

А.П. ДАВИДЕНКО, к.т.н., *А.С. РЕПКА* (г. Харьков)

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Розглянуті питання аналізу водяних розчинів за допомогою кондуктометричного методу вимірювання електропровідності з використанням індуктивної чарунки. Отримані залежності індуктивності від типу розчину та його концентрації у широкому діапазоні частот.

The questions of analysis of aquatic solutions are considered by the conductometry method of measuring of conductivity with the use of inductive cell. Dependences of inductance are got on to the type of solution and him concentration in wide range of frequencies.

Проблемы регламентации качества питьевой воды и воды источников питьевого водоснабжения весьма сложны в связи с особенностями воды, как химического соединения и как среды существования человека. Незначительные изменения состава воды могут приводить к негативным последствиям для здоровья человека. Особенный вред для здоровья человека представляют такие металлы, как железо, медь, цинк, алюминий, свинец или их соли, которые находятся в воде.

В настоящее время известны методики определения разных металлов в водных растворах, основанные на химических и электрохимических методах исследования. Однако, в большинстве своем, они являются длительными, требуют для проведения анализа наличия разных химических элементов (солей, кислот, растворов), проводятся эти исследования в основном в лабораторных условиях.

На сегодняшний день актуальным является задание определения веществ, которые находятся в воде, в режиме реального времени с помощью методов так называемого экспресс-анализа. К группе этих методов относятся кондуктометрия, потенциометрия, вольтамперометрия, амперометрия, кулонометрия, диэлькометрия. Все они достаточно простые в реализации, базируются на использовании дешевой аппаратуры, могут быть использованы в полевых условиях.

Следует отметить, что ни один из этих методов не обеспечивает наиболее полный объем информации о качественном и количественном составе воды.

Наиболее информативным из вышеупомянутых методов является полярографический метод, при котором выходят одновременно качественные и количественные характеристики всех компонентов данного раствора. Однако и в этом, казалось бы, универсальном методе, существует ряд недостатков, главным из которых является маскировка одного элемента другим, что не позволяет точно идентифицировать объекты, численные характеристики которых лежат в очень близких пределах.

Поэтому возникает предложение использовать все приведенные методы анализа в единственной системе, с учетом частотной зависимости для разде-

ления одних веществ от других, чтобы получить наиболее точную и полную информацию об исследуемом объекте.

Актуальность разработки такого метода обусловлена и проблемой исследования растворов высокомолекулярных соединений, которыми являются большинство современных поверхностно-активных и биологически-активных веществ. В связи с отсутствием теоретических методов расчета межмолекулярных взаимодействий в растворах таких реагентов, для их изучения особое значение имеет применение методов экспериментальной физики, в том числе и диэлькометрических, поскольку все поверхностно-активные и биологически-активные вещества являются полярными. В связи с огромной относительной молекулярной массой современных таких соединений (несколько тысяч) межмолекулярные взаимодействия и ориентационные процессы в их растворах следует проводить в области частот менее 10^6 Гц.

Целью статьи является исследование кондуктометрического метода определения проводимости растворов, путем измерения индуктивности резонансного контура, для получения характерной зависимости индуктивности ячейки с водным раствором от частоты тока в контуре. Это позволит повысить информативность анализа и обеспечить возможность определения количественных и качественных характеристик раствора.

В представленной работе в качестве резонансного контура используется LC-резонатор. При этом катушка индуктивности выполнена таким образом, что существует возможность помещать в ее полость пробирку с исследуемым раствором. Емкость контура регулируется в пределах 100 пФ–100 мкФ.

