

УДК 543.08

КОНТРОЛЬ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОД ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ С ПИТАНИЕМ ДВУХЭЛЕКТРОДНЫХ ЯЧЕЕК ИМПУЛЬСНЫМ НАПРЯЖЕНИЕМ ТРЕУГОЛЬНОЙ ФОРМЫ¹

Кагиров А.Г., Калашникова Д.А., Романенко С.В.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: kagirov@tpu.ru

В статье обсуждены особенности питания двухэлектродных контактных ячеек импульсным напряжением с линейно-нарастающим передним фронтом. Выявлены условия, выполнение которых обеспечивает линейность зависимости силы тока через кондуктометрическую ячейку от удельной электропроводности раствора. Приведено описание конструкции импульсного контактного кондуктометра, реализующего питание двухэлектродной ячейки напряжением с линейно нарастающим фронтом. Обсуждены возможности количественного учета сброса загрязняющих веществ в проточные водоемы на основе данных длительного мониторинга удельной электропроводности.

Ключевые слова: кондуктометрический датчик, электрохимический импеданс, скорость нарастания напряжения, двойной электрический слой, эквивалентная схема замещения.

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, 2]. 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 [3]. 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:

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

– Ведение поправки в память цифрового прибора, что эквивалентно построению градуировочного графика зависимости удельной электрической проводимости от измеренного сопротивления раствора электролита.

– Измерение электрической проводимости раствора на разных частотах и аппроксимация в область бесконечных частот.

¹ Статья выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14-45-01627)

КОНТРОЛЬ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОД ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ С ПИТАНИЕМ ...

– Использование четырехэлектродной схемы измерения с потенциальными и токовыми электродами.

– 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:

– Увеличение себестоимости прибора за счет увеличения содержания драгоценных металлов (увеличение поверхности 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).

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

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, присутствующих во входном сигнале.

Анализ формы питающего импульса, подробно рассмотренный в [4], показал, что 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 напряжения треугольной формы для питания кондуктометрической ячейки является простота построения генератора импульсов с линейно-нарастающим передним фронтом и возможность микропроцессорного управления амплитудой и длительностью импульса в широком диапазоне [5].

На основе алгоритма, приведенного в [4], нами был произведен расчет параметров линейно нарастающего напряжения используемого для питания кондуктометрической ячейки. Исходными данными для расчета параметров питающего напряжения являются: максимальное и минимальное значение удельной электрической проводимости κ_{\max} и κ_{\min} , относительная погрешность измерения θ ,

приведенный размер первичного измерительного преобразователя b , и материал измерительных электродов, определяющий емкость двойного электрического слоя C_s . Таким образом, при длительности нарастающего фронта треугольного импульса равной 20 мкс измерительная схема кондуктометра позволит проводить мониторинг удельной электропроводности в диапазоне от 1 до 1000 мСм/м с погрешностью, не превышающей 1 %, при линейной компенсации температурной зависимости проводимости.

На рис. 1 представлена упрощенная принципиальная схема модуля измерения удельной электропроводности.

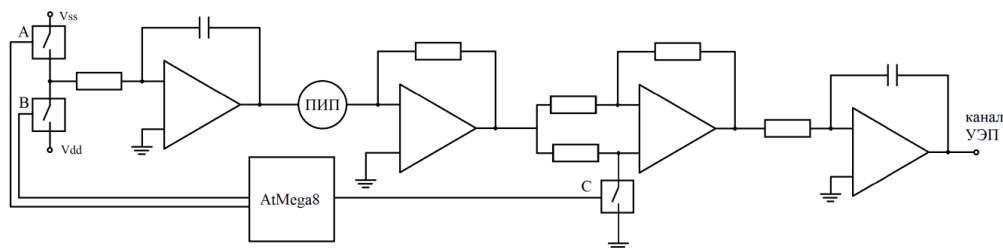


Рис. 1. Упрощенная принципиальная схема модуля измерения удельной электропроводности

Первый операционный усилитель путем интегрирования прямоугольных импульсов разной полярности формирует симметричные треугольные импульсы напряжения, которые используются для питания первичного измерительного преобразователя (ПИП). Прямоугольные импульсы формируются с помощью ключей А и В выполненных на микросхеме ADG431. Ток, протекающий через измерительную ячейку, преобразуется в напряжение на втором операционном усилителе. Для измерения амплитуды импульсов тока использовался синхронный детектор с фильтром. Ключи А и В замыкаются в противофазе, а замыкание ключа С происходит со сдвигом на четверть периода. Ниже рассмотрен принцип работы всего измерительного комплекса. Нами были определены следующие эксплуатационные требования к нему (табл.1.).

