

УДК 681.3

ПРОГРАММНО УПРАВЛЯЕМЫЕ ПЕРВИЧНЫЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ В КОНДУКТОМЕТРИИ

© Д.В. Букреев, Е.И. Глинкин

Bukreyev D.V. & Glinkin E.I. Software operated primary instrument transducers in conductivity measurement. The article looks at the use of multi-electrode cells for conductivity measurement. The parameters of the cells are software operated.

Существующие многоэлектродные кондуктометрические ячейки [1] представляют собой многоэлектродную ячейку с неизменяемой конфигурацией. Для повышения точности измерений и расширения диапазона контроля предлагается использовать многоэлектродные кондуктометрические ячейки с программно управляемой конфигурацией.

1. Многоэлектродная индуктивная ячейка. Индуктивная ячейка представляет собой отрезок цилиндрической трубки, на которой намотан изолированный провод. Трубку изготавливают из стекла или другого изоляционного материала, обладающего достаточно большой диэлектрической проницаемостью. В полости трубки расположен исследуемый раствор. У многоэлектродной индуктивной ячейки от катушки сделаны отводы с соответствующим шагом.

При протекании переменного электрического тока через катушку вместе с индуктивными наблюдаются и емкостные эффекты, представленные на рис. 1. На нем показан отрезок трубки с двумя соседними витками 1 и 2 катушки индуктивности. C_1 - постоянная межвитковая емкость через изоляцию провода и воздушный зазор. C_2 - постоянная межвитковая емкость через стенку сосуда. C_4 и C_5 - емкости стенок сосуда (не зависят от концентрации). C_3 - емкость, зависящая от концентрации раствора. R - омическое сопротивление раствора.

Эквивалентная электрическая схема замещения индуктивной ячейки представлена на рис. 2. L - индуктивность катушки. R_0 - сопротивление омических потерь катушки. C - емкость, которая является суммарным значением всех емкостных эффектов в ячейке, как изменяющихся, так и неизменяющихся с концентрацией:

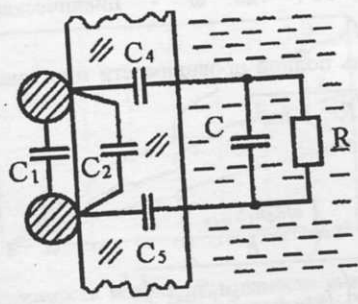


Рис. 1. Емкостные эффекты в индуктивной ячейке.

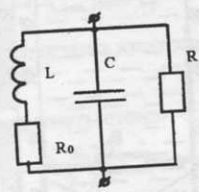


Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема замещения индуктивной ячейки.

$$C = C_1 + C_2 + C_3 C_4 C_5 / (C_3 C_4 + C_3 C_5 + C_4 C_5). \text{ Т. к. } C_4 = C_5, \text{ то } C = C_1 + C_2 + \frac{C_3 C_4}{2 \cdot C_3 + C_4}.$$

Полный импеданс индуктивной ячейки равен:
 $Z = Re + Im \cdot j,$

$$Re = \frac{R \cdot R_0 \cdot (R + R_0 - \omega^2 \cdot C \cdot L) + \omega^2 \cdot R \cdot L \cdot (C \cdot R \cdot R_0 + L)}{(R + R_0 - \omega^2 \cdot C \cdot L)^2 + (C \cdot R \cdot R_0 + L)^2},$$

$$Im = \frac{\omega \cdot R \cdot L \cdot (R + R_0 - \omega^2 \cdot C \cdot L) - R \cdot R_0 \cdot \omega \cdot (C \cdot R \cdot R_0 + L)}{(R + R_0 - \omega^2 \cdot C \cdot L)^2 + \omega^2 \cdot (C \cdot R \cdot R_0 + L)^2}.$$

Величины L, R, R_0, C зависят от количества витков N . От электропроводности раствора зависят величины R и C . Таким образом, при изменении электропроводности раствора индуктивная ячейка изменяет свои электрические свойства за счет изменения межвиткового емкостного эффекта.

