

**АНАЛИЗ ИМПЕДАНСНОЙ МОДЕЛИ ДВУХЭЛЕКТРОДНОЙ КОНТАКТНОЙ
КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ**

А.А. Михаль*, докт.техн.наук, **Д.В. Мелещук****, канд.техн.наук
Институт электродинамики НАН Украины,
пр. Победы, 56, Киев, 03057, Украина.
E-mail: a_mikhal@ukr.net, mdim@meta.ua

Представлены результаты исследования электрической модели двухэлектродной кондуктометрической ячейки при измерении на переменном токе. Предложенная модель основана на последовательном соединении двух импедансов, которые описывают приэлектродные процессы и процессы в объеме исследуемого раствора. Она позволяет отдельно оценивать информативные и неинформативные параметры эквивалентных схем замещения. Приведены результаты теоретического исследования частотных свойств приэлектродного и объемного импедансов. На их основе предложены упрощения эквивалентной схемы замещения импеданса ячейки для частотных поддиапазонов измерений. Приведены результаты исследования составляющих импеданса ячейки. Определен ряд параметров, которые позволяют экспериментально оценить правомерность упрощений и адекватность рассмотренной электрической модели ячейки. Библ. 30, рис. 5.

Ключевые слова: кондуктометрия, ячейка, электрическая модель, импеданс, электролитическая проводимость.

Удельная (электролитическая) проводимость жидкости является входным параметром измерительного преобразователя, который в кондуктометрии получил название ячейка. Выходным параметром преобразователя, как правило, является активная составляющая импеданса или адмитанса. Импеданс ячейки зависит от ряда параметров как информативных, так и неинформативных процессов. Поэтому для обоснования метрологических свойств ячейки используют электрические модели в виде эквивалентных схем замещения, которые содержат 4, 5 и более элементов [1–5]. Проверку на адекватность такие модели проходят путем сравнения зависимостей, построенных теоретически и полученных экспериментально. Наиболее широкое распространение зависимости получили в форме диаграмм Боде (зависимость модуля импеданса ячейки от логарифма частоты) и диаграмм Найквиста (годограф вектора импеданса ячейки на комплексной плоскости) [5]. Они широко используются в классическом анализе свойств контактных кондуктометрических методов измерения [6–8]. Однако, опираясь на диаграммы, оценить параметры цепей и через них учесть влияние неинформативных процессов, оптимизировать геометрию электродной системы, оценить точность расчета функции преобразования ячейки не всегда удается. Необходимые и достаточные условия однозначного определения параметров многоэлементного двухполюсника с учетом топологии его схемы рассмотрены в [9]. Некоторые из известных эквивалентных схем, например [8, рис. 2.2, 2.3], не могут быть расчетными, поскольку не отвечают одному из основных критериев: число конденсаторов должно отличаться от числа резисторов не более чем на единицу. Такие схемы применяют для описания процессов на качественном уровне. Проблемой в однозначном определении параметров многоэлементного двухполюсника так же является то, что некоторые из параметров схемы, например, импеданс Варбурга, по определению, являются частотно зависимыми [5].

Известны разнообразные численные методы расчета импеданса ячейки с применением уравнений теории поля (уравнения Пуассона, функции Грина) [10–12]. Однако расчетное значение константы ячейки получить сложно из-за того, что информативные и неинформативные процессы невозможно отдельно выделить. Усложняет решение задачи отсутствие аналитических выражений, которые связывают результаты измерений с параметрами неинформативных процессов и явлений. Как правило, если такая связь установлена [13], то особенности частотной зависимости импеданса ячейки отражаются в электрических моделях при помощи элемента со специальными свойствами, фазовый

угол которого не зависит от частоты. Такой элемент, constant phase element (CPE), ввел в анализ цепей Фрике в 1832 году [14]. В современных кондуктометрических задачах он используется достаточно широко [15–16]. Но этот подход отражает электрическую и математическую модель посредством индивидуальной частотной зависимости импеданса ячейки. Поэтому представить метрологические характеристики ячейки (систематические погрешности, неопределенность оценки результатов измерения, коэффициенты влияния различных дестабилизирующих факторов) с помощью элемента, не имеющего четко очерченной связи с неинформативными процессами, представляется сложным. Как не представляется возможным с помощью таких моделей разработать рекомендации относительно типа металла электрода и вида его поверхности, оценить влияние поверхностных окисных пленок.

Существующие электрические модели ячейки и несовершенство анализа приводит к следующему парадоксу. Долгое время истинное значение измеряемого сопротивления принимали как результат экстраполяции на бесконечную частоту. Этот подход находил отражение и в монографиях [17, 18], и в статьях [19, 20]. Однако, как следует из результатов теоретических оценок составляющих импеданса ячейки [5, 6, 12] и результатов измерения [6, 21], существует частота, при которой модуль импеданса или его активная составляющая резко уменьшаются и при дальнейшем увеличении частоты стремятся к нулю. Это несоответствие приводит к необходимости уточнения электрических и математических моделей ячейки или уточнения режимов измерения при оценке данных, например, для чистой (обессоленной) воды, как указано в [22].

Таким образом, целью публикации является рассмотрение такой электрической и математической модели ячейки, которая позволяла бы исследовать информативные и основные неинформативные параметры модели отдельно один от другого, обеспечить возможность расчета этих параметров, предложить набор новых параметров (характерных частот) для проведения сравнения с результатами экспериментальных исследований и проверки адекватности выбранной модели.