Таблица 1.

Эксплуатационные характеристики

Габаритные размеры не более	10×10×10 см
Тип ячейки	Двухэлектродная
Измерительный диапазон	1—1000 мСм/м
Относительная погрешность (во всем диапазоне)	1 %
Интервал измерений	от 1 минуты до 24 часов
Длительность автономной работы	в зависимости от интервала измерений (до 4 мес.)

КОНТРОЛЬ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОД ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ С ПИТАНИЕМ ...

На рис. 2 представлена упрощенная принципиальная электрическая схема автономного кондуктометрического комплекса. В качестве центрального управляющего контроллера выбрана AtMega32, которая посредством различных линий связи организует взаимодействие с периферийными устройствами: flash памятью, часами реального времени, аналоговыми датчиками удельной электропроводности (УЭП) и температуры, радиоканалом связи 433МГц и USB коммуникатором.

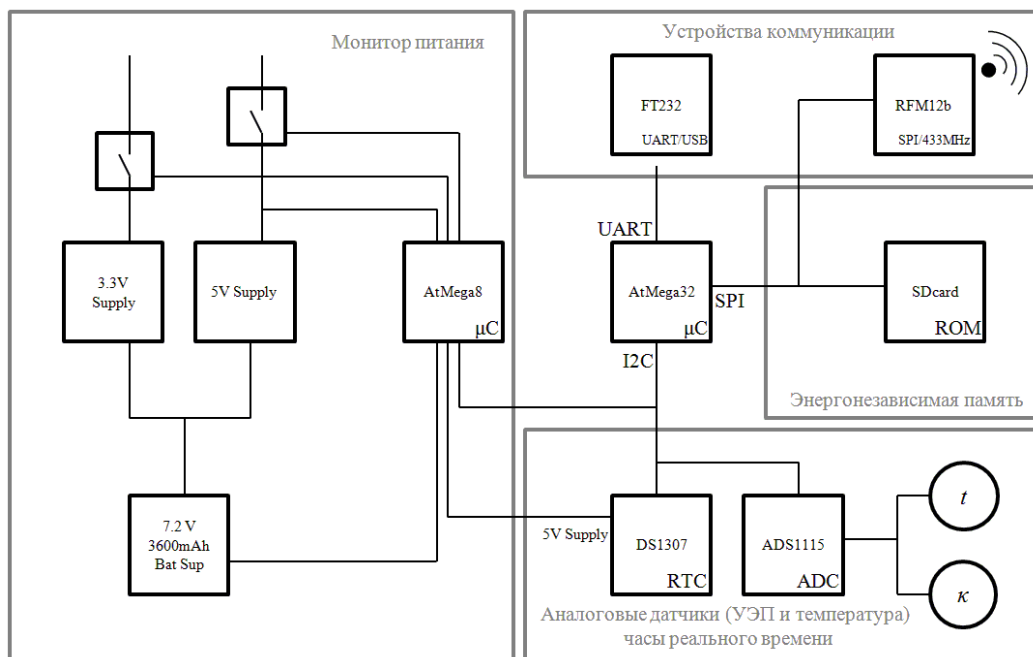


Рис. 2. Упрощенная принципиальная схема автономного кондуктометрического комплекса

Питание всего устройства осуществляется от Ni-Cd источника 7,2 В емкостью 2400 мАч. Для исключения полного разряда батареи и стабильности питающего напряжения 5 В микроконтроллер AtMega8 осуществляет мониторинг заряда батареи: при напряжении гальванического источника менее 6,8 В работа устройства прекращается. В комплексе организовано два уровня питающих напряжений 5 В и 3,3 В. Карта micro-SD памяти и радиопередатчик RFM12b используют питание 3,3 В, остальные - 5 В.

