

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИМПЕДАНСА КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ИНТЕРФЕЙСА Pt/H_2O И Pt/KCl НА ЧАСТОТАХ 10 кГц – 1 МГц

А.А.Михаль, канд.техн.наук, **Д.В.Мелешук**, канд.техн.наук, **И.Н.Гребеньков**
Институт электродинамики НАН Украины,
пр. Победы, 56, Киев-57, 03680, Украина.

E-mail: a_mikhal@ukr.net, mdimav@ied.org.ua

Исследована электрическая модель области раздела металлический электрод–проводящая жидкость (интерфейс) в виде упрощенной трехэлементной схемы замещения. Представлены результаты экспериментальных исследований импеданса для двух типов кондуктометрического интерфейса Pt/H_2O и Pt/KCl в диапазоне частот выше 10 кГц. Доказано изменение двухэлементной схемы замещения ячейки с последовательной на параллельную в зависимости от рабочей частоты и удельной проводимости раствора. Исследована зависимость активного сопротивления импеданса ячейки от частоты. Теоретически установлено и экспериментально доказано, что спад частотной зависимости обусловлен наличием токов смещения в слабоминерализованных растворах. Для расчета частоты спада можно использовать не только параметры объемного импеданса (сопротивление и емкость), но и параметры среды (электролитическую проводимость и диэлектрическую проницаемость). Библ. 9, табл. 1, рис. 5.

Ключевые слова: измерение, кондуктометрия, электрическая модель, удельная проводимость.

Введение. Большинство измерений в контактной кондуктометрии проводят на переменном токе. Это исключает явления электролиза исходного раствора и позволяет не использовать сложные обратимые электроды. Очевидно, на переменном токе сопротивление кондуктометрической ячейки является комплексной величиной – иммитансом, параметры которого должны измеряться вектормерным устройством. Но вектормерное устройство позволяет получить только два измеренных параметра на фиксированной частоте. Соответственно, существует импедансная и адмитансная модель. В кондуктометрии, как правило, используется импедансная модель. Во-первых, для большинства объектов результат измерения на рабочей частоте представляется в виде параметров двухэлементной последовательной схемы замещения (модель с соответствующим суммированием составляющих сопротивления, а не проводимости). Во-вторых, для подавления влияния на результат измерения неинформативных параметров на границе электрод/раствор используют как дифференциальные ячейки, так и дифференциальные методы измерения. Для них импедансная модель позволяет наиболее эффективно исключить влияние электрохимического импеданса на результат измерения.

В контактной кондуктометрической ячейке можно выделить два основных процесса, происходящих в объеме раствора и на межфазной границе металл/электролит. Область пространства, в которой рассматриваются эти процессы, в электрохимии называют кондуктометрическим интерфейсом [4, 6]. В прецизионной кондуктометрии для воспроизведения, хранения и передачи единицы электролитической проводимости применяют ячейки с платиновыми электродами и растворы соли хлористого калия различной концентрации. В качестве растворителя используют дистиллированную воду глубокой очистки. Однако такой растворитель при неправильном хранении или устарелой технологии производства может вступать в химическую реакцию с углекислым газом в воздухе. В результате электролитическая проводимость может на порядок снизиться. Поэтому в качестве среды нами выбраны дистиллированная вода разных режимов хранения и соответствующие им по электролитической проводимости слабо концентрированные растворы KCl . Соответственно кондуктометрические интерфейсы обозначены как Pt/H_2O и Pt/KCl .

В общем случае процессы на межфазной границе металл/электролит описываются уравнениями Максвелла, законами термодинамики и законами Фика. Поэтому электрические модели интерфейса в виде эквивалентных схем замещения являются сложными. Они, как правило, содержат 4, 5 и более элементов [1, 3, 4, 8]. Существует несколько проблем, которые касаются анализа многоэлементных схем замещения в кондуктометрии. Во-первых, провести оценку диапазона вариации каждого параметра в известных схемах практически невозможно. Следовательно, сложно построить теоретические зависимости для реальных датчиков. Во-вторых, для выработки требований к структуре измерительной цепи нового прибора важно понимать, какому типу двухэлементной схемы замещения ячейки соответствует объект измерения – параллельной или последовательной. В-третьих, в реальных ячейках информативным параметром является активное сопротивление объемного импеданса.