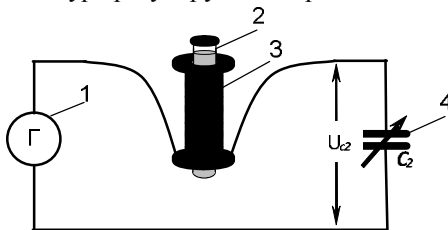


Рис. 1. Схема измерительной установки:

1 – генератор, 2 – раствор, 3 – индуктивная ячейка, 4 – изменяемая емкость

Принцип действия установки основывается на изменении добротности и индуктивности контура при внесении в полость индуктивной ячейки пробирки с исследуемым раствором. Изменение добротности происходит вследствие изменения проводимости раствора, а увеличение либо уменьшение относительной диэлектрической и магнитной проницаемости раствора приводит к соответствующему изменению индуктивности контура.

Причина влияния жидкости на индуктивность L -ячейки объясняется уравнением Максвелла:

$$B = B_0 J_0(ar) / J_0(ar_0) \quad \Phi = 2\Phi_0 J_1(ar_0) / ar_0 J_0(ar_0), \quad (1)$$

где B_0 – напряженность переменного магнитного поля внутри L -ячейки без жидкости; ω – частота переменного магнитного поля; $a^2 = mw(ew - ic)$, $J_0(ar)$ и $J_1(ar)$ – функции Бесселя, r_0 – радиус пробы жидкости, $\Phi_0 = B_0 \rho r_0^2$.

После разложения функций Бесселя в ряд и избавления от комплексных величин, оказывается, что изменение магнитного потока внутри ячейки после помещения в нее жидкости преимущественно определяется лишь двумя слагаемыми:

$$\Delta\Psi = \Psi_0 \cdot \left(\frac{1}{8} r_0^2 m e w^2 - \frac{5}{384} r_0^4 m^2 w^2 a^2 \right) = \Psi_1 - \Psi_2 \quad (2)$$

Первое слагаемое в (2) связано с возникновением в жидкости токов смещения, зависящих от ее диэлектрической проницаемости ϵ , второе – вихревых токов, пропорциональных α^2 .

Переменный конденсатор, применяемый в схеме, должен обладать высокой добротностью, порядка $Q = 10^3 \div 10^4$, в диапазоне емкости $100 \text{ пФ} \div 0,1 \text{ мкФ}$. Это обуславливает определенные трудности при коммутации набора конденсаторов либо изготовлении печатной платы. Основная проблемы – это начальная емкость печатной платы ($\sim 100 \text{ пФ}$), паразитные емкости между соединениями отдельных конденсаторов, а так же отсутствие конденсаторов высокой добротности с большим номиналом. Данная задача была решена путем размещения набора конденсаторов КСО на диэлектрической пластине и коммутация их при помощи ключей. При этом сохраняется добротность и обеспечивается необходимый диапазон изменения емкости.

По проведенным исследованиям индуктивности пустой ячейки, ее зависимость от частоты в общем случае может быть изображена графически (рис. 2). С увеличением частоты значение индуктивности контура постепенно возрастает. Это явление объясняется наличием у L -ячейки собственной емкости C_p , которая зависит от раствора, находящегося в ячейке и определяется путем сопоставления измеренной индуктивности и расчетной. Индуктивность может быть представлена в виде эквивалентной схемы (рис. 3).

Для определения собственной емкости катушки необходимо добиться совпадения частотных характеристик расчетной индуктивности и экспериментально измеренной (рис. 2). Сходство таких зависимостей означает равенство собственной емкости L -ячейки и подобранной емкости C_p . Для построения расчетной частотной характеристики раствора необходимо знать собственную индуктивность соленоида L . Ее значение было определено на малых частотах, при которых паразитная емкость обладает значительным сопротивлением, и составило: $L = 177 \text{ мкГн}$.