Микроконтроллер монитора питания всегда подключен к шине питания, и подает напряжение питания для всех остальных микросхем с заранее определенной периодичностью (от 1 минуты до суток). Для отсчета интервалов времени между измерениями контроллер AtMega8 раз в две секунды подает питающее напряжение на микросхему часов реального времени DS1307 и при совпадении установленного значения таймера включает питание всех микросхем устройства на 10 секунд. За это время центральный контроллер считывает по шине I2C показания часов реального

времени, а также показания аналоговых датчиков — температуру и удельную электропроводность. Далее центральный контролер транслирует эти показания через радиопередатчик RFM12b, после чего осуществляется запись времени, температуры и удельной электропроводности в карту памяти microSD. Записанные показания могут быть считаны из карты памяти по шине USB, либо по радиоканалу посредством микросхемы RFM12b.

В качестве термодатчика использовалось платиновое термосопротивление Pt-1000. Модуль измерения температуры реализует питание датчика от источника постоянного напряжения с последующим измерением протекающего через датчик тока на операционном усилителе, реализующем функцию преобразования ток—напряжение. Все последующие преобразования аналогового напряжения в показания температуры осуществляются микроконтроллером.

Алгоритм работы управляющего контроллера с аналогово-цифровым преобразователем является линейным и представляет собой последовательное накопление показаний УЭП и температуры, и последующее вычисление среднего из ста значений. Связь радиопередатчика RFM12b с микроконтроллером реализована по шине SPI, на которой также присутствует карта памяти. Запись в карту памяти осуществляется блоками по 512 байт. Структура блока реализована в следующем виде: дата (DD/MM/YY_, 9 байт), время (HH:MM:SS_, 9 байт), удельная электропроводность с подвижной десятичной точкой (x.xxx_, 6 байт) и температура (xx.x, 4 байта). Все данные записываются символьными переменными типа char. Проводимость воды измеряется в диапазоне от 0,100 до 1000 мСм/м. Таким образом, в одном блоке длиной 512 байт хранится 18 измерений. В работе устройства задействовано 65536 блоков по 512 байт. Для корректной работы кондуктометрического комплекса использовались SD карты четвертого и выше поколения, были задействованы три функции: инициализация, чтение и запись блоков размером по 512 байт.

Апробация комплекса. В качестве природного водного объекта для апробации измерительного кондуктометрического комплекса была выбрана р. Ушайка (г. Томск). Следует отметить, что при окончательной доработке измерительного комплекса приходилось неоднократно выезжать на место его установки для внесения корректировок при отладке программы центрального контроллера, ввиду чего выбор данной реки в качестве объекта анализа оказался решающим (см. рис. 3, точка А).

При вычислении общего содержания солей в воде по показаниям удельной электрической проводимости часто возникают затруднения, подробно описанные в [6]. Одним из них является непостоянство температурного коэффициента проводимости: его величина обычно изменяется от 0,01 до 0,02°C⁻¹, и, главным образом, определяется химическим составом природных вод.

В течение недели с 01.07.14 по 08.07.14 измерительный комплекс фиксировал показания удельной проводимости и температуры воды с периодичностью 3 раза в час. На рис. 5 показано место установки кондуктометрического датчика: расстояние от берега составило 2 м. Сопоставление фотографий при визуальном наблюдении и аналитических данных, полученных с измерительного комплекса, свидетельствуют о наличии техногенного источника загрязнения реки (на фотографии обведен белым кругом).

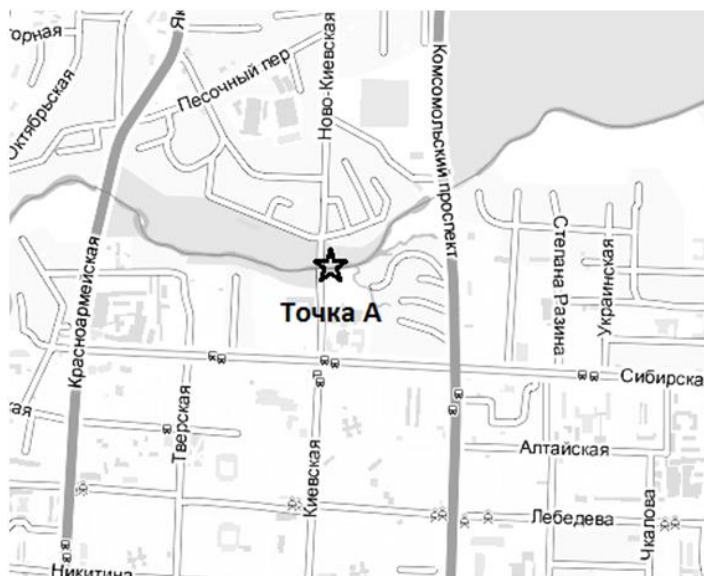


Рис. 3. Место установки кондуктометрического комплекса

Чаще всего визуально не удастся наблюдать источники сброса загрязненной воды из-за того, что они располагаются под водой. Однако при анализе зависимости удельной электрической проводимости от времени для датчиков, установленных ниже по течению от места сброса загрязненной воды, источники загрязнений могут быть однозначно выявлены (например, см. рис. 6, время 20:00 01/07/2014), а при известном объемном расходе реки, появляется возможность количественного учета сброса загрязняющих веществ.