Оно зависит от концентрации носителей заряда и не может быть нулевым. Однако долгое время в кондуктометрии ошибочно полагали, что значением сопротивления кондуктометрической ячейки, наиболее близким к истинному значению, является результат измерения активной составляющей ее импеданса на бесконечно высокой частоте [8]. Такое утверждение вступает в противоречие с экспериментальными данными. На высоких частотах активное сопротивление измеренного импеданса стремится к нулю [5, 7]. Такое противоречие как проблема отмечено в работе [9]. В ней предложена многоэлементная схема, которая упрощается до двухэлементной параллельной схемы. Но такой подход не позволяет объяснить изменение схемы замещения – последовательная/параллельная. А для оценки составляющих импеданса необходимо, так же как и в [5], численными методами решать полеую задачу. Таким образом, в существующих многоэлементных схемах возникают сложности с расчетом составляющих импеданса и в дальнейшем – с сопоставлением теоретических и экспериментальных результатов исследований. Более того, некоторые электрические модели, например, схема в [3], противоречат результатам экспериментов [5, 7, 9].

Цель статьи – на основе экспериментальных данных обосновать адекватность применения трехэлементной схемы замещения для двух типов жидкостей (дистиллированная вода и разбавленный раствор *KCl*) с близкими проводимостями в диапазоне высоких для кондуктометрии частот (10 кГц – 1 МГц) и определить характерные особенности этой схемы.

Установка для проведения измерений. Для проведения исследований была собрана установка, схема которой показана на рис. 1. В данном эксперименте интерфейс электрод/раствор рассматривается нами как электродная система, состоящая из двух стержней (штырей) 1, закрепленных в пластине 2 из пенопласта, покрытого полиэтиленом. Пластина выступает в качестве поплавка. Как пример, использованы штыри из платины диаметром $d=0,3$ мм, закрепленные на расстоянии $L=10$ мм и погружаемые в исследуемую жидкость на глубину $h=10$ мм. Для измерения импеданса применен *RLC*-метр типа МНС-1100, в котором реализовано стандартное четырехпарное подключение к объекту измерения посредством основного специализированного кабеля (из комплекта *RLC*-метра) с зажимами Кельвина. Это позволяет в режиме стандартной калибровки практически полностью устранить влияние на результат измерения емкости основного кабеля и собственной емкости прибора C_{Dev} . Для обеспечения плавучести использовался легкий и гибкий дополнительный кабель, выполненный в виде тонких проводов, зафиксированных в штативе.

Через конектор из двух пластин фольгированного стеклотекстолита осуществляется подключение зажимов Кельвина *RLC*-метра непосредственно к стержням. Дополнительный кабель обеспечивает стандартное четырехзажимное подключение объекта с попарным экранированием (рис. 1). Экраны дополнительного кабеля подключены к общему проводу *RLC*-метра (связь и штатив с целью упрощения на схеме не показаны). Емкость дополнительного кабеля C_{Cab} контролируется и учитывается в качестве поправки к результатам измерения следующим образом. После проведения стандартной калибровки *RLC*-метра измеряется емкость C_{Meas} электродной системы (рис. 1) при отсутствии исследуемой жидкости. В этом случае средой является не жидкость, а воздух. Емкость между двумя стержнями обозначим C_{Pin} . Далее вычисляется значение этой емкости по известной формуле для двухпроводной линии

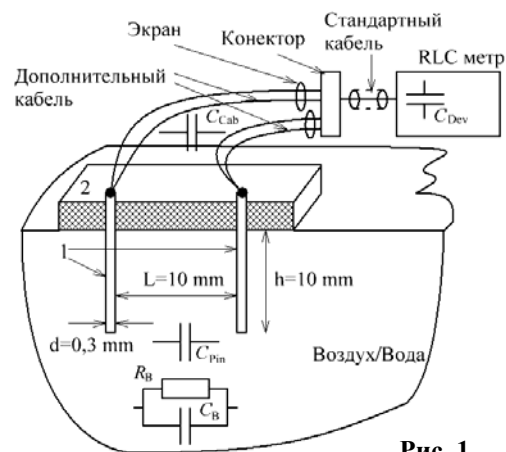


Рис. 1

раны дополнительного кабеля подключены к общему проводу *RLC*-метра (связь и штатив с целью упрощения на схеме не показаны). Емкость дополнительного кабеля C_{Cab} контролируется и учитывается в качестве поправки к результатам измерения следующим образом. После проведения стандартной калибровки *RLC*-метра измеряется емкость C_{Meas} электродной системы (рис. 1) при отсутствии исследуемой жидкости. В этом случае средой является не жидкость, а воздух. Емкость между двумя стержнями обозначим C_{Pin} . Далее вычисляется значение этой емкости по известной формуле для двухпроводной линии

$$C_{Pin} = \frac{\pi \epsilon \epsilon_0 h}{\ln(L/r)}, \quad (1)$$

где $\epsilon \approx 1$ – относительная диэлектрическая проницаемость воздуха, $\epsilon_0 = 8,8 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая проницаемость вакуума, r – радиус проводов.

