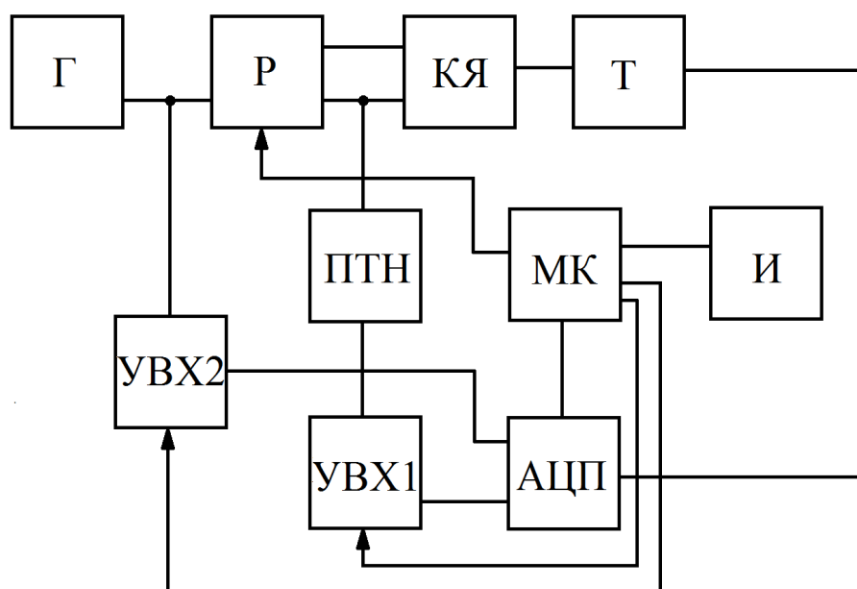


Рис. 5. Упрощенная принципиальная электрическая схема кондуктометра

Генератор (Г) формирует импульсы напряжения треугольной формы, которые через переключающее реле (Р) подаются на кондуктометрическую ячейку (КЯ). Сила тока ячейки преобразуется в напряжение с использованием преобразователя ток–напряжение (ПТН). Амплитуды питающего напряжения и тока в ячейке фиксируются с использованием устройств выборки–хранения (УВХ1, УВХ2). Температура в ячейке измеряется с помощью миниатюрного термодатчика (Т). Аналоговые сигналы амплитуды тока, напряжения и температуры измеряются аналогово-цифровым преобразователем (АЦП), и далее значения передаются в микроконтроллер (МК) для процедуры математического вычисления УЭП, приведенной к 25 °С, это значение выводится на жидкокристаллический индикатор (И).

Измерительная схема, представленная на рис. 5, позволяет существенно уменьшить погрешность измерений, за счет учёта влияния геометрической ёмкости ячейки и емкости соединительных проводов на результат измерения УЭП растворов с низкой проводимостью.

Поскольку схема замещения двухэлектродной кондуктометрической ячейки при измерении растворов с низкой проводимостью представляет собой параллельное соединение активного сопротивления раствора и геометрической емкости, то выходной сигнал тока имеет вид, изображенный на рис. 6, причем в момент времени t_A ток кондуктометрической ячейки имеет скачок, обусловленный током заряда емкости C , который равен

$$I_{C_m} = I_A - I_B = C_m(u_1 - u_2), \quad (12)$$

где u_1 — скорость нарастания напряжения на нарастающем фронте импульса (до точки излома напряжения t_A), В/с; u_2 — скорость нарастания напряжения на ниспадающем фронте импульса (после точки излома напряжения t_A), В/с; C_m — геометрическая емкость кондуктометрической ячейки, Ф.