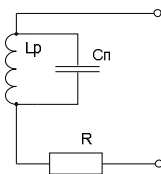


Рис. 3. Эквивалентная схема индуктивности контура:

L_p – реальная индуктивность, C_n – емкость катушки, R – сопротивление катушки

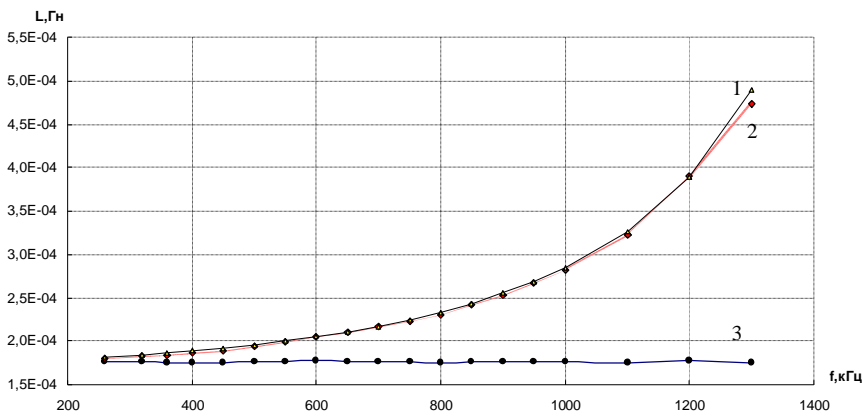


Рис. 2. Зависимость индуктивности пустой ячейки от частоты тока в контуре:
1 – без учета C_n , 2 – расчетная зависимость, 3 – с учетом C_n

Расчетная зависимость построена в соответствии с выражением:

$$L_{\text{рас}} = \frac{L}{1 - \omega^2 \cdot L \cdot C_n},$$

где $L_{\text{рас}}$ – расчетное значение индуктивности; L – собственная индуктивность; ω – частота колебаний в резонансном контуре; C_n – собственная емкость катушки.

Так как при внесении в катушку раствора собственная емкость катушки изменяется, то необходимо ее определять для каждого вещества в индивидуальном порядке. Например, для некоторых растворов значение C_n составило: $NaCl$ – 58,4 пФ, HCl – 59 пФ, $NaOH$ – 58,8 пФ, $MaSO_4$ – 59,6 пФ.

Таким образом, определив собственную индуктивность резонатора и зная значение емкости L -ячейки, определяется реальная индуктивность:

$$\omega L_3 = \frac{\omega L_p}{1 - \omega^2 \cdot L_p \cdot C_n},$$

$$\text{отсюда: } L_p = \frac{L_3}{1 + w^2 \cdot L_3 \cdot C_n},$$

где L_p – реальное значение индуктивности; L_3 – эквивалентная индуктивность.

В результате проведенного эксперимента, были получены частотные зависимости некоторых растворов, в частности HCl , $NaOH$, KOH , KCl , KI , $MaSO_4$, $NaCl$ (рис. 4). Для анализа данных, характеристики представлены как разности между частотной зависимостью соответствующего раствора и характеристикой дистиллята, который не имеет в своем составе никаких ионов.

Сопоставление экспериментальных данных на рис. 3 указывает не только на подобие, но и на принципиальное различие между индуктивностями растворов на различных частотах.

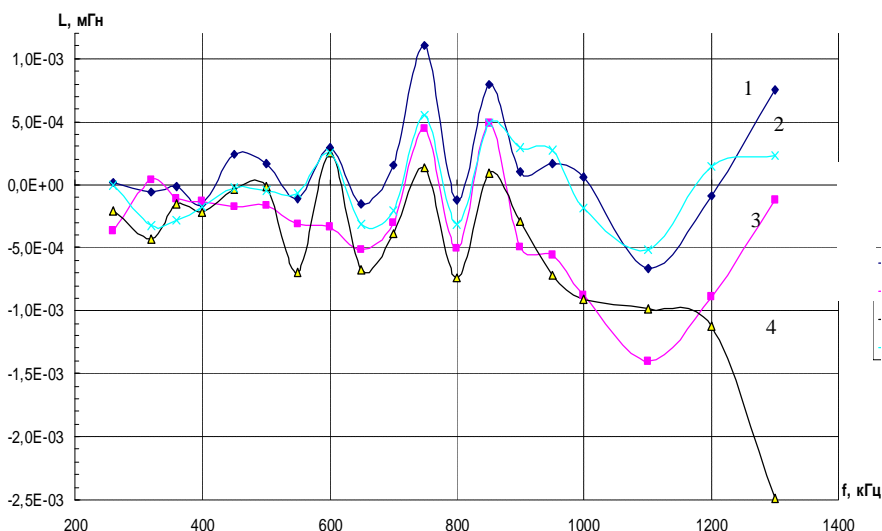


Рис. 4. Индуктивности растворов:

1 – $NaOH$ 0,1 моль/л., 2 – $NaCl$ 0,1 моль/л., 3 – HCl 0,1 моль/л., 4 – KI 0,1 моль/л

Как видно из рис. 4, различия между отдельными растворами незначительны (порядка 1 мкГн), поэтому для выявления информативных эффектов в жидкости необходимо использование высокоточных Q -метров, а также L -ячейки с высокой добротностью.

Исследования были также направлены на нахождение зависимости частотной характеристики резонатора не только от состава раствора, но и от его количественных характеристик. Так изучались водные растворы с концентрациями 0,1 моль/л и 0,01 моль/л.

На рис. 5 изображены характеристики $NaCl$ раствора с различными его концентрациями. Как видно из рисунка, принципиальные различия между индуктивностями также проявляются и при изменении количественного состава раствора 0,1 моль/л и 0,01 моль/л.

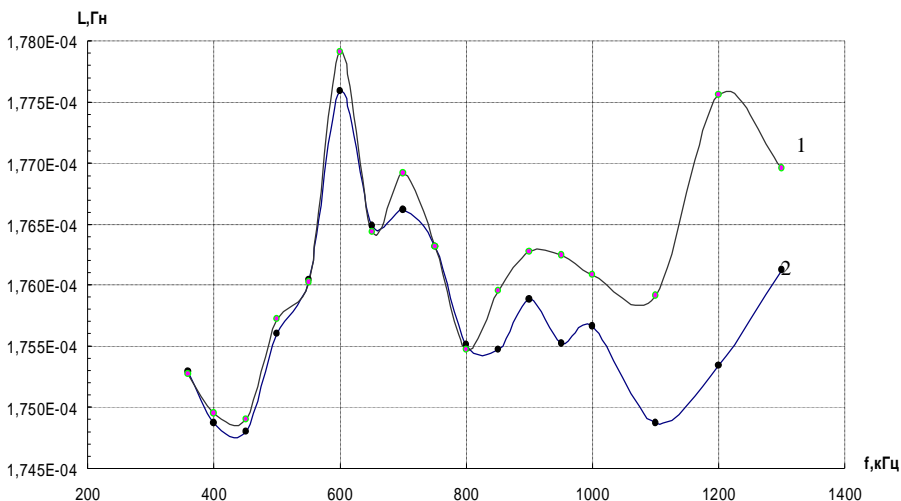


Рис. 5. Водный раствор $NaCl$:
1 – $NaCl$ 0,1 моль/л., 2 – $NaCl$ 0,01 моль/л.

Выводы. Проведенные исследования показывают зависимость индуктивности от частоты для различных растворов, однако эти изменения очень малы, вследствие низкой чувствительности и точности применяемого оборудования ВМ-560. Однако требуются дальнейшие исследования, связанные с получением информативных данных и обработкой этих данных.

Перспективы дальнейших исследований. Дальнейшие исследования должны быть посвящены усовершенствованию методики и аппаратуры, обеспечивающих повышение точности и чувствительности измерений, нахождению информативных признаков, позволяющих создать библиотеку характеристик растворов, по которой будет возможно идентифицировать исследованную неизвестную жидкость.

Список литературы: 1. Семихина Л.П. Индуктивный метод определения диэлектрических свойств жидкостей. // Научн. приборостроение. 2005, том 15, №3, с. 83-87. 2. Левишина Е.С., Новицкий П.В. Электрические измерения физических величин. -Л.: Энергоатомиздат, 1983.- 275с. 3. Эме Фридрих. Диэлектрические измерения – М.: Химия, 1967. – 223с.

Поступила в редколлегию 18.12.2008