Значение поправки C_{Cab} определяется по формуле

$$C_{Cab} = C_{Meas} - C_{Pin}. \quad (2)$$

Объект измерения и его электрическая модель. В кондуктометрических измерениях осуществляется измерение полного импеданса ячейки. Для двухэлектродной ячейки этот импеданс представляет собой сумму объемного и электрохимического импедансов на каждом из электродов. При идентичных электродах оба электрохимических импеданса будут одинаковы. Поэтому электрохими-

ческий импеданс интерфейса будет равен электрохимическому импедансу на одном из электродов или половине полного электрохимического импеданса.

Электрическая модель объемного импеданса представлена параллельной емкостной схемой замещения с параметрами $R_B = 1/G_B$ и C_B . Вытекает это из закона полного тока, в соответствии с которым полный ток в однородной среде раствора равен сумме токов проводимости и смещения. Оба параметра объемного импеданса являются расчетными величинами. Так при погружении стержней в жидкость емкость между ними возрастает в 81 раз. Тогда $C_B = \epsilon_W C_{\text{pin}}$, где ϵ_W – относительная диэлектрическая проницаемость как воды, так и водного раствора KCl .

Модель электрохимического импеданса в электрохимии представляют обычно схемой Рэндлса-Эршлера [4]. В общем виде она содержит четыре параметра: емкость двойного слоя C_D , сопротивление R_W и емкость C_W импеданса Варбурга $Z_W = W(1-j)$ и сопротивление переноса заряда R_{ct} . Последний параметр обусловлен химическими превращениями на электроде. В кондуктометрии применяют малые рабочие напряжения (менее 300 мВ) и используют в качестве интерфейса пару электрод/раствор с минимальной поляризацией (Pt/H_2O и Pt/KCl). В этих условиях химическая реакция на границе электрод/раствор отсутствует. Следовательно, в схеме Рэндлса-Эршлера сопротивлением R_{ct} можно пренебречь. Аналогичный вывод можно сделать относительно импеданса Варбурга. Известно, что импеданс Варбурга применяется для описания явления диффузии, вызванной скачком потенциала на емкости двойного электрического слоя [4, 6]. Его параметры (сопротивление R_W и емкость C_W) являются функциями, обратно пропорциональными корню квадратному от частоты [4]. Поэтому при частотах выше 10 кГц влиянием этого параметра также пренебрегают [1]. Таким образом, в интересующей нас области частот для заданного типа интерфейса электрохимический импеданс будет представлен только емкостью двойного слоя C_D . Отсюда, для слабо проводящих растворов упрощенная эквивалентная схема интерфейса Pt/H_2O или Pt/KCl имеет вид, показанный на рис. 2, а. В зависимости от частоты или соотношений между параметрами R_B , C_B и C_D двухэлементная схема замещения такого интерфейса может быть либо последовательной, либо параллельной. Поэтому трехэлементная схема может быть преобразована в двухэлементную: последовательную или параллельную, как показано на рис. 2, б. Из определения известно, что тангенс фазового угла последовательной схемы обратно пропорционален рабочей частоте (монотонно спадает): $tg\varphi = -1/(\omega R_S C_S)$, тогда как тангенс фазового угла параллельной схемы прямо пропорционален рабочей частоте (монотонно возрастает): $tg\varphi = -\omega R_P C_P$. Эти свойства хорошо известны и используются для идентификации или выбора типа двухэлементной схемы замещения (последовательной или параллельной) в серийно выпускавшемся ранее мосте P5083. Если для многоэлементной схемы замещения объекта измерения в частотной зависимости тангенса фазового угла наблюдаются обе зависимости (т.е. присутствует экстремум), то это свойство можно использовать в качестве критерия, свидетельствующего о необходимости изменения двухэлементной схемы замещения при проведении анализа результатов измерения.