Обсуждение результатов. С использованием импульсного способа измерения УЭП растворов при питании двухэлектродной контактной кондуктометрической ячейки напряжением с линейно нарастающим передним фронтом был создан автономный кондуктометрический комплекс, позволяющий проводить измерение удельной электрической проводимости жидкостей при использовании двухэлектродной измерительной ячейки в диапазоне от 1 до 1000 мСм/м с относительной погрешностью, не превышающей 1%. Длительность автономной работы комплекса зависит от частоты измерений и для одного измерения в час превышает 4 месяца непрерывной работы.

Дальнейшим этапом работы станет увеличение числа установленных измерительных комплексов до нескольких десятков на р. Ушайка с целью непрерывного экологического мониторинга интегральных показателей качества природной воды. Также необходимо увеличение числа показателей качества, например, достаточно просто реализовать в рамках уже существующей концепции автономного аналитического комплекса следующие показатели: мутность, рН, суммарное содержание тяжелых металлов, химическое потребление кислорода и некоторые другие. Полученные результаты длительного непрерывного мониторинга

удельной электропроводности природных водных объектов планируется разместить в сети Internet, что представит большой интерес для химиков аналитиков, гидрогеологов, экологов.



Рис. 5. Фотография с моста в месте установки кондуктометрического комплекса для мониторинга общей минерализации воды р. Ушайка.

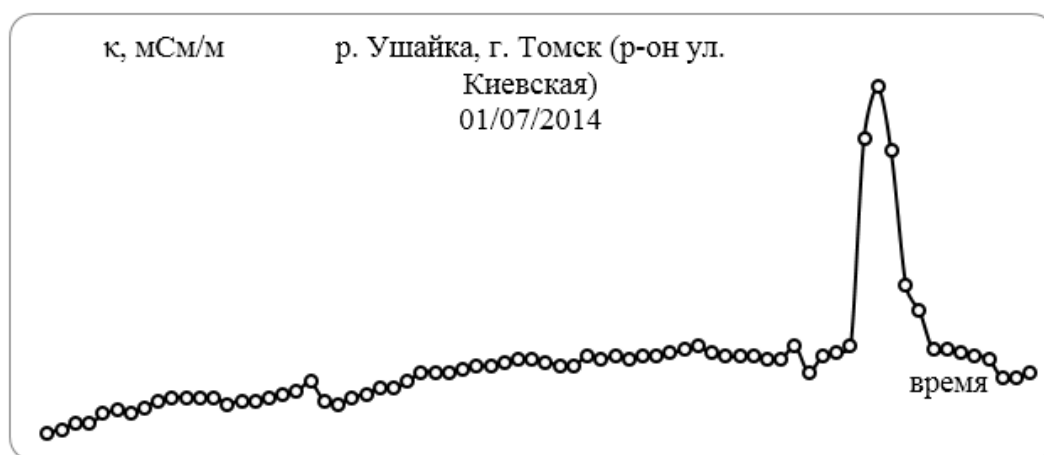


Рис. 6. Зависимость проводимости от времени при мониторинге общей минерализации воды р. Ушайка.