Зависимость модуля полного импеданса индуктивной ячейки от электропроводности приведена на рис. 3. Как видно из графика, зависимость имеет нелинейный характер, с явно выраженными резонансными свойствами. Контроль электропроводности по импедансу ячейки практически невозможен из-за большой погрешности измерений, связанной с нелинейной и неоднородной зависимостью импеданса ячейки от электропроводности раствора.

Математическое моделирование показывает, что контроль электропроводности по импедансу многоэлектродной индуктивной ячейки невозможен из-за нелинейной зависимости. Из этого следует вывод о нецелесообразности применения многоэлектродных индуктивных ячеек. Этот недостаток отсутствует в нерезонансных ПИП - емкостных ячейках.

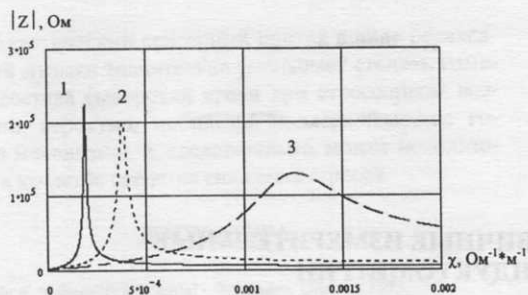


Рис. 3. Зависимость модуля полного импеданса индуктивной ячейки от электропроводности раствора: 1 - $N = 200$, 2 - $N = 210$, 3 - $N = 220$.

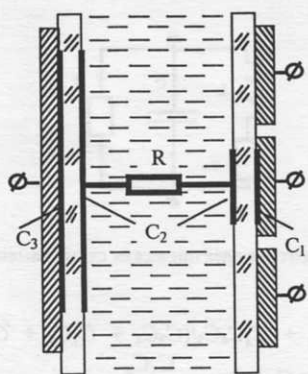


Рис. 4. Многоэлектродная емкостная несимметричная ячейка.

2. Многоэлектродная емкостная несимметричная ячейка. Емкостная многоэлектродная несимметричная ячейка представляет собой сосуд прямоугольной формы, заполненный исследуемым электролитом (рис. 4). С внешней стороны сосуда расположены электроды в виде металлических пластин. Первый электрод выполнен в виде семейства электродов разной площади, их количество - n .

Каждый последующий элемент первого электрода больше предыдущего элемента по площади в два раза, т. е. площади элементов связаны соотношением:

$$S_i = 2^{i-1} \cdot S_0 \quad (1)$$

Второй электрод выполнен в виде одной пластины, площадь которой равна сумме площадей элементов первого электрода:

$$S_{\max} = \sum_{i=1}^n S_i = \sum_{i=1}^n 2^{i-1} \cdot S_0 = (2^n - 1) \cdot S_0$$

Так как электрод с одной стороны ячейки гораздо больше по площади электрода с другой стороны ячейки, то электростатическое поле между электродами распределено неравномерно и результирующая площадь не будет равна площади меньшего электрода по формуле (1). Результирующая площадь звена многоэлектродной ячейки будет равна:

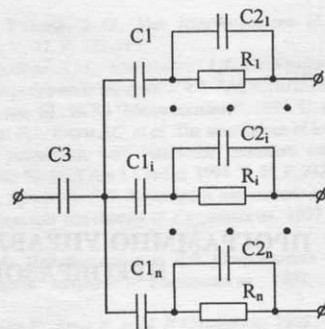


Рис. 5. Эквивалентная электрическая схема замещения многоэлектродной емкостной несимметричной ячейки.

$$S_i^{pec} = S_i \cdot (1 + \alpha_i \cdot k + \beta_i \cdot k) \quad (2)$$

$\alpha_i = 0/1$, если верхний электрод включен / выключен,
 $\beta_i = 0/1$, если нижний электрод включен / выключен.

Эквивалентная электрическая схема замещения емкостной несимметричной многоэлектродной ячейки, представленная на рис. 5, состоит из следующих элементов: емкостей $C1_i$, $C2_i$, $C3$ и сопротивления R_i .