Рассмотрим полный импеданс схемы на рис. 2, а

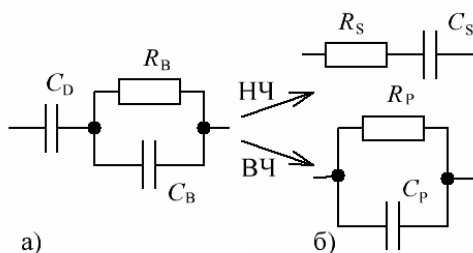


Рис. 2

Из уравнений (4) и (5) вытекает, что

$$tg\varphi_B tg\varphi_D = C_B / C_D. \quad (7)$$

Известно, что емкость C_D составляет десятки мкФ в пересчете на один квадратный сантиметр поверхности [1]. Емкость C_B в $\epsilon_W=81$ раз (относительная диэлектрическая проницаемость воды) больше емкости C_{pin} между стержнями на воздухе. В соответствии с (1) она приблизительно равна 5,3 пФ. Т.о., емкость C_D на 4–5 порядков превышает емкость C_B . Поэтому уравнение (6) как математическую модель трехэлементной схемы замещения можно привести к виду

$$Z = \frac{1}{j\omega C_D} + \frac{R_B}{1 + j\omega C_B R_B}. \quad (3)$$

Введем два относительных параметра, характеризующих фазовый сдвиг в соответствующих цепочках

$$tg\varphi_B = -\omega C_B R_B; \quad tg\varphi_D = -1/(\omega C_D R_B). \quad (4,5)$$

С учетом этих обозначений уравнение (3) несложно представить в виде

$$Z = \frac{R_B}{1 + tg^2\varphi_B} \{1 + j[tg\varphi_D + tg\varphi_B(1 + tg\varphi_B tg\varphi_D)]\}. \quad (6)$$

$$\mathbf{Z} \approx \frac{R_B}{1 + \operatorname{tg}^2 \varphi_B} [1 + j(\operatorname{tg} \varphi_D + \operatorname{tg} \varphi_B)]. \quad (8)$$

Если результат измерения импеданса представить в виде

$$\mathbf{Z} = \operatorname{Re}(\mathbf{Z}) \left[1 + j \frac{\operatorname{Im}(\mathbf{Z})}{\operatorname{Re}(\mathbf{Z})} \right] = R_m (1 + j \operatorname{tg} \varphi_m), \quad (9)$$

то из двух последних уравнений получим однозначную связь между результатами измерений и параметрами трехэлементной модели

$$R_m = R_B / (1 + \operatorname{tg}^2 \varphi_B), \quad \operatorname{tg} \varphi_m = \operatorname{tg} \varphi_D + \operatorname{tg} \varphi_B, \quad (10, 11)$$

причем в этих уравнениях слева – результаты измерений, а справа – параметры упрощенной электрической модели, описываемой эквивалентной схемой на рис. 2, а.

Результаты исследований и их анализ. В соответствии с рис. 1 стержни 1 с пластиной 2 помещались в сосуд с раствором, в качестве которого выступали два вида жидкостей с различными размерами и подвижностью ионов. Первый тип – дистиллированная вода. Для того, чтобы получить воду с различным значением электролитической проводимости, образцы воды оставались в открытом сосуде на срок от нескольких часов до нескольких дней. Под действием углекислого газа в воздухе образцы воды приобрели следующие значения электролитической проводимости k : 0,32; 1,24; 2,52; 4,34 мС/м. Второй тип исследуемой жидкости – набор растворов KCl со следующими значениями проводимости: 1,36; 2,48; 3,51; 4,33 мС/м. Эксперименты заключались в определении частотных зависимостей двух параметров измеренного импеданса: R_m (10) и $\operatorname{tg} \varphi_m$ (11). Частотная зависимость активного сопротивления импеданса представлена в виде нормированного значения $r_{\Sigma} = R_m(f)/R_m(1 \text{ кГц})$, где в качестве нормирующего значения выбрано сопротивление на фиксированной метрологической частоте 1 кГц.

На графике рис. 3 показаны зависимости модуля тангенса фазового угла $|\operatorname{tg} \varphi_m|$ от частоты f для дистиллированной воды (1– 0,32 мС/м, 2– 1,24 мС/м, 3– 2,52 мС/м, 4– 4,34 мС/м).

Видно, что частотные зависимости $|\operatorname{tg} \varphi_m(f)|$ имеют ярко выраженный экстремум, нисходящую и восходящую области. Используя уравнения (4), (5), (10), (11) и формулы на рис. 3, несложно показать, что

$$R_S \approx R_B, \quad C_S \approx C_D, \quad (12)$$

$$R_P \approx R_B, \quad C_P \approx C_B. \quad (13)$$

Знак "≈" свидетельствует о том, что левая часть равенств (12) и (13) в общем случае является функцией частоты и параметров трехэлементной схемы замещения (рис. 2, а). Например, небольшое влияние параметра C_B на параметр C_S для низких частот и параметра C_D на параметр C_P для высоких частот подтверждается экспериментально. Мы не приводим эти результаты, поскольку емкостная составляющая импеданса интерфейса не является информативной для кондуктометрии. Заметим лишь, что с погрешностью 10 % равенство $C_P = C_B$ имеет место на частотах, при которых соблюдается условие $r_{\Sigma} < 0,1$.