Обобщенная электрическая модель двухэлектродной ячейки. Без учета конструктивных особенностей ячейки и влияния рабочей жидкости термостата пространство между двумя электродами кондуктометрической ячейки можно условно разделить на три физических области: граница электрод/раствор, раствор, граница раствор/электрод. На рис. 1 условно показана внутренняя часть продольного сечения ячейки в отсутствие тока, когда избыток свободных электронов в металле формирует его заряд, отрицательный относительно раствора. При протекании через ячейку электрического тока создается последовательное падение напряжения в области приэлектродных процессов (так называемом интерфейсе), в области объема раствора и снова в области интерфейса. Предположим, что электроды будут максимально идентичными. В этом случае можно ограничиться процессами, происходящими в двух областях. Выделение двух отдельных процессов при наличии гальванического контакта между проводниками первого и второго рода – это прием известный [3, 23]. Однако, чаще всего в известных исследованиях при построении общей модели ячейки параметры эквивалентных схем (например, емкость, обусловленная токами смещения и сопротивление проводимости в объеме раствора) не рассматриваются как эквивалентные параметры этого процесса [6, 10] или объединяются с паразитными параметрами измерительной цепи (емкостью кабеля) [8]. В итоге это может привести к ложному выводу о том, что «на высоких частотах ионы не принимают участие в электрической проводимости» [12].

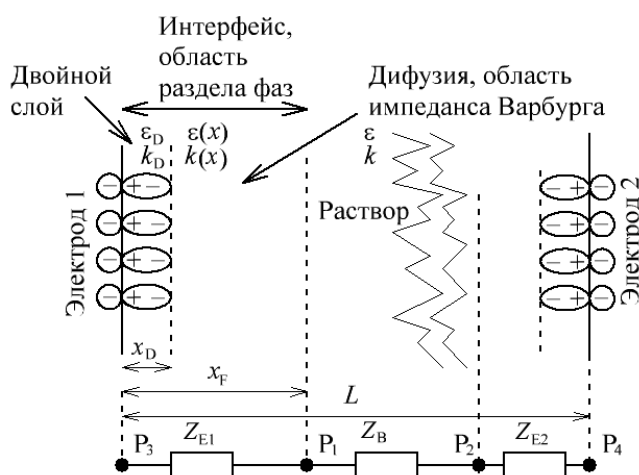


Рис. 1

Поэтому мы полагаем, что рационально рассматривать электрическую модель контактной кондуктометрической ячейки в виде элементов цепи, включенных последовательно (рис. 1). Этими элементами являются комплексные сопротивления (импедансы), а не проводимости. При таком подходе мы должны отметить, что точки (P_1 и P_2) раздела соответствующих областей – это виртуальные точки. Физический доступ к ним отсутствует, поэтому отдельно измерить значения электрохимического и объемного импедансов (Z_E и Z_B) невозможно.

Однако теоретически оба эти импеданса могут быть оценены. Процессы на границе металл/раствор опи-

связываются уравнениями Пуассона-Больцмана или Нернста-Планка [10, 11]. Электрические процессы в объеме раствора определяются уравнениями Лапласа [10]. Таким образом, в итоге импедансы рассматриваемой модели (рис. 1) могут быть расчетными. В дальнейшем мы внесем некоторые ограничения. Во-первых, будем рассматривать такие конструкции ячеек, для которых оба электрода являются идентичными. Соответственно идентичными являются электрохимические импедансы интерфейсов (электродов): $Z_{E1}=Z_{E2}=0,5 Z_E$. Во-вторых, будем полагать, что физическая протяженность области приэлектродных процессов пренебрежимо мала по сравнению с областью объема раствора. Погрешность расчета параметров Z_B для большинства конструкций ячеек не превышает 10^{-5} .

На рис. 2, а показана предложенная нами для анализа эквивалентная схема составляющих электрической модели импеданса ячейки: $Z_C = Z_E + Z_B$. Приэлектродный импеданс Z_E границы электрод/раствор представляется известной схемой Рендлса [5, 10, 13], которую мы сознательно упростили (приравняв к нулю элемент, отвечающий за процессы переноса массы вещества). Возможность упрощения допускается в классических примерах анализа. Так, в [17] рассмотрены четыре частных случая упрощения электрохимического импеданса, среди которых нашему объекту (1,1 валентному раствору электролита) соответствует последний четвертый вариант, когда импеданс Варбурга велик по сравнению с сопротивлением переноса заряда. В [3] также рассматриваются упрощенные электрохимические системы, в которых «кинетика процесса переноса заряда полностью контролируется диффузией активных частиц к границе раздела электрод-электролит, что соответствует идеально обратимому электроду». Для полного исключения этих факторов на результат измерения в [2] предлагается применение «идеально поляризуемого электрода и инертного электролита». Там же установлено, что такой парой может выступать платиновый электрод с гладкой, а лучше платинированной поверхностью и раствор хлористого калия. Именно такие электроды и растворы используются в прецизионных кондуктометрических измерениях [19, 25].

