

УДК 681.317.39

КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ ПИТНОЇ ВОДИ ЗА ЕЛЕКТРИЧНИМИ ПАРАМЕТРАМИ

© Походило Євген, Гонсьор Оксана, 2008

Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, Україна

Досліджено метод контролю якості питної води за електричними параметрами із використанням двоелектродної електролітичної комірки. Здійснено аналіз схеми заміщення, а також похибок, що виникають при вимірюваннях. Запропоновано способи їхнього усунення.

Исследовано метод контроля качества питьевой воды за электрическими параметрами с использованием двухэлектродной электролитической ячейки. Проанализирована схема замещения, а также погрешности, которые возникают при таких измерениях. Предложено методы их устранения.

In the article it is investigated the method of quality control of drinking water on the electrical parameters with the use of two electrode electrolytic cell. Is carried out the analysis of equivalent circuit and the errors, which appear with such measurements. It is proposed the methods of their elimination.

Вступ. Для оцінювання якісних параметрів складу та властивостей питної води існує низка методів. Вони поділяються на хімічні, фізичні, органолептичні, електрохімічні, біотестування. Особливий інтерес для промислової практики становлять електрохімічні методи аналізу, які дають змогу автоматизувати моніторинг навколишнього середовища, контроль за дотриманням норм технологічного режиму у водопідготовці, контроль якості води централізованого господарсько-питного водопостачання.

Електрохімічні методи аналізу, зокрема кондуктометрія, ґрунтуються на використанні електрохімічних процесів, що відбуваються у електролітичній комірці. Фізичною сутністю цих методів аналізу є зміна електричних параметрів системи залежно від концентрації певних речовин, електрохімічних реакцій на межі розподілу фаз, товщини та знаку адсорбційного шару. Аналітичним сигналом може бути один із параметрів імітансу (імпеданс чи адмітанс), за яким і оцінюють певну властивість води. З іншого боку, імітанс можна розглядати як узагальнену характеристику досліджуваного зразка (в нашому випадку – зразка питної води). Електрохімічні методи аналізу дають змогу визначати концентрацію речовини у дуже широкому діапазоні – від 1 до 10^{-9} моль/л з достатньою точністю та відтворюваністю, легко автоматизуються.

Питна вода є розчином сумішей сильних та слабких електролітів. Мінеральну частку води ста-

новлять іони Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . Цими іонами і зумовлюється її електропровідність, за якою можна приблизно робити висновки про мінералізацію води, використовуючи заздалегідь встановлені залежності. Важливою проблемою є усунення похибок, що виникають підчас вимірювання.

Згідно з [1] мінералізація (сухий залишок) визначається при дослідженні органолептичних показників та показників фізіологічної повноцінності питної води і нормується у межах $(100-1000) \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$.

Нормовані значення мінералізації приблизно відповідають питомій електропровідності 2 мСм/см (1000 мг/дм^3) і 3 мСм/см (1500 мг/дм^3) у випадку як хлоридної (в перерахунку на NaCl), так і карбонатної (в перерахунку на CaCO_3) мінералізації.

2. Аналіз кондуктометричного методу. При кондуктометричному методі аналізу питної води за електропровідністю можна визначати мінералізацію, концентрацію сульфатів, неорганічних кислот, оксидів сірки, сірководню тощо.

Такий метод використовується при очищенні води за допомогою електрохімічної коагуляції [3], а також в мембранних системах очистки води, що працюють за принципом зворотного осмосу [4]. При контролі якості питної води методом іонної хроматографії теж використовують кондуктометричні вимірювання. Як видно з вищесказаного, електропровідність – важливий показник, що характеризує ступінь очищення та якість

питної води. Тому актуальним є розвиток як теорії кондуктометричних вимірювань, так і вдосконалення технічних засобів для їхньої реалізації. Основою теоретичного аналізу реалізації кондуктометричного методу вимірювань є схема заміщення (електрична модель) об'єкта контролю неелектричної природи. У нашому випадку таким об'єктом є кондуктометрична комірка з водою. Відомо [2, 5], що вимірювання електропровідності води здійснюють як на постійному, так і на змінному струмі. Методика вимірювання на постійному струмі порівняно проста, але має ряд істотні недоліки, які призводять до невисокої точності вимірювань. Тому, переважно, вимірювання здійснюють на змінному струмі [6]. У такому разі еквівалентну схему двоелектродної електролітичної комірки зображають так (рис 1).