Таким образом, в рассматриваемом диапазоне частот исследуемый импеданс (9) корректно описывать двумя эквивалентными двухэлементными схемами замещения: последовательной (для нисходящей области) и параллельной (для восходящей области) RC цепи. Если подставить уравнения (4) и (5) в (11) и взять частную производную по частоте, то, приравняв ее к нулю, легко получить выражение для частоты экстремума

$$f_{SP} = \frac{1}{2\pi R_B C_B} \cdot \sqrt{C_B/C_D}. \quad (14)$$

В многоэлементных схемах замещения такая частота может выступать в качестве критерия для выбора типа двухэлементной схемы замещения (рис. 2, б). Переход от многоэлементной к двухэлементной схеме замещения, а также выбор типа (параллельная или последовательная) и характера

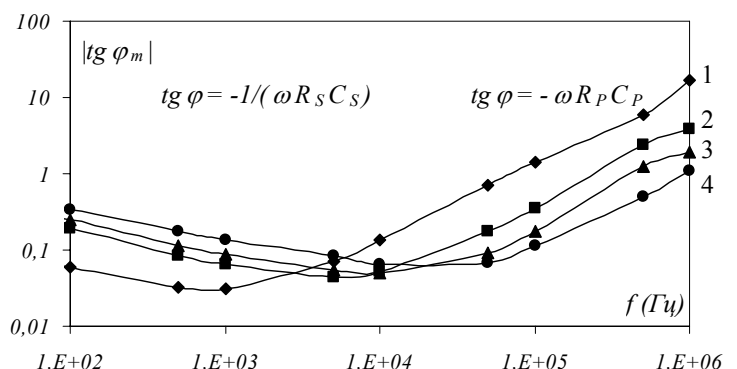


Рис. 3

реактивности схемы (емкостная или индуктивная) важны при определении структуры измерительной цепи и алгоритма вычисления информативных параметров. Следует остановиться на некоторых ограничениях в использовании последней формулы. Она справедлива для слабоминерализованных растворов и частот f_{SP} , превышающих 10 кГц. Как следует из рис. 3, это растворы, для которых выполняется условие $k > 2 \text{ мС/м}$. В то же время для воды с высоким уровнем очистки ($k < 0,5 \text{ мС/м}$) частота смещается в область НЧ и становится менее 1 кГц. Поэтому использование последней формулы для дистиллированной воды на НЧ может давать ошибки. На таких частотах трехэлементную схему на рис. 2, а следует дополнять импедансом Варбурга. Экспериментальные результаты (рис. 3) свидетельствуют о смещении экстремума в область высоких частот при росте ионной концентрации. Они соответствуют формуле (14) и подтверждают, что частота f_{SP} пропорциональна проводимости G_B , а, следовательно, электролитической проводимости.

Следующие частотные свойства импеданса интерфейса Pt/H_2O представляют собой зависимость нормированного значения активного сопротивления импеданса r_{Σ} (рис. 4). Характеристики имеют практически одинаковый внешний вид. У графиков наблюдается наличие относительно плоского участка, после которого следует резкий спад характеристики. Частота, при которой этот спад достигает уровня 0,5, может выступать как контрольный параметр, выше которого влиянием емкости двойного слоя можно пренебречь. Это второй характеристический параметр, который мы обозначили как $f_{0,5}$.

Для второго типа интерфейса Pt/KCl

были проведены аналогичные измерения относительного сопротивления r_{Σ} . Зависимости для воды и раствора KCl с близкими значениями электролитической проводимости, например, для пар: 2,52 мС/м (Pt/H_2O) и 2,48 мС/м (Pt/KCl) или 4,34 мС/м (Pt/H_2O) и 4,33 мС/м (Pt/KCl) совпали полностью. Поэтому нет необходимости повторять графики. Необходимые для дальнейших выводов параметры для слабokonцентрированных растворов KCl приведены в таблице, где k – электролитическая проводимость образцов, $R_m(1 \text{ кГц})$ – значения сопротивлений на частоте 1 кГц, $f_{T0,5}$ и $f_{\Sigma 0,5}$ – теоретическое и экспериментальное значения частоты $f_{0,5}$, δ – приведенная к теоретическому значению погрешность определения частоты $f_{0,5}$.