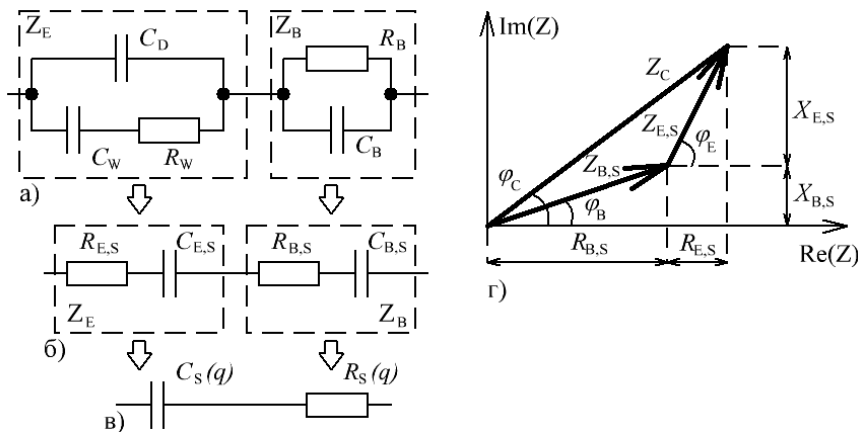


Рис. 2

Рендлса его моделью выступает емкость C_D , рис. 2, а. Тепловые процессы в жидкости приводят к размыванию градиента носителей и зависимости электрических параметров раствора от пространственной координаты, $k(x)>k$, $\varepsilon(x)>\varepsilon$, рис. 1. Модель этого явления в электрохимии представлена импедансом Варбурга ($Z_W=R_W+1/j\omega C_W$, рис. 2, а)

$$Z_W = \frac{W}{\sqrt{\omega}}(1-j), \quad R_W = \frac{W}{\sqrt{\omega}}, \quad C_W = \frac{1}{W\sqrt{\omega}}, \quad (1)$$

где W – параметр Варбурга, зависящий от коэффициента диффузии, концентрации, температуры раствора и площади электрода.

Специфичность импеданса Варбурга Z_W заключается в том, что его квадратурные параметры имеют одинаковый модуль, который является функцией частоты. Слой, в котором действует импеданс, составляет несколько десятков нанометров, но именно он определяет частотные свойства интерфейса на низких частотах. Представим выражение для электрохимического импеданса в виде

$$Z_E = \frac{Z_W/j\omega C_D}{Z_W+1/j\omega C_D} = \frac{W(1-j(1+2\sqrt{\omega C_D W}))}{\sqrt{\omega}((1+\sqrt{\omega C_D W})^2 + (\sqrt{\omega C_D W})^2)} = \frac{R_W(1-j(1+2C_D/C_W))}{(1+C_D/C_W)^2 + (C_D/C_W)^2}. \quad (2)$$

Параметры двухэлементной последовательной схемы замещения Z_E (рис. 2, б)

$$R_{E,S} = \frac{R_W}{(1 + \sqrt{\omega C_D W})^2 + (\sqrt{\omega C_D W})^2}, \quad C_{E,S} = \frac{C_W \left((1 + \sqrt{\omega C_D W})^2 + (\sqrt{\omega C_D W})^2 \right)}{1 + 2\sqrt{\omega C_D W}}. \quad (3)$$

Эти формулы описывают частотные свойства электрохимического импеданса. Однако параметры схемы на рис. 2, а в общем случае неизвестны. Введем новую переменную $x = C_D W \sqrt{\omega}$.

Тогда формулы (3) можно записать, используя нормированные функции $y_{E,R}$ и $y_{E,C}$,

$$R_{E,S} = \frac{C_D W^2}{x \left((1+x)^2 + x^2 \right)} = C_D W^2 y_{E,R}, \quad C_{E,S} = \frac{C_D \left((1+x)^2 + x^2 \right)}{x(1+2x)} = C_D y_{E,C}. \quad (4)$$

С точностью до мультипликативных множителей C_D и $C_D W^2$ частотные свойства параметров электрохимического импеданса могут быть представлены соответствующими нормированными функциями $y_{E,R}$ и $y_{E,C}$. Функции $y_{E,R}$ и $(y_{E,C} - 1)$ в виде графиков показаны на рис. 3. Внешний вид зависимостей, их крутизна практически не отличаются. Разница заключается в том, что функция $y_{E,R}$

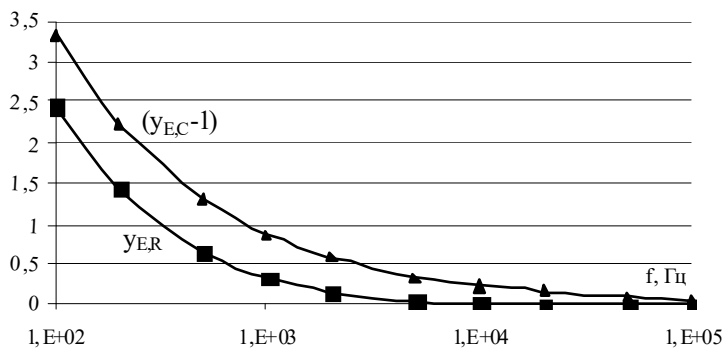


Рис.3

имеет горизонтальную асимптоту, равную нулю, а функция $y_{E,C}$ имеет асимптоту, равную единице. Из (4) очевидно, что при стремлении частоты к бесконечности параметр $R_{E,S}$ стремится к нулю, а параметр $C_{E,S}$ – к емкости двойного слоя C_D . Таким образом, в области частот больше 1 кГц эквивалентную схему электрохимического импеданса ячейки можно представить емкостью $C_S(q)$ (рис. 2, в), которая незначительно (рис. 3) превышает емкость двойного слоя C_D . Также из формулы (3) следует, что тангенс фазового угла $\text{tg } \varphi_E$, (рис. 2) не может быть меньше единицы.