У цій схемі R – опір зразка питної води. Опір R_s та ємність C_s – елементи, які залежать від частоти, їх ще називають імпедансом Варбурга. Ємність C – ємність подвійного шару (приелектродна ємність), а ємність C_{Π} (паралельна ємність) визначається за формулою (1):

$$C_{\Pi} = C_1 + C_2 + C_3, \tag{1}$$

де $C_1 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_x S}{d}$; $C_2 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{\Pi} S}{d}$; C_3 – ємність між проводами, які з'єднують електролітичну комірку з вимірювальним засобом.

Ємності C_1 та C_2 визначаються відстанню d між електродами, площею S електродів, а також діелектричними проникностями розчину ϵ_x та повітря ϵ_n , відповідно. Тобто інформативним параметром, який містить інформацію про склад електроліту, необхідно вважати, крім опору R , також ємність C_1 .

До паразитних ємностей, які зумовлюють похибки вимірювання, необхідно зарахувати лише ємності C_2 та C_3 . У літературі [6, 7] зазначені ємності не аналізуються, причому як інформативний параметр аналізується лише активний опір розчину, а ємність C_n приймається як паразитна. Авторами пропонуються схеми заміщення як за активною так, і за реактивною складовими як інформативними параметрами комплексної провідності багатоелементного двополосника, схема якого зображена на рис.1.

Дослідимо цю еквівалентну схему електролітичної комірки за допомогою математичного моделювання.

Використовуючи відомі способи усунення впливу на результат вимірювання ємностей C_2 та C_3 [9], можна вважати, що ємність C_{Π} визначається лише інформативною ємністю C_1 .

З метою спрощення виведення загального виразу для імітансу багатоелементного двополосника (рис.1) запишемо для опору Z_1 без урахування ємності C_{Π} :

$$Z_1 = \frac{\left(\frac{1}{j\omega C_s} + R_s\right) \frac{1}{j\omega C}}{\frac{1}{j\omega C} + \frac{1}{j\omega C_s} + R_s} = \frac{1 + j\omega C_s R_s}{j\omega C_s + j\omega C - \omega^2 C C_s R_s} \tag{2}$$

Прийнявши $Z_1 = Z_2 = Z$, повний опір кондуктометричної комірки

$$Z_{\Sigma} = 2Z + R, \tag{3}$$

а з урахуванням елементів схеми вираз (3) отримуємо:

$$Z' = R + 2 \frac{1 + j\omega R_s C_s}{j\omega C_s + j\omega C - \omega^2 C C_s R_s} = \frac{2 + j2\omega C_s R_s + j\omega(C + C_s)R - \omega^2 C C_s R}{j\omega(C_s + C) - \omega^2 R_s C C_s} \tag{4}$$

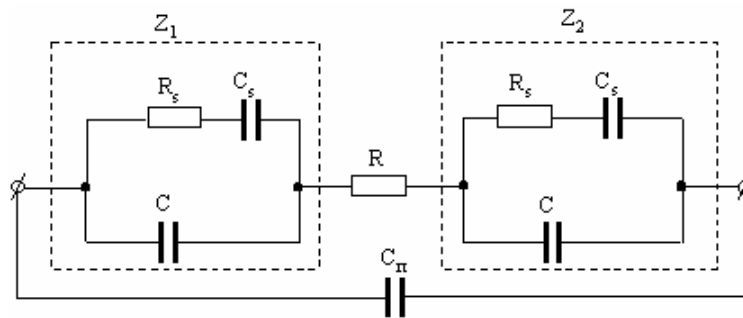


Рис. 1. Еквівалентна схема двоелектродної кондуктометричної комірки

Виразивши (4) через провідність Y' , отримуємо:

$$Y' = \frac{1}{Z'} = \frac{j\omega(C + C_S) - w^2 C C_S R_S}{2 - \omega^2 R_S R C C_S + j\omega [R(C_S + C) + 2C_S R_S]} \quad (5)$$