Емкость $C1_i$ - емкость стенки сосуда элемента первого электрода, определяется выражением: $C1_i = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_1 \cdot S_i}{h}$, где ϵ_0 - абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума; ϵ_1 - относительная диэлектрическая проницаемость материала стенок сосуда; h - толщина стенок сосуда. $C2_i$ - емкость, определяющаяся диэлектрической проницаемостью раствора:

$$C2_i = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_2 \cdot S_i^{pec}}{d}$$

где ϵ_1 - относительная диэлектрическая проницаемость исследуемого раствора; d - расстояние между электродами. Емкость $C3$ - емкость стенки сосуда второго электрода, определяется выражением: $C3 = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_1 \cdot S_{\max}}{h}$. Омическое сопротивление

раствора R равно: $R_i = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{d}{S_i^{pec}}$, где χ - удельная электропроводность раствора.

Проводимость элементов звена многоэлектродной ячейки: $Y_{R_i} = \frac{1}{R_i}$, $Y_{C1_i} = j \cdot \omega \cdot C1_i$, $Y_{C2_i} = j \cdot \omega \cdot C2_i$,

$Y_{C3} = j \cdot \omega \cdot C3$, где ω - циклическая частота: $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$.

Модуль полной проводимости многозвенной ячейки: $|Y| = \sqrt{Re^2 + Im^2}$ \quad (5)

$$Re = \frac{Re_{\Sigma} \cdot \left(\frac{\omega \epsilon_0 \epsilon_1 S_{\max}}{h} \right)^2}{Re_{\Sigma}^2 + \left(Im_{\Sigma} + \frac{\omega \epsilon_0 \epsilon_1 S_{\max}}{h} \right)^2}$$

$$Jm = \frac{\omega \epsilon_0 \epsilon_1 S_{\max} \left(Re_{\Sigma}^2 - Jm_{\Sigma}^2 - \frac{Jm_{\Sigma} \omega \epsilon_0 \epsilon_1 S_{\max}}{h} \right)}{Re_{\Sigma}^2 + \left(Jm + \frac{\omega \epsilon_0 \epsilon_1 S_{\max}}{h} \right)^2}$$

$$Re_{\Sigma} = \frac{\omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_1^2 d}{h^2 \chi} \cdot S_0 N \times$$

$$\times \sum_{i=1}^n \left[\frac{1}{1 + k\alpha_i + k\beta_i} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\omega^2 \epsilon_0^2}{\chi^2} \left(\frac{d\epsilon_i}{h(1 + k\alpha_i + k\beta_i)} + \epsilon_i \right)^2} \right]$$

$$Jm_{\Sigma} = \frac{\omega \epsilon_0 \epsilon_1}{h} \cdot S_0 N \cdot \sum_{i=1}^n \left[\frac{1 - \frac{\omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_2}{\chi^2} \cdot \left(\frac{d\epsilon_i S_i}{h S_i (1 + k\alpha_i + k\beta_i)} + \epsilon_2 \right)}{1 + \frac{\omega^2 \epsilon_0^2}{\chi^2} \cdot \left(\frac{d\epsilon_i S_i}{h S_i (1 + k\alpha_i + k\beta_i)} + \epsilon_i \right)} \right]$$

В связи с невозможностью выразить зависимость (5) аналитически, исследование импеданса ячейки проводилось численными методами со следующими данными: $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$, $\epsilon_1 = 3,8$, $\epsilon_2 = 81$, $h = 0,1 \cdot 10^{-3}$ м, $S_0 = 0,64 \cdot 10^{-4}$ м², $d = 0,01$ м, $f = 320$ кГц. Результаты для трех растворов с проводимостью $\chi_1 = 0,002$ (Ом·м)⁻¹, $\chi_2 = 0,004$ (Ом·м)⁻¹ и $\chi_3 = 0,006$ (Ом·м)⁻¹ представлены на рис. 6. Как видно из рисунка, зависимость полной проводимости ячейки от кода представляет собой линию, угол наклона которой определяется электропроводностью раствора. Однако эта зависимость отличается от линейной, причем погрешность возрастает с увеличением электропроводности раствора. Эту нелинейность можно устранить только применением дополнительных аппаратных средств.