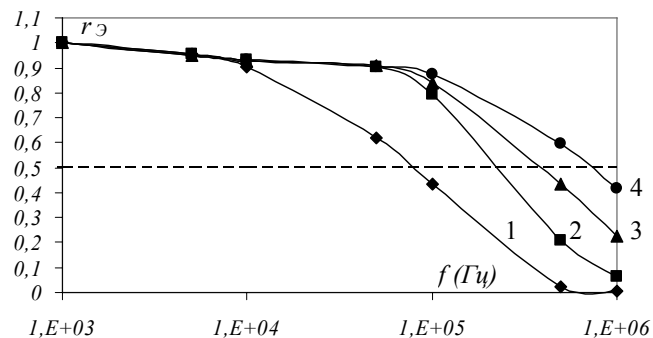


Рис. 4

k , мС/м	$R_m(1 \text{ кГц})$, кОм	$f_{\Sigma 0,5}$, кГц	$f_{T0,5}$, кГц	δ
1,36	67,6	325	313	-0,037
2,48	34,4	595	573	-0,038
3,51	24,6	798	811	0,016
4,33	22,8	1000	1001	0,0009

В процессе экспериментальных исследований интерфейса Pt/KCl было оценено экспериментальное значение частоты $f_{0,5}$ (см. в таблице параметр $f_{\Sigma 0,5}$). На оценку точности определения частоты $f_{\Sigma 0,5}$ влияли несколько существенных факторов: пологая частотная характеристика, температурный дрейф, временная нестабильность. Относительная неопределенность оценки частоты $f_{\Sigma 0,5}$ не превышала 8%. Сравнить результаты, полученные экспериментально, с моделью, представленной уравнением (10), напрямую крайне сложно. Параметры модели на рис. 2, а в общем случае неизвестны. Измерить эти параметры раздельно практически не удастся. Соответствие экспериментальных результатов теоретической модели было проведено косвенным методом с использованием характеристического параметра $f_{0,5}$. Для оценки теоретического значения этого параметра (см. в таблице параметр $f_{T0,5}$) было использовано уравнение (10). Из него следует, что при $tg\varphi_B = -1$ сопротивление R_m снижается в два раза по сравнению с сопротивлением на постоянном токе или низких частотах. Тогда формула (4) преобразуется к виду

$$2\pi f_{T0,5} C_B R_B = 1. \quad (15)$$

Каждый из параметров $G_B = 1/R_B$ и C_B отдельно является расчетной величиной, но в литературе известно уравнение, связывающее их отдельным отношением [2, 7]

$$k/G_B = \varepsilon \varepsilon_0 / C_B, \quad (16)$$

где k – электролитическая проводимость среды; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ – диэлектрическая проницаемость вакуума; ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды.

Подставляя последнее соотношение в (15), получим

$$f_{T0,5} = k / 2\pi \varepsilon \varepsilon_0. \quad (17)$$

Из уравнений (14, 15 и 17) несложно получить связь между частотами f_{SP} и $f_{T0,5}$

$$f_{SP} = f_{T0,5} \cdot \sqrt{C_B/C_D} . \quad (18)$$

График зависимости (17) от k при $\varepsilon = \varepsilon_w = 81$ представлен сплошной линией на рис. 5, пунктирной линией приведены экспериментальные результаты из таблицы.

Из совпадения теоретических и экспериментальных результатов следует, что уравнение (6) может выступать в качестве математической модели кондуктометрического интерфейса для дистиллированной воды и слабо концентрированных растворов в диапазоне частот выше 10 кГц. Разница частот $f_{T0,5}$ и $f_{\varepsilon 0,5}$ в виде приведенной погрешности δ представлена в таблице. Как видно, максимальное значение этой погрешности

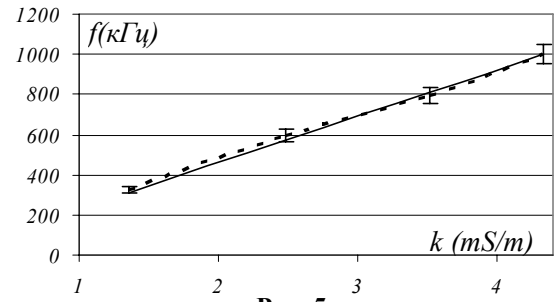


Рис. 5

в два раза меньше неопределенности, с которой получены экспериментальные данные. Это означает, что уравнения (10) и (11) устанавливают однозначную связь между параметрами теоретической модели и результатами измерения. Спад частотной характеристики $r_{\varepsilon}(f)$ обусловлен применением импедансной модели для объекта измерения, который имеет параллельную схему замещения. Для вычисления параметров спада (частоты $f_{0,5}$) достаточно знать характеристики среды: электролитическую проводимость и диэлектрическую проницаемость (17). Таким образом, частотные свойства растворов малой проводимости в исследуемой области частот зависят только от параметров раствора.