Тепер запишемо вираз для провідності кондуктометричної комірки Y' з урахуванням провідності (5) та провідності ($Y_n = j\omega C_n$), зумовленої ємністю C_n :

$$Y = \frac{j\omega(C + C_S) - w^2 C C_S R_S}{2 - \omega^2 R_S R C C_S + j\omega [R(C_S + C) + 2C_S R_S]} + j\omega C_{II} = \frac{j\omega(C_S + C) - w^2 C C_S R_S + j2\omega C_{II}}{(2 - w^2 C C_S R_S R) + j\omega [R(C_S + C) + 2C_S R_S]} - \frac{j\omega C_{II} w^2 C C_S R_S R - w^2 C_{II} [R(C_S + C) + 2C_S R_S]}{(2 - w^2 C C_S R_S R) + j\omega [R(C_S + C) + 2C_S R_S]} \quad (6)$$

За одержаною математичною моделлю можна аналізувати двоелектродну кондуктометричну комірку як за інформативними параметрами (C_n та R), так і аналізувати вплив неінформативних параметрів, зокрема: приелектродної ємності C , імпедансу Варбурга в широкому частотному діапазоні тестового сигналу.

Так, при збільшенні частоти до декількох десятків кілогерц елементами C_S та R_S , які залежать від частоти, можна нехтувати [8]. Еквівалентна схема електролітичної комірки значно спроститься і набуде такого вигляду (рис. 2).

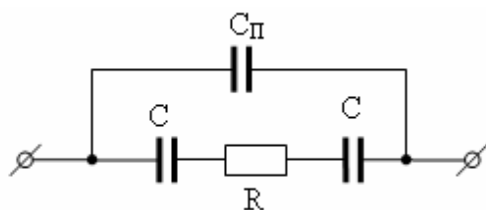


Рис. 2. Схема заміщення електролітичної комірки при вимірюваннях на високих частотах

За такою схемою вираз для комплексної провідності можна подати так:

$$Y = \frac{j\omega C + j\omega 2C_{II} - w^2 C_{II} R C}{2 + j\omega R C} = \frac{(j\omega C + j\omega 2C_{II} - w^2 C_{II} R C)(2 - j\omega R C)}{4 + w^2 R^2 C^2} \quad (7)$$

Виділимо активну та реактивну складову провідності, а саме:

$$\text{Re}(Y) = \frac{-2\omega^2 C_{II} R C + \omega^2 C^2 R + \omega^2 2C_{II} R C}{4 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (8)$$

Виконавши необхідні математичні перетворення та виразивши $G = 1/R$, отримаємо такий вираз для активної складової провідності:

$$\text{Re}(Y) = \frac{\omega^2 C^2 R}{4 + \omega^2 R^2 C^2} = \frac{1}{R} \frac{1}{1 + \left(\frac{2}{\omega R C}\right)^2} = G \frac{1}{1 + \left(\frac{2G}{\omega C}\right)^2} \quad (9)$$

Виходячи з (7) реактивну складову провідності можна записати такою формулою:

$$\text{Im}(Y) = \frac{j\omega 2C + j\omega 4C_{II} + j\omega^3 R^2 C^2 C_{II}}{4 + w^2 R^2 C^2} = j\omega C_{II} \frac{4 + \frac{2C}{C_{II}} + w^2 R^2 C^2}{4 + w^2 R^2 C^2} = j\omega C_{II} \left[\frac{4 + w^2 R^2 C^2}{4 + w^2 R^2 C^2} + \frac{\frac{2C}{C_{II}}}{4 + w^2 R^2 C^2} \right] \quad (10)$$

Звідси

$$\text{Im}(Y) = \omega C_{II} \left(1 + \frac{2 \frac{C}{C_{II}}}{4 + \omega^2 R^2 C^2} \right) \quad (11)$$

3. Аналіз похибок вимірювання. За одержаними виразами (9) та (11) проаналізуємо вплив приелектродної ємності комірки на результат вимірювання складових.

Для цього розглянемо похибку вимірювання окремо для активної та реактивної складових. Для активної складової формула обчислення відносної похибки вимірювань матиме вигляд:

$$\delta_1 = \frac{\text{Re}(Y) - \text{Re}(Y_0)}{\text{Re}(Y_0)} = \frac{\text{Re}(Y)}{\text{Re}(Y_0)} - 1, \quad (12)$$

а для реактивної складової:

$$\delta_2 = \frac{\text{Im}(Y) - \text{Im}(Y_0)}{\text{Im}(Y_0)} = \frac{\text{Im}(Y)}{\text{Im}(Y_0)} - 1, \quad (13)$$

де Y – провідність досліджуваного зразка якості питної води; Y_0 – провідність базового зразка питної води.