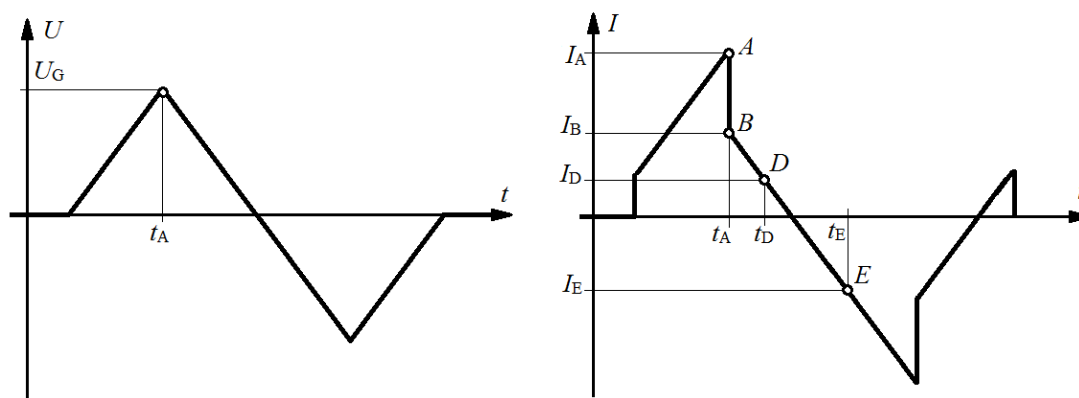


Рис. 6. Осциллограмма напряжения (слева) и тока (справа) для ячейки с раствором низкой проводимости.

Выходной ток кондуктометрической ячейки складывается из двух составляющих: тока заряда геометрической емкости ячейки и тока, протекающего через исследуемый раствор. Для измерения амплитудного значения тока I_A , а также тока в двух любых точках на ниспадающей ветви, например, I_D и I_E , использовано устройство выборки-хранения (УВХ1). Уточненная амплитуда тока I_0 вычисляется по формуле:

$$I_0 = I_A - \frac{I_A - I_D + \frac{I_D - I_E}{t_E - t_D}(t_D - t_A)}{2}, \quad (13)$$

где t_A — время, соответствующее измерению тока I_A , с; t_D — время, соответствующее измерению тока I_D , с; t_E — время, соответствующее измерению тока I_E , с;

Суть математических вычислений состоит в нахождении длины отрезка AB , которая соответствует разнице токов I_A и I_B , и дальнейшем вычитании из амплитуды тока I_A половины длины этого отрезка $(I_A - I_B)$, которая соответствует току заряда емкости C . Уточненное значение удельной электропроводности вычисляется по формуле:

$$\kappa = \frac{I_0}{U_G} K \quad (14)$$

где U_G — амплитуда напряжения на генераторе, В; K — постоянная кондуктометрической ячейки, м^{-1} ; I_0 — уточненная амплитуда тока, протекающего через кондуктометрическую ячейку, А.

Табл. 2. Длительность линейно нарастающего фронта треугольного импульса в поддиапазонах УЭП

поддиапазон	t , мкс	θ , %	Примечание
1–100 См/м	0,1	0,72	$\theta_m \ll \theta_{dl}$
0,01–1 См/м	10		—
0,1–10 мСм/м	1000		$\theta_m \gg \theta_{dl}$

Калибровка ячейки заключалась в измерении сопротивления стандартных растворов хлорида калия с точно известной κ и последующий расчет постоянной ячейки K по уравнению:

$$K = R\kappa \quad (15)$$

Постоянная K при калибровке кондуктометрической ячейки по стандартным растворам KCl с концентрацией в диапазоне 0,01 – 1,0 моль/дм³ при 25,0 ± 0,5°С составила 1017 ± 12 м⁻¹.

Четвертая глава посвящена экспериментальной проверке работы измерительной схемы для контроля электропроводности растворов. Для исследования токового отклика ячейки на импульсное напряжение треугольной формы были получены осциллограммы тока для эквивалентных схем замещения и растворов хлорида калия. Для проведения исследования были выбраны импульсы со временем нарастания 10 мкс, что соответствует среднему диапазону УЭП 1–0,01 См/м.