Электрической моделью объемного импеданса Z_B является двухэлементная емкостная параллельная схема замещения [6, 10]. Ее характер (параллельная емкостная) для квазистатического поля ($\partial A / \partial t = 0$ [26]), которое во времени изменяется по гармоническому закону ($E(r, t) = E_m(r) e^{j\omega t}$ [27]), вытекает из закона полного тока, который равен сумме токов проводимости и смещения. На рис. 2, а объемный импеданса Z_B представлен цепочкой R_B и C_B . Запишем его выражение в виде

$$Z_B = \frac{R_B}{1 + j\omega C_B R_B} = \frac{R_B (1 + j \text{tg} \varphi_B)}{1 + \text{tg}^2 \varphi_B}, \quad (5)$$

где $\text{tg} \varphi_B$ – тангенс фазового угла (рис. 2) объемного импеданса Z_B

$$\text{tg} \varphi_B = \text{Im}(Y_B) / \text{Re}(Y_B) = \omega C_B R_B. \quad (6)$$

Параметры последовательной двухэлементной схемы замещения объемного импеданса

$$R_{B,S} = \frac{R_B}{1 + \text{tg}^2 \varphi_B}, \quad C_{B,S} = C_B \left(1 + \frac{1}{\text{tg}^2 \varphi_B} \right). \quad (7)$$

Представим их в виде нормированных функций

$$y_{B,R} = \frac{R_{B,S}}{R_B} = \frac{1}{1 + \text{tg}^2 \varphi_B}, \quad y_{B,C} = \frac{C_{B,S}}{C_B} = 1 + \frac{1}{\text{tg}^2 \varphi_B}. \quad (8)$$

График зависимости $y_{B,R}$ для крайних (дистиллированная или морская вода) значений диапазона электролитической проводимости в соответствии с (8) и (10) показан на рис. 4. Функция $y_{B,R}$ имеет две горизонтальные асимптоты. Одна равна единице при частоте, стремящейся к нулю, другая – нулю при частоте, стремящейся к бесконечности. Ширина плоского участка функции $y_{B,R}$ зависит от электролитической проводимости k и ограничена частотами: 10 кГц – для дистиллированной воды и 100 МГц –

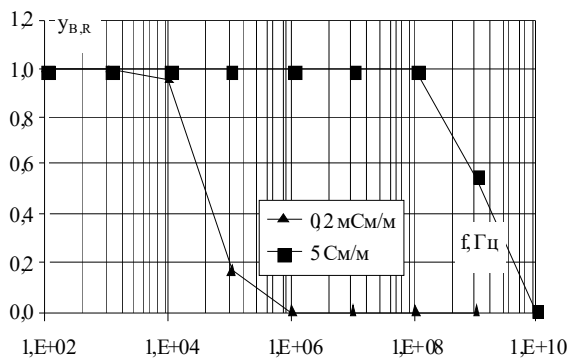


Рис.4

для раствора электролита типа стандартной морской воды. Таким образом, в области частот 10 кГц –100 МГц эквивалентную схему объемного импеданса ячейки можно представить активным сопротивлением $R_S(q)$ (рис. 2, в), которое незначительно (рис. 4) превышает сопротивление R_B .

Анализ частотной характеристики электрической модели ячейки. С целью применения принципа суперпозиции каждый из импедансов Z_E и Z_B (рис. 1) целесообразно представить в последовательной схеме замещения (рис. 2, б). Тогда активные ($R_{B,S}$, $R_{E,S}$) и реактивные ($X_{B,S}$, $X_{E,S}$) векторные величины складываются, как показано на рис. 2, з,

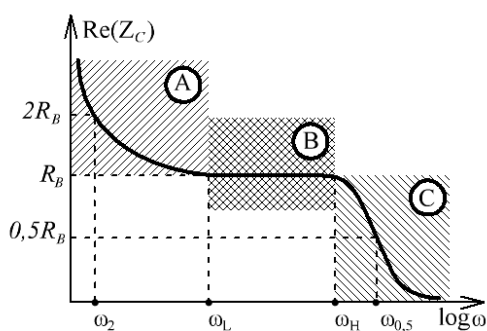
$$\text{Re}(Z_C) = \text{Re}(Z_E) + \text{Re}(Z_B) = R_{E,S} + R_{B,S}. \quad (9)$$

Используя уравнение (9), можно совместить обобщенные зависимости (рис. 3 и 4) и построить кривую (рис. 5, а), отображающую свойства активной составляющей импеданса $\text{Re}(Z_C)$ в широкой частотной области. Её общий вид подтверждается исследованиями, проведенными в [6, 12, 13, 21].

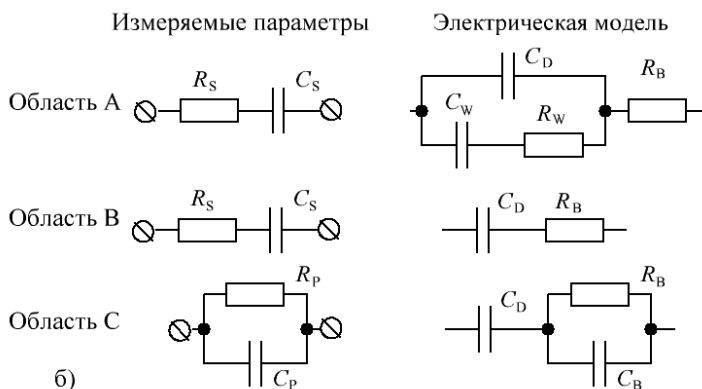
На рис. 5, а можно выделить три области в зависимости от характера поведения активной составляющей импеданса модели ячейки $\text{Re}(Z_C)$.