Підставляючи формули (9) та (11) у (12) та (13) відповідно, та здійснюючи необхідні математичні перетворення отримаємо вирази для оцінювання похибки активної (14) та реактивної (15) складової:

$$\delta_{\text{Re}} = \frac{1}{1 + \left(2 \frac{G}{\omega C}\right)^2} - 1; \quad (14)$$

$$d_{\text{Im}} = \frac{2 \frac{C}{C_{\text{II}}}}{4 + \left(\frac{\omega C}{G}\right)^2}. \quad (15)$$

Дослідимо залежність активної складової похибки за (14). Прийmemo, що $G/\omega C = b$. Отримаємо графічну залежність δ_{Re} від $G/\omega C$ (рис. 3).

Дослідимо залежність похибки реактивної складової вимірювань за (15). Для цього прийmemo, що $C/C_{\text{II}} = a$, $G/\omega C = b$ і отримаємо залежності, зображені на рис 4.

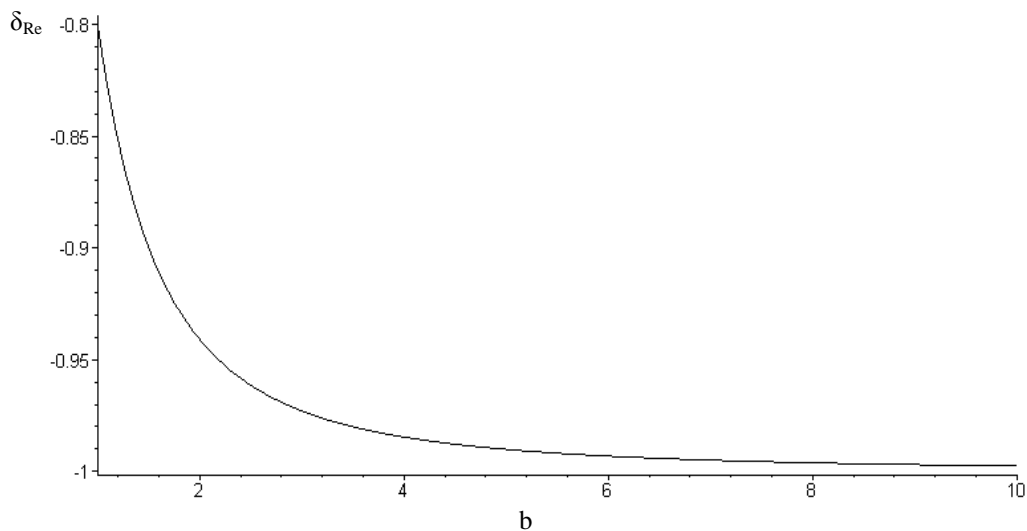


Рис. 3. Графічна залежність похибки активної складової вимірювань

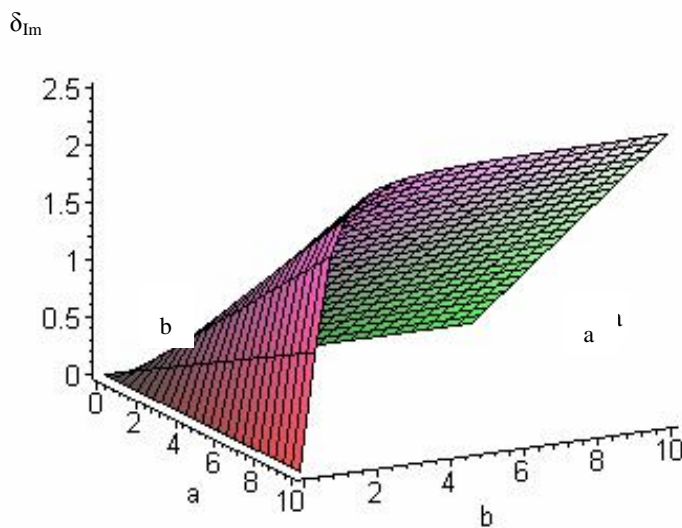


Рис. 4. Графічна залежність похибки вимірювань реактивної складової

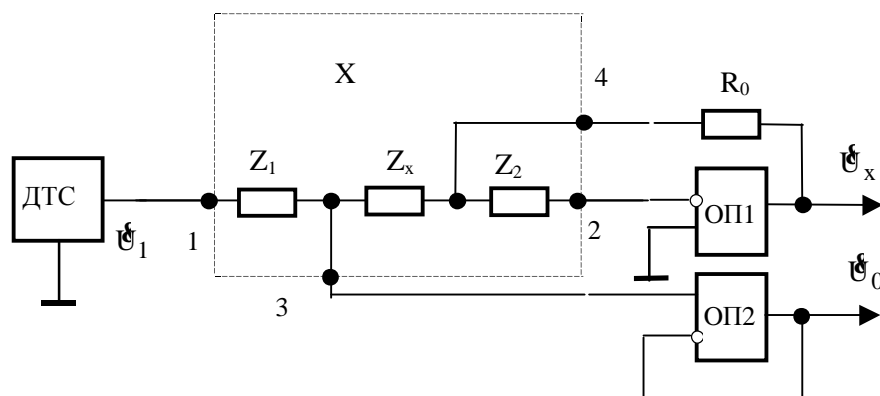


Рис. 5. Схема перетворювача провідності електролітичної комірки на напругу

4. Зменшення впливу приелектродного імпедансу. Математичний аналіз показав, що при використанні двоелектродної кондуктометричної комірки для контролю води істотний вплив на результат має приелектродна ємність, а саме співвідношення інформативної провідності та провідності, зумовленої приелектродною ємністю на частоті вимірювання. Для зменшення таких впливів використовують чотириелектродні електролітичні комірки [6], що містять два струмові (1, 2) та два потенціальні електроди (3, 4). Поляризація завжди буде спостерігатися на струмових електродах. Потенціальні електроди розміщені в глибині рідини, де поляризації від струмових електродів вже немає. Причому, як показали дослідження [8], зміна імпедансу, зумовлена приелектродним ефектом, залежить від місця розташування потенціальних електродів, що вимагає зважати на конструкцію самої комірки.