Выводы. Получено экспериментальное подтверждение того, что импеданс выбранных кондуктометрических интерфейсов в диапазоне частот 1 кГц – 1 МГц имеет частотные свойства двух типов двухэлементной емкостной схемы замещения. В области низких частот – последовательная, а в области высоких частот – параллельная схемы замещения. Экстремум зависимости тангенса фазового угла импеданса от частоты можно использовать как критерий, свидетельствующий о необходимости перехода от одного типа двухэлементной схемы замещения к другому. Для слабо концентрированных растворов электролитов и дистиллированной воды с различной концентрацией растворенного углекислого газа зона перехода (последовательная, параллельная схема замещения) локализована в диапазоне 1 – 100 кГц. Частота f_{SP} , на которой наблюдается экстремум, является одним из характеристических параметров электрической модели объекта измерения. Экспериментально установлено, что она пропорциональна электролитической проводимости и с ростом концентрации электролита смещается в область высоких частот.

Для рассмотренных типов интерфейса экспериментально установлено, что при изменении частот от 40 кГц до 1 МГц значения активной составляющей измеренного импеданса (в последовательной схеме замещения) стремятся к нулю. Спад характеристики обусловлен наличием токов смещения в жидкости. Он подтверждает, что объемный импеданс жидкости имеет параллельную емкостную схему замещения. Вторым характеристический параметр интерфейса – это частота $f_{0,5}$, при которой значение сопротивления уменьшается в два раза. Эта частота может быть определена как через параметры электрической модели (сопротивление и емкость объемного импеданса), так и через параметры раствора (электролитическая проводимость и диэлектрическая проницаемость). Для оценки этой частоты нет необходимости проводить сложные вычисления (численные расчеты полей) сопротивления и емкости объемного импеданса, т. к. она не зависит от геометрии электродной системы.

Проведенные эксперименты доказывают, что кондуктометрический интерфейс рассмотренных типов в диапазоне частот (10 кГц – 1 МГц) может быть представлен электрической моделью в виде трехэлементной схемы замещения.

1. Дзяевич С.В., Солдаткин О.П. Наукові та технологічні засади створення мініатюрних електрохімічних біосенсорів. – Київ: Наукова думка, 2006. – 255 с.
2. Иосель Ю.Я., Кочанов Э.С., Струнский М.Г. Расчет электрической емкости. – Ленинград: Энергоиздат, 1981. – 288 с.
3. Мельник В.Г., Дзяевич С.В., Ивацук А.В., Ульянова В.А., Лепих Я.И., Романов В.А. Экспериментальные исследования микроэлектронных датчиков для кондуктометрических биосенсорных систем // Сенсорна електроніка і мікросхемні технології. – 2011. – Т. 2(8). – №3. – С. 81 – 90.
4. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods. Fundamentals and applications. – John Wiley & Sons, 2001. – 833 p.

5. Bottauscio O., Carpa P.P., Durbiano F., Manzin A. Modeling of Cells for Electrolytic Conductivity Measurements // IEEE Transaction on Magnetics. – 2006. – Vol. 42. – No 4. – Pp. 1423 – 1426.
6. Brett C., Brett A. Electrochemistry. Principles, Methods and Applications. – Oxford University Press, 1994. – 427 p.
7. Langereis G.R. An integrated sensor system for monitoring washing processes. Copyright © 1999, G.R. Langereis.
8. Máriássy M., Pratt K.W., Spitzer P. Major applications of electrochemical techniques at national metrology institutes // Metrologia. – 2009. – No 46. – Pp. 199–213.
9. Xiaoping S., Spitzer P., Sudmeier U. Novel method for bulk resistance evaluation in conductivity measurement for high-purity water // Accred Qual Assur. – 2007. – No 12. – Pp. 351 – 355.