Область А характеризуется подъемом частотной зависимости. Импеданс ячейки в ней определяется электрохимическим импедансом и объемным сопротивлением (рис. 5, б для области А). Тангенс фазового угла электрохимического импеданса $\text{tg}\varphi_E \gg 1$. Поэтому электрохимический импеданс имеет емкостной характер $Z_E \rightarrow C_S(q)$, рис. 2, в. Тангенс фазового угла объемного импеданса $\text{tg}\varphi_B \ll 1$. Следовательно, результаты измерения будут адекватно представляться последовательной емкостной схемой замещения.

Область В (плато) – плоский участок характеристики. Он ограничен частотами ω_L и ω_H . Строго говоря, в этой области небольшой наклон будет присутствовать. Однако для его выявления средство измерения может иметь не всегда достаточную чувствительность. Обусловлено это тем, что при использовании дифференциального метода аддитивное сложение по формуле (9) для последовательной схемы замещения электрохимического и объемного импедансов (рис. 2, б) позволит полностью вычесть большую часть неинформативных составляющих импеданса ячейки. В то же время крутизна зависимости объемного импеданса пропорциональна квадрату частоты (7), а крутизна зависимости электрохимического импеданса есть функция, максимальная составляющая которой пропорциональна частоте в степени $3/2$ (4). Т.о. следует полагать, что в области В процессы диффузии из-за изменения концентрации носителей заряда в зоне двойного электрического слоя уже закончились ($\varphi_E \approx \pi/2$, рис. 2, з), при этом значение функции $y_{B,R}$ (рис. 4) незначительно отличается от единицы. Отсюда моделью импеданса ячейки является емкость двойного слоя и объемное сопротивление, а результаты измерения будут адекватно представляться последовательной емкостной схемой замещения (рис. 5, б для области В).



а)



б)

Рис. 5

Область C характеризуется спадом частотной зависимости. В этой области частот электрохимический импеданс, как следует из рис. 3, представлен только емкостью двойного слоя, ($\varphi \approx \pi/2$, рис. 2, ε). В то же время фазовым сдвигом φ_B (рис. 2, ε) уже нельзя пренебречь, $\operatorname{tg}\varphi_B \approx 1$. Отсюда модель ячейки в области C определяется емкостью двойного слоя и объемным импедансом, (рис. 5, δ для области C). Спад результата измерения при росте частоты может выступать в качестве критерия к переходу режима измерения с последовательной на параллельную схему замещения.

Поскольку нет возможности физически провести измерения отдельно электрохимического Z_E и объемного Z_B импедансов, то для оценки адекватности предложенной электрической модели ячейки можно выбрать некоторые характерные значения частоты в частотной характеристике параметров импеданса ячейки. Важно, что их можно оценить теоретически и экспериментально. Из частотной зависимости активной составляющей импеданса ячейки (рис. 5, a) это: частоты ω_L и ω_H , ограничивающие практически плоский участок кривой (область B) при $\operatorname{Re}(Z_C) \approx R_B$; частота ω_2 , при которой $\operatorname{Re}(Z_C) = 2R_B$; частота $\omega_{0,5}$, при которой $\operatorname{Re}(Z_C) = 0,5R_B$. Следует отметить, что указанные частоты есть функции электролитической проводимости k . Причем частота $\omega_{0,5}$ является строго расчетной величиной, определяемой из уравнения (6) при условии $\operatorname{tg}\varphi_B = 1$. Известно, что в кондуктометрических измерениях явлениями индукции можно пренебречь [26, 28]. Поэтому эквивалентные параметры потенциальных полей (не только электрических, но и тепловых, гидрологических, аэрологических [29]) могут рассчитываться аналитическими методами с использованием теории функций комплексной переменной, интеграла Кристоффеля-Шварца как отношения соответствующих эллиптических интегралов по одним и тем же формулам [29]. Из этого следует известное [10, 21, 29] соотношение

$$\frac{k}{G_B} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{C_B}. \quad (10)$$

Т.о. частота $\omega_{0,5}$, определяемая согласно (6, 10) выражением

$$\omega_{0,5} = \frac{1}{R_B C_B} = \frac{k}{\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (11)$$

не требует расчета параметров электрической модели ($R_B = 1/G_B$ и C_B), но обеспечивает связь между ними и параметрами раствора (k и ε). Экспериментальные исследования авторов для кондуктометрического интерфейса в виде двух платиновых проволок, помещенных в раствор хлористого калия, подтверждают результат анализа для области C и правильность формулы (11) [30].

Выводы.

1. Представление импеданса ячейки в виде суммы электрохимического и объемного импеданса позволяет исследовать информативные и неинформативные процессы отдельно или, используя принцип суперпозиции для параметров в последовательной схеме замещения, легко объединять их в одну электрическую модель. Причем исследование амплитудно-частотных характеристик импеданса ячейки в виде частотных зависимостей действительной части импеданса позволяет выделить ряд специфических частот, которые можно использовать для проверки адекватности электрической модели. Некоторые, например, частота спада, связаны с параметрами многоэлементной эквивалентной схемы и физическими параметрами раствора (электролитической проводимостью и диэлектрической проницаемостью) простыми выражениями. Их можно использовать для установления количественных соотношений или установления адекватности тех или иных кондуктометрических моделей.