Авторами запропоновано схему вимірювального перетворювача параметрів чотириелектродної комірки, яка забезпечує інваріантність результату до приелектродного імпедансу. Пристрій виконано на основі перетворювача “імпеданс-напруга” [9] з виведенням за межі вимірювального кола неінформативного приелектродного імпедансу Z_1 та Z_2 .

Для перетворювача (рис. 5) інформаційна U_x та опорна U_0 напруги, відповідно, описуються виразами

$$U_x = U_1 \frac{R_0}{Z_1 + Z_x} = U_1 \frac{R_0}{Z_x} \frac{1}{1 + \frac{Z_1}{Z_x}}, \quad (16)$$

$$U_0 = U_1 \frac{Z_x}{Z_1 + Z_x} = U_1 \frac{1}{1 + \frac{Z_1}{Z_x}}, \quad (17)$$

де U_1 – напруга джерела тестового сигналу ДТС, R_0 – зразковий опір, ОП1 та ОП2 – операційні підсилювачі.

Розділивши (16) на (17), отримаємо вираз (18):

$$\frac{U_x}{U_0} = R_0 Y_x. \quad (18)$$

5. Висновки. На основі аналізу активної та реактивної складових похибки вимірювань встановлено, що активна складова залежить від співвідношення між активною провідністю та приелектродною ємністю, а реактивна додатково залежить від співвідношень між приелектродною та паралельною ємностями. Тому доцільно вимірювання здійснювати на вищих частотах, що зменшує вплив таких співвідношень на загальний результат.

При дослідженні математичної моделі електролітичної комірки враховано реактивну складову комплексної провідності як інформативний параметр. Це дає можливість повніше описувати всі процеси, що проходять при вимірюванні електропровідності води на змінному струмі.

Запропонована схема перетворювача провідності чотириелектродної електролітичної комірки на напругу забезпечує інваріантність результату до неінформативного імпедансу, зокрема приелектродної ємності, що спрощує вимоги до конструкції таких комірок.