Список литературы

1. Латышенко К.П. Анализ базовых схем контактных кондуктометров / К.П. Латышенко // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2006. – Т.12. – № 3-1. – С. 647–653.
2. Гольдштейн А.Е. Электромагнитные методы и средства технологического контроля / А.Е. Гольдштейн // Контроль. Диагностика. – 2013. – № 13. – С. 5–13.
3. Кагиров А.Г. Повышение точности измерения кондуктометрического сигнала при контроле состояния поверхностных вод / А.Г. Кагиров, С.В. Романенко // Контроль. Диагностика. – 2011. – Спец. вып. – С. 204–207.
4. Кагиров А.Г. Импульсный контактный кондуктометр с питанием двухэлектродной ячейки линейно нарастающим напряжением / А.Г. Кагиров, Д.А. Калашникова // Контроль. Диагностика. – 2013. – №13. – С. 88–94.
5. Кагиров А.Г. Отклик тока двухэлектродного кондуктометрического датчика на импульсное воздействие напряжения / А.Г. Кагиров, С.В. Романенко, Я.Н. Дошинский // Контроль. Диагностика. – 2012. – № 13. – С. 8–11.
6. Кулешова М.П. Погрешность кондуктометрической оценки суммарного содержания сильных электролитов в пересчете на стандартное вещество / М.П. Кулешова, В.И. Вершинин // Вестник Омского университета. – 2012. – № 2 (64). – С. 131–134.

Кагиров А.Г. Контроль питомої електропровідності вод природного і техногенного походження з живленням двоелектродних осередків імпульсної напруги трикутної форми / А.Г. Кагиров, Д.А. Калашникова, С.В. Романенко // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В. І. Вернадського. Серія: Географічні науки. – 2014. – Т.27 (66), №2. – С. 50-58.

У статті обговорено особливості двоелектродної контактних осередків імпульсною напругою з лінійно-наростаючим переднім фронтом. Виявлено умови, виконання яких забезпечує лінійність залежності сили струму через кондуктометричний осередок від питомої електропровідності розчину. Наведено опис конструкції імпульсного контактного кондуктометра, що реалізує двоелектродного осередку напругою з лінійно наростаючим фронтом. Обговорено можливості кількісного обліку скидання забруднюючих речовин у проточні водойми на основі даних тривалого моніторингу питомої електропровідності.

Ключові слова: кондуктометричний датчик, електрохімічний імпеданс, швидкість наростання напруги, подвійний електричний шар, еквівалентна схема заміщення.

**MEASURING ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE RESISTANCE
USING MINIATURIZED TWO-ELECTRODE CONDUCTIVITY CELL**

Kagirov A.G., Kalashnikov D.A., Romanenko S.V.

*Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia
E-mail: kagirov@tpu.ru*

The article discussed the particular supply two-electrode contact cells pulsed voltage with ramp leading edge. The conditions, which guarantee the linearity of the current through the conductivity cell from the conductivity of the solution. The description of the structure of the contact conductivity meter pulse realizing a two-electrode cell power voltage linearly rising edge. Discussed the possibility of quantifying the discharge of pollutants into waters flow on the basis of long-term monitoring of conductivity.

Keywords: conductivity sensor, electrochemical impedance, slew rate, an electric double layer, equivalent circuit.

References

1. Latyshenko K.P. Analiz bazovykh skhem kontaknykh konduktometrov / K.P. Latyshenko // Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2006. – T.12. – № 3-1. – S. 647–653.
2. Gol'dshteyn A.E. Elektromagnitnye metody i sredstva tekhnologicheskogo kontrolya / A.E. Gol'dshteyn // Kontrol'. Diagnostika. – 2013. – № 13. – S. 5–13.
3. Kagirov A.G. Povyshenie tochnosti izmereniya konduktometricheskogo signala pri kontrole sostoyaniya poverkhnostnykh vod / A.G. Kagirov, S.V. Romanenko // Kontrol'. Diagnostika. –2011. –Spets. vyp. – S. 204 –207.
4. Kagirov A.G. Impul'snyy kontaktnyy konduktometr s pitaniem dvukhelektroldnoy yacheyki lineyno narastayushchim napryazheniem / A.G. Kagirov, D.A. Kalashnikova // Kontrol'. Diagnostika. – 2013. – №13. – S. 88–94.
5. Kagirov A.G. Otklik toka dvukhelektroldnogo konduktometricheskogo datchika na impul'snoe vozdeystvie napryazheniya / A.G. Kagirov, S.V. Romanenko, Ya.N. Doshchinskiy // Kontrol'. Diagnostika. – 2012. – № 13. – S. 8–11.
6. Kuleshova M.P. Pogreshnost' konduktometricheskoy otsenki summarnogo sodержaniya sil'nykh elektrolitov v pereschete na standartnoe veshchestvo / M.P. Kuleshova, V.I. Vershinin // Vestnik Omskogo universiteta. – 2012. – № 2 (64). – S. 131–134.

Поступила в редакцию 20.11.2014 г.