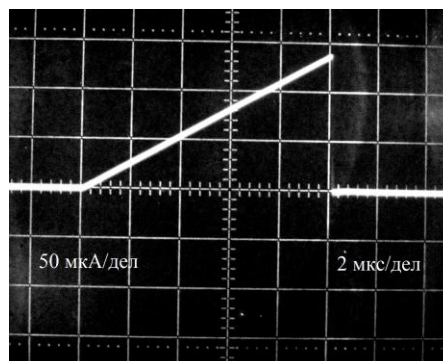
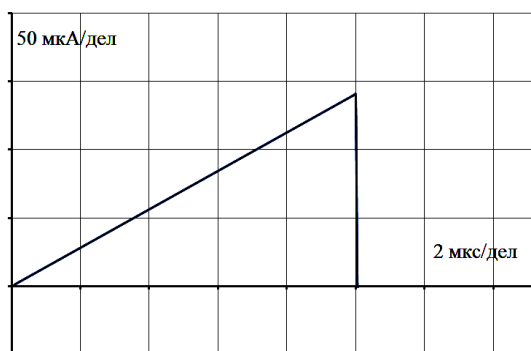
На осциллограмме тока кондуктометрической ячейки, рассчитанной по математической модели (рис. 7, б), функция тока имеет разрыв в точках излома функции возбуждающего напряжения, что обусловлено линейным сдвигом тока на величину, равную произведению геометрической емкости и скорости нарастания напряжения для переднего фронта импульса.

Рис. 7, в соответствует физической модели кондуктометрической ячейки в случае измерения УЭП концентрированных растворов. Для такой модели характерны экспоненциальный рост и спад тока, отличные от линейной зависимости (рис. 7, а). В разработанном кондуктометре длительность переднего фронта импульсного напряжения треугольной формы изменяется в зависимости от проводимости раствора, вследствие чего эффекты, представленные на рис. 7, б и рис. 7, в, не наблюдаются.

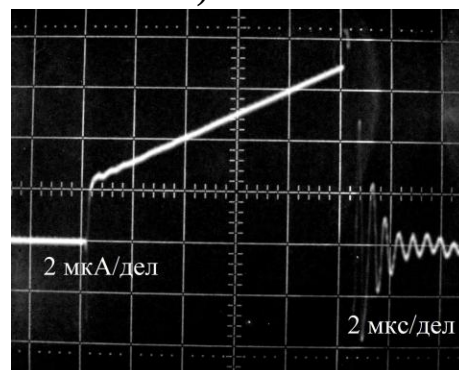
В табл. 3 приведены результаты расчета относительной погрешности макета кондуктометра при использовании ГСО УЭП. Измерения проводили в соответствии с рекомендациями ГОСТ 22171–90 по три раза для каждого стандартного образца.

Табл. 3. Результаты измерения УЭП ГСО разработанного макета кондуктометра

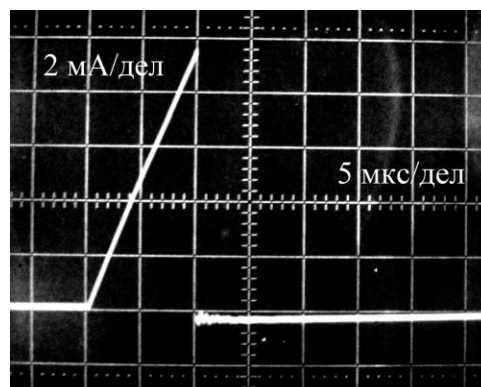
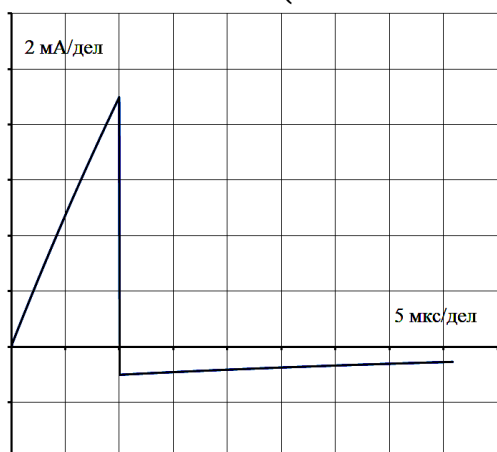
ГСО	$\kappa_{\text{ГСО}}$, См/м	$\kappa_{\text{изм}}$, См/м	δ , %
H ₂ SO _{4(aq)}	70,5	69,3	1,7
УЭП – 1	11,2	11,1	1,1
УЭП – 2	1,29	1,29	0,2
УЭП – 3	0,141	0,142	0,5
УЭП – 4	0,0290	0,0291	0,3
УЭП – 5	4,70×10 ⁻³	4,74×10 ⁻³	0,8
KCl _(aq) +диоксан	2,60×10 ⁻⁴	2,64×10 ⁻⁴	1,6



