

**ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА
ПО РЕЗОНАНСНОЙ ЧАСТОТЕ КОЛЕБАНИЙ
ГИДРАТИРОВАННЫХ ИОНОВ**

В.В. Ярмоленко, А.Б. Килимник, Е.С. Слобина

*Кафедра «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ»;
chemistry@nnn.tstu.ru*

Ключевые слова и фразы: импеданс; информационно-измерительная система; кондуктометрическая ячейка; концентрация; резонансная частота; хлорид калия; хлорид натрия.

Аннотация: Описана разработанная информационно-измерительная система определения концентрации по резонансной частоте колебаний гидратированных ионов во внешней обкладке двойного электрического слоя на основе значений нормированных свойств растворов электролитов с использованием математической модели последовательной схемы замещения двойного электрического слоя и экспериментальных величин реактивной составляющей импеданса кондуктометрической ячейки при различных частотах переменного напряжения.

Введение

В опубликованных нами работах [1 – 6] была показана связь температуры и концентрации растворов хлоридов натрия и калия с величинами реактивных составляющих импеданса и резонансных частот взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов электролитов в двойном электрическом слое. Приведенные в этих работах сведения были положены нами в основу информационно-измерительной системы определения концентрации растворов электролитов мостовым методом на переменном токе по резонансной частоте взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов в двойном электрическом слое в отсутствие стадии разряда – ионизации. Аналогичных работ в отечественной и зарубежной научной литературе мы не обнаружили.

Данная статья посвящена результатам разработки информационно-измерительной системы определения концентрации растворов электролитов по экспериментальным значениям резонансной частоты колебаний гидратированных ионов во внешней обкладке двойного электрического слоя и рассчитанным с использованием величин нормированных свойств растворов электролитов [7, 8] и математической модели, описанной в работе [5].

**Алгоритм определения концентрации раствора электролита
по резонансной частоте**

Согласно представлениям, изложенным в монографии [5], резонансная частота колебаний гидратированных ионов во внешней обкладке двойного электрического слоя является функцией температуры T , концентрации m и физико-

химических свойств раствора электролита: динамической вязкости η , плотности раствора ρ , масс гидратированных анионов M_a и катионов M_k , их обобщенных потенциалов V_a и V_k , среднего коэффициента активности γ_{\pm} , предельной эквивалентной подвижности катиона $\lambda_{\sim,+}$ и аниона $\lambda_{\sim,-}$:

$$f_{r,\pm} = f(T, m, \rho, M_k, M_a, V_a, V_k, \lambda_{\sim,+}, \lambda_{\sim,-}). \quad (1)$$

Следовательно, информационно-измерительная система определения концентрации растворов электролитов по резонансным частотам колебаний гидратированных ионов может быть реализована на базе комплекса уравнений зависимости резонансной частоты и нормированных значений физико-химических свойств растворов электролитов от концентрации и температуры. Кроме того, информационно-измерительная система должна позволять сравнение значений измеренной резонансной частоты с базовыми (полученными расчетом по математической модели) данными и находить соответствующую ей концентрацию раствора электролита.

Разработанный нами алгоритм определения концентрации по резонансной частоте на основе математической модели и методов определения значений резонансной частоты [5] представлен на рис. 1.

Определение концентрации раствора электролита осуществляется в следующем порядке (см. рис 1).

Шаг 1. Создают банк резонансных частот по нормированным значениям физико-химических свойств растворов электролитов для различных концентраций и температур [7, 8]. Для этого математическая модель используется в виде [5]

$$f_{r,\pm} = (\eta/\rho)^{-1} [(F^2 \gamma_{\pm} m \lambda_{\sim,+}) / (\pi M_a M_k \lambda_{\sim,-})]^{1/2}. \quad (2)$$

Массы гидратированных ионов рассчитывают по формуле

$$M_i = A_i + M_{H_2O} [V_i / (M_{H_2O} \gamma_{\pm} m \Sigma V_i)]^{1/2}. \quad (3)$$