1. Державні санітарні правила і норми “Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання” №136/1940-96. 2. Худякова Т.А., Крешков А.П Кондуктометрический метод анализа. – М.: Высшая школа,

1975р. –208 с. 3. <http://www.ogbus.ru> .4. Performance water purification system. Пат. 6001244 США, МПК⁶ В 01 D 61/12. Anthony Pipes, Salter Edwin Christopher. № 09/113786. 5. Дамаскин Б.Б. и др. Практикум по электрохимии. – М.: Высшая школа, 1991. – 287 с. 6. Лопатин Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. Учебное пособие для университетов. – М.: Высшая школа, 1975. – 295 с. 7. Робинсон Р., Стокс

Р. Растворы электролитов. – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 646 с. 8. Лопатин Б.А. Высокочастотное титрование с многозвенными ячейками. – М.: Химия, 1980 г. – 208 с. 9. Походило Є. В. Розвиток теорії та принципів побудови засобів вимірювання імпедансу об'єктів кваліметрії: Автореф. дис... д-ра техн. наук: 05.11.05 / Національний ун-т "Львівська політехніка". – Львів, 2004. – 40 с.

УДК 621.317.727

ПІДВИЩЕННЯ ЯКОСТІ НОРМАЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

© Барило Григорій, Бойко Оксана, 2008

Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, Україна

Розглянуто компенсаційні методи підвищення стабільності ЕРС ненасичених нормальних елементів.**Рассмотрены компенсационные методы повышения стабильности ЭДС ненасыщенных нормальных элементов.****Compensation methods of e.m.f. stability increasing of non saturated normal elements are under consideration.**

Нормальні елементи у метрології використовуються як міри електрорушійної сили (ЕРС) та напруги. Високу часову стабільність значень ЕРС мають насичені нормальні елементи, які забезпечують річну стабільність від ± 50 до ± 2 мкВ [1, 2]. Основним недоліком насичених нормальних елементів є значна залежність значення ЕРС від температури, яка приблизно становить $40 \text{ мкВ}/^\circ\text{C}$. З високою точністю залежність значення ЕРС нормальних елементів описується виразом [3]

$$E_t = E_{\text{нн}} - A \cdot \Delta t - B \cdot \Delta t^2 - C \cdot \Delta t^3, \quad (1)$$

де E_t , $E_{\text{нн}}$ – значення ЕРС при температурі t та при нормованій температурі відповідно; Δt – відхилення температури від нормованого значення; A , B , C – температурні коефіцієнти, які за нормованої температури 20°C дорівнюють $40,6 \text{ мкВ}/^\circ\text{C}$, $0,95 \text{ мкВ}/^\circ\text{C}^2$, $-0,01 \text{ мкВ}/^\circ\text{C}^3$ відповідно.

Очевидно, у разі відхилення температури від нормованого значення необхідно вводити температурні поправки. Для забезпечення точності відтворення значення ЕРС ± 2 мкВ, необхідно вимірювати температуру з точністю $\pm 0,05$ $^\circ\text{C}$, а для відтворення значення ЕРС з точністю ± 5 мкВ $\pm 0,1$ $^\circ\text{C}$, що ускладнює передавання значення одиниць ЕРС.

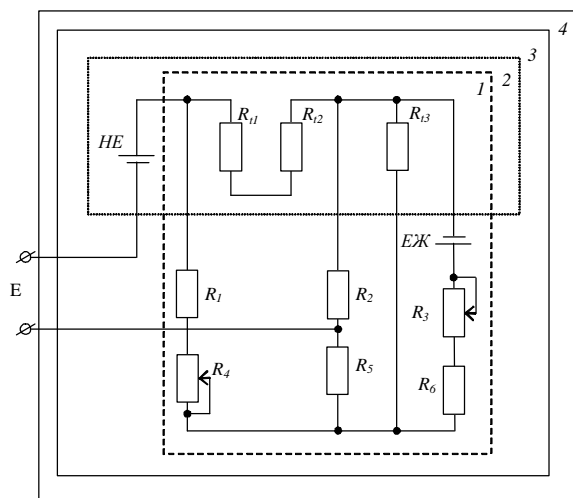


Рис. 1. Міра ЕРС з температурною компенсацією

Для зменшення температурних відхилень використовують активне термостатування нормальних елементів. Серійно випускаються термостатовані нормальні елементи типів X488 та X489, які мають клас точності 0,001 і 0,0005 відповідно [4]. У термостатованому нормальному елементі типу X488 використано одноконтурний активний термостат, а в X489 – двоконтурний. Температура термостатування в нормальному елементі X489 лежить у діапазоні