(а. $R = 7.09 \text{ кОм}$, $\kappa = 0.141 \text{ См/м}$)



(б. $R = 210 \text{ кОм}$, $\kappa = 4.7 \text{ мСм/м}$)



(в. $R = 50 \text{ Ом}$, $\kappa = 20 \text{ См/м}$)

Рис. 7. Зависимости $I(t)$ рассчитанные по математической модели для эквивалентных схем замещения (слева) и осциллограммы для растворов KCl (справа), $C_m = 20 \text{ пФ}$, $C = 1.0 \text{ мкФ}$, $r = \infty$

Изучение зависимости емкости двойного слоя от потенциала электрода, концентрации и химических свойств электролита проводили с использованием схемы, реализующей импульсный гальваностатический режим работы трёхэлектродной ячейки. При условии постоянства амплитуды входного тока ячейки $dI/dt = 0$ емкость двойного электрического слоя связана с производной dU/dt соотношением:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{I}{C}, \quad C = \frac{I}{\frac{dU}{dt}}, \quad (16)$$

где C — емкость двойного слоя, мкФ, U — разность потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения, В.

После определения постоянной кондуктометрической ячейки был проведен ряд экспериментов по изучению емкости двойного электрического слоя для различных металлов рабочих электродов (Ni, Pt, Cu, Au) в растворах NH_4Cl , KCl , KBr с концентрацией $0.01\text{--}1$ моль/дм³. Выбранные металлы соответствуют различному сочетанию коррозионной стойкости и поляризуемости в растворах.

Медь и никель практически не используются в кондуктометрии в виду их химической активности. Поэтому практический интерес представляют результаты зависимости удельной емкости двойного слоя от потенциала электрода $C_s(\varphi)$ для химически стойких материалов (Au и Pt). На рис. 8 представлены зависимости удельной емкости двойного слоя от потенциала электрода $C_s(\varphi)$ относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода для золота и платины в водных растворах KCl различной концентрации.