2. В частотной зависимости активной составляющей импеданса ячейки можно выделить три зоны, в которых существует возможность упрощения многоэлементной схемы замещения. В зоне низких частот (где действует импеданс Варбурга) результат измерения целесообразно представить двумя параметрами в последовательной емкостной схеме замещения. Многоэлементная электрическая модель состоит из электрохимического импеданса (схема Рендлса) и объемного сопротивления, включенного последовательно. В зоне средних частот (где наблюдается плоский участок АЧХ) результат измерения целесообразно представить двумя параметрами в последовательной схеме замещения. Форма представления информативного параметра – электрическое сопротивление. Электрическая модель – двухэлементная последовательная емкостная. Ее параметры соответствуют емкости двойного слоя и объемному сопротивлению. Ширина плоского участка зависит от ЕП раствора. В зоне высоких частот (где наблюдается снижение АЧХ до нуля) результат измерения целесообразно представить двумя параметрами в параллельной схеме замещения. Форма представления информативного параметра – электрическая проводимость. Электрическая модель – трехэлементная.

3. Для решения задач калибровки константы ячейки по известной электролитической проводимости или воспроизведения единицы электролитической проводимости с помощью дифференциальных двухэлектродных ячеек необходимо иметь точное значение объемного сопротивления в широком диапазоне концентраций раствора и рабочих частот. Выделение в частотной зависимости трех зон, проверка адекватности предложенных для них эквивалентных схем и переход в последней зоне *C* из режима измерения сопротивления в режим измерения проводимости позволит снизить величину частной поправки к результатам измерения и свести ее практически к нулю в двух последних зонах *B* и *C*.

Работа выполнена по бюджетной теме “Розвиток наукових основ підвищення точності кондуктометричних вимірювань з еталонними двоелектродними комірками”, шифр теми “ДИ-ПОЛЬ-2”, регистраційний номер 0119U001281.

1. Грилихес М.С., Филановский Б.К. Контактная кондуктометрия. Л.: Химия, 1980. 176 с.
2. Лопатин Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М.: Высш. школа, 1975. 295 с.
3. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973. 128 с.
4. Андреев В.С. Кондуктометрические методы и приборы в биологии и медицине. М.: Медицина, 1973. 335 с.
5. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2000. 864 p.
6. Bottauscio O., Capra P., Durbiano F., Manzin A. Modeling of Cells for Electrolytic Conductivity Measurements. *IEEE Transactions on magnetics*. 2006. Vol. 42. No 4. Pp. 1423–1426.
7. Thirstrup C., Snedden A., Deleebeeck L. Addressing the challenges of traceable electrolytic conductivity measurements in water. *Measurement Science and Technology*. 2017. Vol. 28. No 12. 9 p.
8. Дзядевич С.В., Солдаткін О.П. Наукові та технологічні засади створення мініатюрних електрохімічних біосенсорів. К.: Наукова думка, 2006. 255 с.
9. Кнеллер В.Ю., Боровских Л.П. Определение параметров многоэлементных двухполюсников. М.: Энергоатомиздат, 1986. 144 с.
10. Seitz S., Manzin A., Jensen H.D., Jakobsen P.T., Spitzer P. Traceability of electrolytic conductivity measurements to the International System of Units in the sub mSm^{-1} region and review of models of electrolytic conductivity cells. *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55. No 22. Pp. 6323–6331.
11. Manzin A., Bottauscio O., Ansalone D.P. Application of the thin-shell formulation to the numerical modeling of Stern layer in biomolecular electrostatics. *Journal of Computational Chemistry*. 2011. Vol. 32. No 14. Pp. 3105–3113.
12. Barbero G., Becchi M., Freire F.C.M. Contribution of the electrode-electrolyte interface to the impedance of an electrolytic cell. *Journal of Applied Physics*. 2008. No 104. Pp. 114111 - 114111-7.
13. Hubálek J. Iterative Precise Conductivity Measurement with IDEs. *Sensors*. 2015. Vol. 15 No 5. Pp. 12080-12091.
14. Brug G.J., van den Eeden A.L.G., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1984. Vol. 176. No 1-2. Pp. 275-295.
15. Seitz S., Spitzer P., Jensen H.D., Orrù E., Durbiano F. Electrolytic conductivity as a quality indicator for bio-ethanol. *Acta Imeko*. 2014. Vol. 3. No 3. Pp. 38–42.
16. Rodríguez-López A., Reyes-Del Valle A., Juárez-García J.M., Monroy-Mendoza M., Ávila-Salas M.J., Ortíz-Aparicio J.L., Antaño-López R. Electrochemical characterization of a primary electrolytic conductivity cell at CENAM. *Accreditation and Quality Assurance*. 2013. Vol. 18. No 5. Pp. 383–389.
17. Робинсон С., Стокс С. Растворы электролитов. М.: Издательство иностранной литературы, 1959. 647 с.
18. Czichos H., Saito T., Smith L. *Springer Handbook of Metrology & Testing*. London: Springer, 2011. 1500 p.
19. Máriássy M., Pratt K.W., Spitzer P. Major applications of electrochemical techniques at national metrology institutes. *Metrologia*. 2009. No 46. Pp. 199–213.
20. Первухин Б.С., Кривобоков Д.Е., Суворова Н.В. Определение параметров контактных кондуктометрических ячеек. *Ползуновский альманах*. 2014. № 1. С. 63–65.
21. Langereis G.R. An integrated sensor system for monitoring washing processes. Enschede: Universiteit Twente, 1999. 239 p.
22. Xiaoping S., Spitzer P., Sudmeier U. Novel method for bulk resistance evaluation in conductivity measurement for high-purity water. *Accreditation and Quality Assurance*. 2007. Vol. 12. No 7. Pp. 351–355.
23. Wang J. *Analytical electrochemistry*. New York: Wiley-VCH, 2001. 222 p.
24. Шелудко А.Д. Коллоидная химия. М.: Мир, 1984. 320 с.