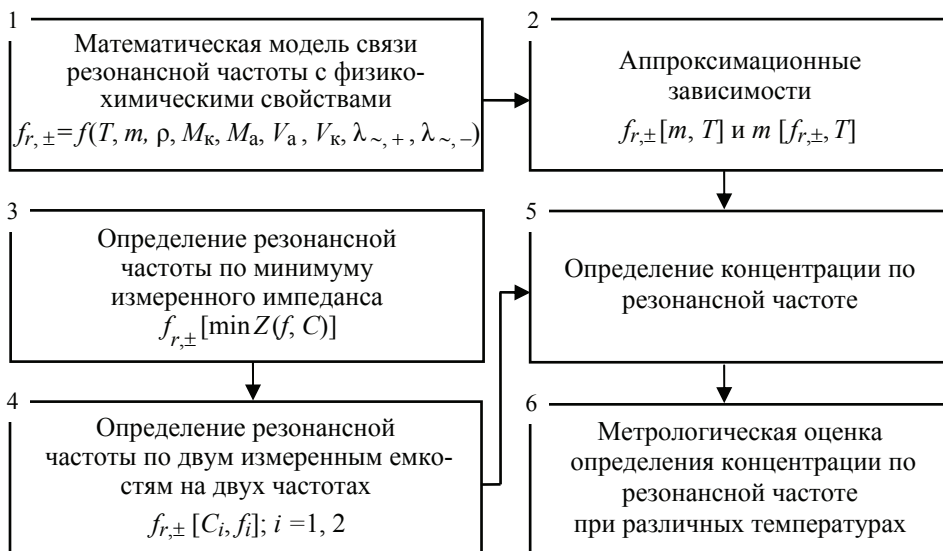


Рис. 1. Алгоритм определения концентрации по резонансной частоте

Шаг 2. Создание банка уравнений аппроксимационных зависимостей резонансных частот от концентрации при различных температурах и концентрации растворов от резонансной частоты при различных температурах.

Шаг 3. Определение резонансной частоты по минимуму значения импеданса. Измерение импеданса проводят с использованием моста переменного тока, имеющего в измерительном плече последовательно соединенные меры активных сопротивлений и емкостей. Полученные значения используют для определения резонансной частоты взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов по минимуму зависимости $Z(f, C)$. Так как минимум этой зависимости размыт, резонансную частоту определяют приблизительно. Затем выбирают две частоты вблизи минимума и переходят к следующему шагу алгоритма.

Шаг 4. Для нахождения резонансной частоты с допустимой погрешностью измеряют по шесть значений емкости на двух выбранных по шагу 3 частотах с помощью моста переменного тока при заданной температуре и рассчитывают среднее значение емкости на каждой частоте. Затем рассчитывают резонансную частоту по формуле

$$f_{r, \pm} = \sqrt{\frac{C_2 f_2^2 - C_1 f_1^2}{C_1 - C_2}}. \quad (4)$$

Шаг 5. Рассчитывают концентрацию по резонансной частоте с применением метода кусочно-линейной интерполяции. Сравнив полученную величину резонансной частоты с эталонными значениями из банка уравнений аппроксимационных зависимостей резонансных частот от концентрации и концентрации растворов от резонансной частоты при различных температурах, находят интервал между двумя значениями резонансной частоты и вычисляют концентрацию раствора по формуле

$$m = m_{i-1} + \frac{m_i - m_{i-1}}{f_i - f_{i-1}}(f - f_{i-1}). \quad (5)$$

Шаг 6. Метрологическая оценка определения концентрации по резонансной частоте при различных температурах осуществляется общепринятыми методами.