УДК 621.317.73+544.63

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНИ ДОСЛІДЖЕННЯ ІМПЕДАНСА КОНДУКТОМЕТРИЧНОГО ІНТЕРФЕЙСУ Pt/H₂O ТА Pt/KCl НА ЧАСТОТАХ 10 кГц – 1 МГц

О.О.Міхаль, канд.техн.наук, Д.В.Мелешук, канд.техн.наук, І.М.Гребеньков

**Інститут електродинаміки НАН України,
пр. Перемоги, 56, Київ-57, 03680, Україна.**

e-mail: a_mikhal@ukr.net, mdimav@ied.org.ua

Досліджено електричну модель у вигляді спрощеної триелементної схеми заміщення кордону розділу металевий електрод–провідна рідина (інтерфейс). Представлено результати експериментальних досліджень моделі у діапазоні частот вище 10 кГц для двох типів кондуктометричного інтерфейсу Pt/H₂O і Pt/KCl. Доведено зміну двоелементної схеми заміщення комірки з послідовної на паралельну схему залежно від робочої частоти і питомої провідності розчину. Досліджено залежність активного опору комірки з розчином від частоти. Теоретично встановлено і експериментально доведено, що спад частот-ної залежності обумовлений наявністю струмів зміщення в слабомінералізованих розчинах. Для розрахунку частоти спаду можна використовувати не лише параметри об'ємного імпедансу (опір та ємність), але і параметри середовища (електро-літичну провідність і діелектричну проникність). Бібл. 9, табл. 1, рис. 5.

Ключові слова: вимірювання, кондуктометрія, електрична модель, питома провідність.

EXPERIMENTAL RESEARCHES OF IMPEDANCE OF CONDUCTOMETRIC INTERFACE Pt/H₂O AND Pt/KCl ON FREQUENCIES 10 kHz – 1 MHz

A.A.Mikhal, D.V.Meleshchuk, I.N.Grebenkov

Institute of Electrodynamics National Academy of Science of Ukraine,

pr. Peremohy, 56, Kyiv-57, 03680, Ukraine.

e-mail: a_mikhal@ukr.net, mdimav@ied.org.ua

The electric model is investigated as a simplified threeelementary chart of substitution of interfacial area of metallic electrode – conductive liquid (interface). The results of experimental researches of constituents of impedance are presented in the range of frequencies higher 10 kHz for two types of conductometry interface of Pt/H₂O and Pt/KCl. The change of two-element chart of substituting for a cell with successive on a parallel chart depending on working frequency and permittivity of solution is proved. Dependence of pure resistance of cell with solution from frequency is investigated. In theory it is set and experimentally proved that the slump of frequency dependence is conditioned by the presence of currents of displacement in low-mineralized solutions. For the calculation of frequency of slump it is possible to use not only the parameters of volumetric impedance (resistance and capacity) but also parameters of environment (electrolytic conductivity and inductivity). References 9, table 1, figures 5.

Key words: measuring, conductometry, electric model, permittivity.

1. Dziadevych S.V., Soldatkin O.P. Scientific and technological grounds for creating miniature electrochemical biosensors. – Kyiv: Naukova dumka, 2006. – 255 p. (Ukr)
2. Iossel Yu.Ya., Kochanov E.S., Strunskiy M.G. Calculation of capacitance. – Leningrad: Energoizdat, 1981. – 288 p. (Rus)
3. Melnyk V.G., Dziadevych S.V., Ivashchuk A.V., Ulianova V.A., Lepykh Ya.I., Romanov V.A. Experimental researches of microelectronic sensors for the conductometry biosensory systems // Sensorna elektronika i mikroskhemni tekhnologii. – 2011. – Vol. 2(8). – No 3. – Pp. 81 – 90. (Rus)
4. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods. Fundamentals and applications. – John Wiley & Sons, 2001. – 833 p.
5. Bottauscio O., Carpa P.P., Durbiano F., Manzin A. Modeling of Cells for Electrolytic Conductivity Measurements // IEEE Transaction on Magnetics. – 2006. – Vol. 42. – No 4. – Pp. 1423 – 1426.
6. Brett C., Brett A. Electrochemistry. Principles, Methods and Applications. – Oxford University Press, 1994. – 427 p.
7. Langereis G.R. An integrated sensor system for monitoring washing processes. Copyright © 1999, G.R. Langereis.
8. Máriássy M., Pratt K.W., Spitzer P. Major applications of electrochemical techniques at national metrology institutes // Metrologia. – 2009. – No 46. – Pp. 199–213.
9. Xiaoping S., Spitzer P., Sudmeier U. Novel method for bulk resistance evaluation in conductivity measurement for high-purity water // Accred Qual Assur. – 2007. – No 12. – Pp. 351 – 355.

Надійшла 10.11.2015

Остаточний варіант 08.09.2016