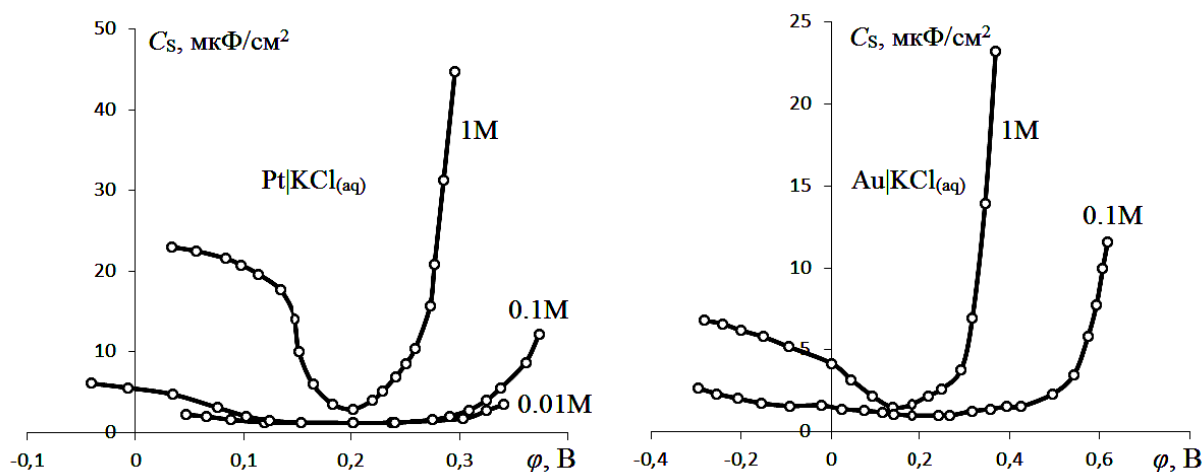


Рис. 8. Зависимость $C_s(\varphi)$ для золота и платины в растворах KCl различной концентрации (потенциал измерен относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода сравнения)

Из рис. 8 видно, что емкость двойного слоя зависит не только от потенциала электрода, но и от концентрации электролита, следовательно, для вычисления уточнённой амплитуды тока по уравнению (2) необходимо учитывать эту зависимость.

Например, золото реже используется при создании кондуктометров высокой точности из-за его высокой поляризуемости в растворах электролитов. Усредненное значение удельной емкости двойного слоя для платинового электрода более чем в 10 раз превышает значение этого параметра для золота при одном и том же растворе. Таким образом, условие коррозионной стойкости металла является необходимым, но не достаточным условием его применения для изготовления измерительной ячейки.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложен, теоретически подтверждён и экспериментально обоснован способ измерения УЭП растворов при питании двухэлектродной контактной кондуктометрической ячейки напряжением с линейно нарастающим передним фронтом импульса.

2. Создан макет кондуктометра, реализующий способ питания ячейки импульсным напряжением треугольной формы, позволяющий проводить измерение УЭП при использовании одной измерительной ячейки в диапазоне шести десятичных порядков измеряемой величины (100 мкСм/м–100 См/м) и относительной погрешности менее 2 %.

3. На основе эквивалентной схемы замещения контактной двухэлектродной кондуктометрической ячейки была получена математическая модель кондуктометра при питании двухэлектродной ячейки импульсным напряжением треугольной формы, учитывающая влияние емкости двойного электрического слоя, поляризационного сопротивления и геометрической емкости ячейки. Полученная математическая модель позволила сделать ряд выводов: во-первых, минимальное значение УЭП при заданном времени импульса определяется лишь относительной погрешностью измерения; во-вторых, наиболее целесообразным способом снижения погрешности измерений является изменение длительности импульса в зависимости от УЭП раствора; в-третьих, расширить измерительный диапазон при фиксированной длительности импульса можно путем увеличения расстояния между электродами b и удельной емкости двойного электрического слоя C_s .

4. При питании ячейки напряжением с линейно нарастающим передним фронтом импульса емкость C_m вызывает линейный сдвиг тока на величину uC_m , благодаря чему, емкость ячейки как макроконденсатора и емкость соединительных проводов может быть учтена без предварительной калибровки, что позволило существенно уменьшить погрешность без предварительной калибровки ячейки для растворов с низкой УЭП.

5. Разработанный амплитудный способ измерения электропроводности жидкостей с использованием импульсного напряжения треугольной формы позволил одновременно снизить как погрешность измерения, вызванную явлением поляризации на границе раздела фаз с ионной и электронной проводимостью, так и погрешность измерения, вызванную геометрической емкостью ячейки и емкостью соединительных проводов.

6. Разработан алгоритм, позволяющий осуществить целенаправленный и обоснованный выбор параметров кондуктометрической ячейки при ее питании импульсным напряжением с линейно нарастающим передним фронтом в зависимости от измерительного диапазона и заданной погрешности измерения.