Методическая погрешность расчета по уравнению (2) с использованием нормированных значений резонансной частоты колебаний гидратированных ионов вычисляется по формуле

$$\sigma = \sqrt{k \left(\varepsilon_{\eta}^2 + \varepsilon_{\rho}^2 + \varepsilon_{\gamma_{\pm}}^2 + \varepsilon_m^2 + \varepsilon_{\lambda_{\infty,+}}^2 + \varepsilon_{M_a}^2 + \varepsilon_{M_k}^2 + \varepsilon_{\lambda_{\infty,-}}^2 \right)}. \quad (6)$$

Значение методической погрешности равно $\sigma = 1,5 \%$.

Относительная погрешность определения резонансной частоты взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов по экспериментальным данным равна $\varepsilon_f = 0,8 \%$.

Выражение для оценки погрешности при кусочно-линейной интерполяции имеет вид:

$$\varepsilon_m \leq M_2 h^2 / 2, \\ h = \max h_i, \quad M_2 = \max h_i, \quad \max_{x \in [a, b]} |f''(f_{r, \pm})|,$$

где h_i – шаги функции.

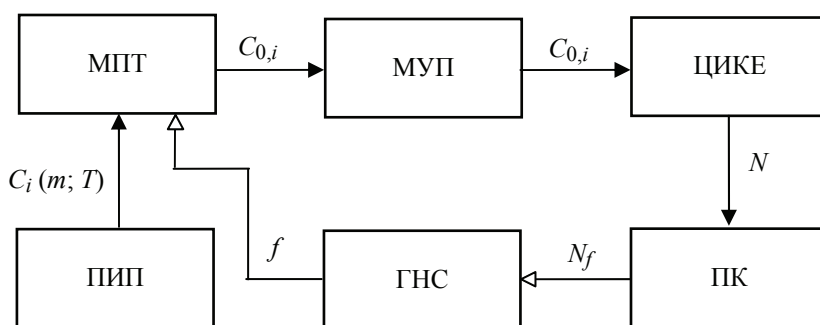


Рис. 2. Схема информационно-измерительной системы

Погрешность при кусочно-линейной интерполяции составляет $\varepsilon_m = 0,625 \cdot 10^{-6} \%$. Общая погрешность составляет 2,3 %.

Для реализации приведенного алгоритма была разработана информационно-измерительная система (рис. 2). Информационно-измерительная система состоит из генератора низкочастотных сигналов (ГНС) со встроенным частотомером, термостатированной кондуктометрической ячейки (ПИП), измерительного устройства – моста переменного тока (МПТ), мультиплексора (МУП), цифрового измерителя калиброванной емкости (ЦИКЕ) моста переменного тока при его балансе и персонального компьютера (ПК).

ПИП с исследуемым раствором электролита подключают к МПТ. Подают требуемую частоту от генератора низкочастотных сигналов. Балансируют МПТ, изменяя значения активного и реактивного сопротивлений измерительного плеча. С помощью МУП переключают емкостную часть сбалансированного измерительного плеча МПТ на ЦИКЕ. Цифровой сигнал с ЦИКЕ поступает в ПК и обрабатывается с помощью разработанного нами программного обеспечения. На экран монитора выводится значение концентрации раствора.

Программное обеспечение наполнения базы данных информационно-измерительной системы определения концентрации раствора электролита по резонансной частоте

Программа наполнения базы данных резонансных частот реализована с помощью математической модели (2). Входящие в нее параметры рассчитывают с использованием аппроксимационных уравнений, полученных с применением нормированных данных $\lambda_{\sim,+}$, $\lambda_{\sim,-}$, γ_{\pm} , η и ρ при различных концентрациях (0,1...4 м) и температурах (25...40 °С) растворов хлоридов калия и натрия.

С помощью этой программы рассчитаны массы гидратированных ионов и получен набор нормированных резонансных частот взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов в интервале концентраций 0,1...4 м с шагом 0,1 м.

Результаты обрабатываются программой для определения концентрации по резонансной частоте взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов растворов хлоридов калия и натрия при заданной температуре. Программы выполнены в среде программирования Visual C++.

Полученные уравнения были использованы для создания базы данных резонансных частот. Структура программы приведена на рис. 3.