25. Brinkmann F., Ebbe Dam N., Deák E., Durbiano F., Ferrara E., Fükö J., Jensen H.D., Máriássy M., Shreiner R.H., Spitzer P., Sudmeier U., Surdu M., Vyskočil L. General paper: Primary methods for the measurement of electrolytic conductivity. *Accred Qual Assur.* 2003. No 8. Pp. 346 – 353.

26. Moroń Z., Pomiary przewodności elektrycznej cieczy przy małych częstotliwościach. Politechnika Wroclawska, 2003. 163 p.

27. Mikhal A.A., Glukhenkyi A.I., Warsza Z.L. Factors of AC Field Inhomogeneity in Impedance Measurement of Cylindrical Conductors. *Recent Advances in Systems, Control and Information Technology, Advances in Intelligent Systems and Computing* 543. Springer, 2017. Pp. 535-545.

28. Глухенький А.И., Михаль А.А. Расчетная оценка составляющих импеданса цилиндрического проводника при их измерении на переменном токе. *Технічна електродинаміка.* 2010. № 1. С. 15–22.

29. Иоссель Ю.Я., Кочанов Э.С., Струнский М.Г. Расчет электрической емкости. Л.: Энергоиздат, 1981. 288 с.

30. Михаль А.А., Мелещук Д.В., Гребеньков И.Н. Экспериментальные исследования импеданса кондуктометрического интерфейса Pt/H₂O и Pt/KCl на частотах 10кГц–1МГц. *Технічна електродинаміка.* 2016. № 6. С. 76–82. DOI: <https://doi.org/10.15407/techned2016.06.076>

УДК 621.3.08

АНАЛІЗ ІМПЕДАНСНОЇ МОДЕЛІ ДВОЕЛЕКТРОДНОЇ КОНТАКТНОЇ КОНДУКТОМЕТРИЧНОЇ КОМІРКИ

О.О. Михаль, докт.техн.наук, Д.В. Мелещук, канд.техн.наук

Інститут електродинаміки НАН України,
пр. Перемоги, 56, Київ, 03057, Україна.

Е-mail: a_mikhal@ukr.net, mdim@meta.ua

Наведено результати досліджень електричної моделі двоелектродної кондуктометричної комірки у разі вимірювання на змінному струмі. Запропонована модель базується на послідовному з'єднанні двох імпедансів, що описують приелектродні процеси та процеси в об'ємі досліджуваного розчину. Вона дає можливість окремо оцінювати інформативні та неінформативні параметри еквівалентних заступних схем. Наведено результати теоретичного дослідження частотних властивостей приелектродного та об'ємного імпедансів. На їхній основі запропоновано спрощення еквівалентної заступної схеми імпедансу комірки для частотних піддіапазонів вимірювань. Наведено результати досліджень складових імпедансу комірки. Визначено ряд параметрів, що дають змогу експериментально оцінити правомірність спрощень та адекватність розглянутої електричної моделі комірки. Бібл. 30, рис. 5.

Ключові слова: кондуктометрія, комірка, електрична модель, імпеданс, електролітична провідність.

ANALYSIS OF THE IMPEDANCE MODEL OF A TWO-ELECTRODE CONTACT CONDUKTOMETRIC CELL

O.O. Mikhal, D.V. Meleshchuk

Institute of Electrodynamics National Academy of Sciences of Ukraine,
pr. Peremohy, 56, Kyiv, 03057, Ukraine.

Е-mail: a_mikhal@ukr.net, mdim@meta.ua

The results of the study of the electric model of a two-electrode conductometric cell when measuring with alternating current are presented. The proposed model is based on the series connection of two impedances, which describe the near-electrode processes and processes in the volume of the test solution. It allows you to separately evaluate the informative and non-informative parameters of equivalent replacement schemes. The results of a theoretical study of the frequency properties of the near-electrode and volume impedances are presented. Based on them, simplifications of the equivalent cell impedance substitution scheme for the frequency-measuring subbands are proposed. The results of the study of the components of the cell impedance are given. A number of parameters have been determined that allow an experimental assessment of the legitimacy of the application of the electric cell model. References 30, figures 5.

Key words: conductometry, cell, electrical model, impedance, electrolytic conductivity.