7. Результаты, полученные в диссертации, использованы при создании измерительного комплекса «ЭкоЛаб» ООО «ТехноАналит» г. Томска.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

1. Кагиров А.Г., Романенко С.В. Повышение точности измерения кондуктометрического сигнала при контроле состояния поверхностных // Контроль. Диагностика. – 2011. Вып. Специальный – С. 157-159.
2. Кагиров А.Г., Романенко С.В. Схема измерения электропроводности растворов миниатюрными кондуктометрическими датчиками // Контроль. Диагностика. – 2012. – №11. – С. 30-33.
3. Кагиров А.Г., Романенко С.В., Дощинский Я.Н. Отклик тока двухэлектродного кондуктометрического датчика на импульсное воздействие напряжения // Контроль. Диагностика. – 2012. – №13. – С. 8-11.
4. Кагиров А.Г. Контроль адсорбционных свойств индикаторного электрода в гальваностатическом импульсном режиме // Контроль. Диагностика. – 2012. – №13. – С. 146-149.
5. Кагиров А.Г., Романенко С.В. Измерение активной составляющей электрохимического импеданса растворов с использованием миниатюрной двухэлектродной кондуктометрической ячейки [Электронный ресурс] // Вестник науки Сибири. Серия: Инженерные науки. – 2012 – Т. 4 – №. 3 – С. 68-73.
Режим доступа: <http://sjs.tpu.ru/journal/article/view/356/317>.
6. Кагиров А.Г. Измерение дифференциальной емкости на границе электрод/раствор в гальваностатическом импульсном режиме [Электронный ресурс] // Вестник науки Сибири. Серия: Инженерные науки. – 2012 – Т. 4 – №. 5 – С. 113-117.
Режим доступа: <http://sjs.tpu.ru/journal/article/view/431>.
7. Кагиров А.Г., Сесь К.В. Способ измерения емкости ДЭС и УЭП водных растворов с использованием источника тока по форме напряжения на кондуктометрической ячейке // Энергетика: Эффективность, надежность, безопасность: материалы XVII Всероссийской научно-технической конференции, Томск, 7-9 Декабря 2011. – Томск: СПБ Графикс, 2011 – С. 289-292
8. Кагиров А.Г. Влияние материала электродов на точность измерения удельной электрической проводимости растворов при импульсном воздействии напряжения // Материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». Т. 1. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. С. 245-247.

9. Кагиров А.Г. Повышение точности измерения удельной электропроводности растворов контактными двухэлектродными датчиками // Неразрушающий контроль: сборник научных трудов II Всероссийской научно-практической конференции «Неразрушающий контроль: электронное приборостроение, технологии, безопасность». Т. 1 / Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – С. 198-201.
10. Кагиров А.Г. Повышение точности измерения удельной электропроводности электролитов с использованием малоразмерных кондуктометрических ячеек // сборник трудов II Всероссийской научно-практической конференции школьников, студентов, аспирантов и молодых учёных 02-06 апреля 2012 года в рамках Фестиваля научной мысли «Регионы России» г. Новокузнецк: в 2 т. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – Т. 2. – С. 217-220.
11. Кагиров А.Г., Сесь К.В. Способ кондуктометрического измерения удельной электрической проводимости для контроля концентрации водорастворимых солей промышленных предприятий // Труды XVI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 110-летию со дня основания горно-геологического образования в Сибири. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. Т 1. – С. 271-273.
12. Кагиров А.Г. Контроль электропроводности растворов при импульсном электрическом воздействии на кондуктометрическую ячейку // Сборник научных трудов I Всероссийской конференции школьников, студентов, аспирантов, молодых ученых «Ресурсоэффективные системы в управлении и контроле: взгляд в будущее» в 3т. Т1 / Томский политехнический университет. — Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – С.67-70.
13. Кагиров А.Г. Широкодиапазонный кондуктометр с импульсным возбуждением миниатюрной измерительной ячейки // Сборник научных трудов II Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Электронные приборы, системы и технологии» / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – С.41-43.