Математическое моделирование показывает, что контроль концентрации по коду с емкостной многоэлектродной несимметричной ячейкой возможен, но наблюдается значительная погрешность. От этих недостатков свободна емкостная многоэлектродная симметричная ячейка.

2.3. Многоэлектродная емкостная симметричная ячейка. Многоэлектродная емкостная симметричная ячейка представляет собой сосуд прямоугольной формы, заполненный исследуемым электролитом (рис. 7). С внешней стороны сосуда расположены электроды в виде металлических пластин. Электроды расположены симметрично, их количество - n . Каждый последующий электрод больше предыдущего по площади в два раза.

Эквивалентная схема звена многоэлектродной ячейки (рис. 8) состоит из следующих элементов: емкостей $C1_i$, $C2_i$ и сопротивления электролита R .

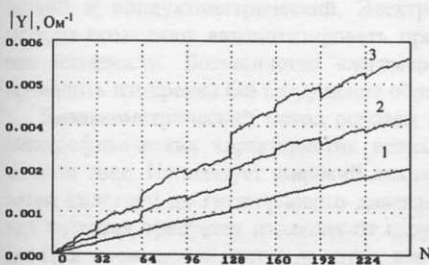


Рис. 6. Зависимость модуля проводимости емкостной несимметричной ячейки от кода: 1 - $\chi = 0,002$ Ом⁻¹·м⁻¹, 2 - $\chi = 0,004$ Ом⁻¹·м⁻¹, 3 - $\chi = 0,006$ Ом⁻¹·м⁻¹.

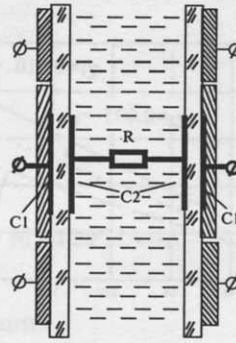


Рис. 7. Звено многоэлектродной емкостной симметричной ячейки.

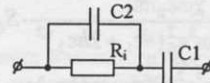


Рис. 8. Схема замещения звена многоэлектродной емкостной симметричной ячейки.

Емкость $C1_i$ - емкость стенок сосуда, определяется выражением: $C1_i = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_1 \cdot S_i}{2 \cdot h}$, где ϵ_0 - абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума; ϵ_1 - относительная диэлектрическая проницаемость материала стенок сосуда; h - толщина стенок сосуда. $C2_i$ - емкость, определяющая диэлектрической проницаемостью раствора: $C2_i = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_2 \cdot S_i}{d}$, где ϵ_1 - относительная диэлектрическая проницаемость исследуемого раствора; d - расстояние между электродами. Омическое сопротивление раствора R равно: $R_i = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{d}{S_i}$, где χ - удельная электропроводность раствора.

Проводимость элементов звена многоэлектродной ячейки: $Y_{R_i} = \frac{1}{R_i}$, $Y_{C1_i} = j \cdot \omega \cdot C1_i$, $Y_{C2_i} = j \cdot \omega \cdot C2_i$, где ω - циклическая частота: $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$.

Полная проводимость звена многоэлектродной ячейки:

$$\dot{Y}_i = Re_i + Jm_i \cdot j, \quad (8)$$

где действительная и мнимая часть проводимости ячейки соответственно равны:

$$Re_i = \omega \epsilon_0 \epsilon_1 \cdot S_i \cdot \frac{\chi \cdot \omega \cdot \epsilon_0 \cdot d \epsilon_1}{4h^2 \cdot \chi^2 + \omega^2 \epsilon_0^2 \cdot (d \cdot \epsilon_1 + 2 \cdot h \cdot \epsilon_2)^2}$$

$$Jm_i = \omega \epsilon_0 \epsilon_1 \cdot S_i \cdot \frac{2h \cdot \chi^2 + \omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_2 \cdot (d \epsilon_1 + 2h \epsilon_2)}{4h^2 \cdot \chi^2 + \omega^2 \epsilon_0^2 \cdot (d \epsilon_1 + 2h \epsilon_2)^2}$$