1. Grilikhes M.S., Filanovskiy B.K. Contact conductometry. Leningrad: Khimiia, 1980. 176 p. (Rus)
2. Lopatin B.A. Theoretical bases of electrochemical methods of analysis. Moskva: Vyshcha shkola, 1975. 295 p. (Rus)
3. Grafov B.M., Ukshe Ye.A. Electrochemical AC circuits. Moskva: Nauka, 1973. 128 p. (Rus)

4. Andreyev V.S. Conductometric methods and devices in biology and medicine. Moskva: Meditsina, 1973. 335 p. (Rus)
5. Bard Allen J., Faulkner Larry R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. Wiley, 2000. 864 p.
6. Bottauscio O., Capra P., Durbiano F., Manzin A. Modeling of Cells for Electrolytic Conductivity Measurements. *IEEE Transactions on magnetics*. 2006. Vol. 42. No 4. Pp. 1423–1426.
7. Thirstrup C., Snedden A., Deleebeeck L. Addressing the challenges of traceable electrolytic conductivity measurements in water. *Measurement Science and Technology*. 2017. Vol. 28. No 12. 9 p.
8. Dzyadevich S.V., Soldatkin O.P. Scientific, that technology_ arranges the ambush of communication of miniature electric electric biosensors. Kyiv: Naukova dumka, 2006. 255 p. (Ukr)
9. Kneller V.Yu., Borovskikh L.P. Determination of parameters of multi-element two-terminal networks. Moskva: Energoatomizdat, 1986. 144 p. (Rus)
10. Seitz S., Manzin A., Jensen H.D., Jakobsen P.T., Spitzer P. Traceability of electrolytic conductivity measurements to the International System of Units in the sub mSm^{-1} region and review of models of electrolytic conductivity cells. *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55. No 22. Pp. 6323-6331.
11. Manzin A., Bottauscio O., Ansalone D.P. Application of the thin-shell formulation to the numerical modeling of Stern layer in biomolecular electrostatics. *Journal of Computational Chemistry*. 2011. Vol. 32. No 14. Pp. 3105–3113.
12. Barbero G., Becchi M., Freire F.C.M. Contribution of the electrode-electrolyte interface to the impedance of an electrolytic cell. *Journal of Applied Physics*. 2008. No 104. Pp. 114111 - 114111-7.
13. Hubálek J. Iterative Precise Conductivity Measurement with IDEs. *Sensors*. 2015. Vol. 15. No 5. Pp. 12080-12091.
14. Brug G.J., van den Eeden A.L.G., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1984. Vol. 176. No 1-2. Pp. 275-295.
15. Seitz S., Spitzer P., Jensen H.D., Orrù E., Durbiano F. Electrolytic conductivity as a quality indicator for bio-ethanol. *Acta Imeko*. 2014. Vol. 3. No 3. Pp. 38–42.
16. Rodríguez-López A., Reyes-Del Valle A., Juárez-García J.M., Monroy-Mendoza M., Ávila-Salas M.J., Ortiz-Aparicio J.L., Antaño-López R. Electrochemical characterization of a primary electrolytic conductivity cell at CENAM. *Accreditation and Quality Assurance*. 2013. Vol. 18. No 5. Pp. 383–389.
17. Robinson C., Stoks S. Electrolyte solutions. Moskva: Izdatelstvo inostranoi literatury, 1959. 647 p. (Rus)
18. Czichos H., Saito T., Smith L. Springer Handbook of Metrology & Testing. London: Springer, 2011. 1500 p.
19. Máriássy M., Pratt K.W., Spitzer P. Major applications of electrochemical techniques at national metrology institutes. *Metrologia*. 2009. No 46. Pp. 199–213.
20. Pervukhin B.S., Krivobokov D.Ye., Suvorova N.V. Determination of parameters of contact conductometric cells. *Polzunovskii almanakh*. 2014. No 1. Pp. 63–65. (Rus)
21. Langereis G.R. An integrated sensor system for monitoring washing processes. Enschede: Universiteit Twente, 1999. 239 p.
22. Xiaoping S., Spitzer P., Sudmeier U. Novel method for bulk resistance evaluation in conductivity measurement for high-purity water. *Accreditation and Quality Assurance*. 2007. Vol. 12. No 7. Pp. 351–355.
23. Wang J. Analytical electrochemistry. New York: Wiley-VCH, 2001. 222 p.
24. Sheludko A.D. Colloid chemistry. Moskva: Mir, 1984. 320 p. (Rus)
25. Brinkmann F., Ebbe Dam N., Deák E., Durbiano F., Ferrara E., Fükö J., Jensen H.D., Máriássy M., Shreiner R.H., Spitzer P., Sudmeier U., Surdu M., Vyskočil L. General paper: Primary methods for the measurement of electrolytic conductivity. *Accred Qual Assur*. 2003. No 8. Pp. 346 – 353.
26. Moroń Z., Pomiary przewodności elektrycznej cieczy przy małych częstotliwościach. Politechnika Wroclawska, 2003. 163 p.
27. Mikhal A.A., Glukhenkiy A.I., Warsza Z.L. Factors of AC Field Inhomogeneity in Impedance Measurement of Cylindrical Conductors. Recent Advances in Systems, Control and Information Technology, Advances in Intelligent Systems and Computing 543. Springer, 2017. Pp. 535-545.
28. Glukhenkiy A.I., Mikhal A.A. Estimated estimate of the impedance components of a cylindrical conductor when measured on an alternating current. *Tekhnichna Elektrodynamika*. 2010. No 1. Pp. 15–22. (Rus)
29. Iossel' Yu.Ya., Kochanov E.S., Strunskiy M.G. Calculation of electrical capacitance. Leningrad: Energoizdat, 1981. 288 p. (Rus)
30. Mikhal A.A., Meleshchuk D.V., Grebenkov I.N. Experimental studies of the impedance of the Pt/H₂O and Pt/Cl conductance interface at frequencies of 10 kHz – 1 MHz. *Tekhnichna Elektrodynamika*. 2016. No 6. Pp. 76–82. (Rus) DOI: <https://doi.org/10.15407/techned2016.06.076>

Надійшла 16.05.2019
Остаточний варіант 14.11.2019