Т. к. звенья многоэлектродной ячейки соединены параллельно, то проводимость всей многоэлектродной ячейки равна сумме проводимостей звеньев (8):

$$\dot{Y} = \sum_{i=1}^n \dot{Y}_i \cdot \xi_i = Re + Jm \cdot j, \quad \text{где} \quad Re = \sum_{i=1}^n Re_i \cdot \xi_i,$$

$$Jm = \sum_{i=1}^n Jm_i \cdot \xi_i$$

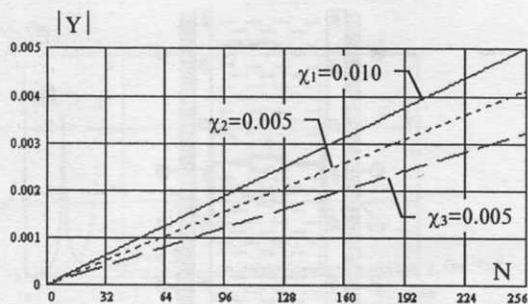


Рис. 9. Зависимость проводимости от кода емкостной многоэлектродной симметричной ячейки.

$$Re = \omega \epsilon_0 \epsilon_1 \frac{\chi \omega \epsilon_0 d \epsilon_1}{4h^2 \chi^2 + \omega^2 \epsilon_0^2 (d\epsilon_1 + 2h\epsilon_2)^2} \cdot S_0 \cdot N,$$

$$Im = \omega \epsilon_0 \epsilon_1 \frac{2h\chi^2 + \omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_2 (d\epsilon_1 + 2h\epsilon_2)}{4h^2 \chi^2 + \omega^2 \epsilon_0^2 (d\epsilon_1 + 2h\epsilon_2)^2} \cdot S_0 \cdot N.$$

Модуль полной проводимости многоэлектродной ячейки:

$$|Y| = \sqrt{Re^2 + Im^2} = \frac{\omega \epsilon_0 \epsilon_1 S_0 \sqrt{\chi^2 \omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_1^2 d^2 + [2h\chi^2 + \omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_2 (d\epsilon_1 + 2h\epsilon_2)]^2}}{4h^2 \chi^2 + \omega^2 \epsilon_0^2 (d\epsilon_1 + 2h\epsilon_2)^2} \cdot N. \quad (9)$$

Как видно из формулы (9), график зависимости модуля полной проводимости от кода N представляет собой прямую линию, а угол наклона этой прямой опре-

деляется геометрическими размерами ячейки и электропроводностью исследуемого раствора.

Аналитическое исследование зависимости (9) проводилось со следующими данными: $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$, $\epsilon_1 = 3,8$, $\epsilon_2 = 81$, $h = 0,1 \cdot 10^{-3}$ м, $S_0 = 0,64 \cdot 10^{-4}$ м², $d = 0,01$ м, $f = 320$ кГц. Результаты для трех растворов с проводимостью $\chi_1 = 0,010$ (Ом·м)⁻¹, $\chi_2 = 0,005$ (Ом·м)⁻¹ и $\chi_3 = 0,003$ (Ом·м)⁻¹ представлены на рис. 9.

Математическое моделирование показывает, что применение емкостной симметричной многоэлектродной ячейки в составе компьютерных анализаторов, за счет адаптации к процессу контроля, позволяет использовать инженерные математические модели с алгоритмами в явном виде, что соответствует нахождению координат, в которых процесс динамических измерений стационарен, а искомые параметры состава и свойств веществ линейно связаны с управляющими воздействиями и измеримыми величинами. Это дает возможность успешно реализовать ресурсы современных микропроцессорных измерительных средств (МИС) в составе компьютерных анализаторов в полном объеме при снижении инструментальной погрешности измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лопатин Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М.: Высш. шк., 1975.

Поступила в редакцию 7 сентября 1998 г.