Программа состоит из блоков ввода-вывода 1, 9, вычисления 3–5, 7 и условий 2, 6, 8. С помощью блока ввода 1 задается температура и выбирается

исследуемый раствор. Блок решений 2 определяет правильность ввода параметров. Блок 3 выбирает нормированные данные для введенного вещества раствора. Блок 4 задает минимальное значение концентрации, блок 5 производит вычисления резонансных частот по основному уравнению (2). Блок 6 показывает предел концентрации, до которой должны проводиться вычисления резонансной частоты. Блок 7 производит расчет следующей температуры, при которой будет рассчитана резонансная частота, а блок 8 определяет конечное значение температуры расчета. Блок 9 выводит результаты расчетов резонансных частот и масс гидратированных катионов и анионов при заданных температурах, в интервале концентраций $0,1 \dots 4 m$.

С помощью программы для создания базы данных резонансных частот рассчитывают резонансную частоту взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов водных растворов KCl и NaCl с концентрациями $0,1 \dots 4 m$ в интервале температур $25 \dots 40$ °C с шагом 1 °C.

Для этого необходимо выбрать в меню «Вычислить», и в выпавшем окне выбрать «Резонансная частота – температура».

Затем в окне ввода выбрать требуемое вещество (KCl, NaCl), ввести в графу «Нижняя температура» необходимое значение, например 25.

В графе «Верхняя температура» задать необходимое значение, например 40, и в графе «Шаг температуры» ввести значение, например 5. Затем нажимают кнопку «Вычислить».

На экране появляются рассчитанные значения.

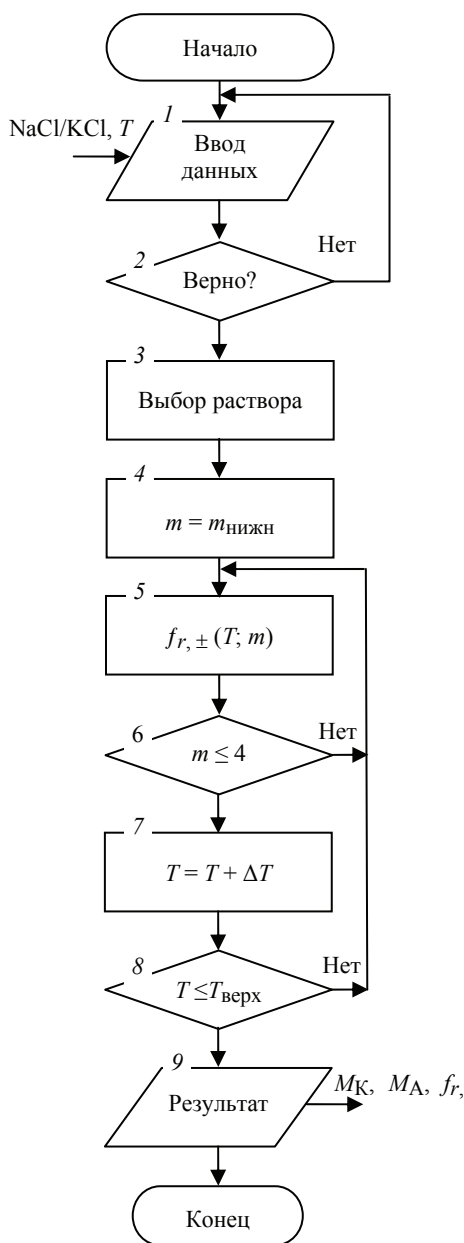


Рис. 3. Структура программы для создания базы данных резонансных частот

Программное обеспечение информационно-измерительной системы измерения концентрации раствора электролита по резонансной частоте

На основе базы данных резонансных частот (см. рис. 3), в среде Visual C++ построена программа для определения концентрации в интервале $0,1 \dots 4 m$ с шагом $0,01 m$ и интервале температур $25 \dots 40$ °C с шагом 1 °C.

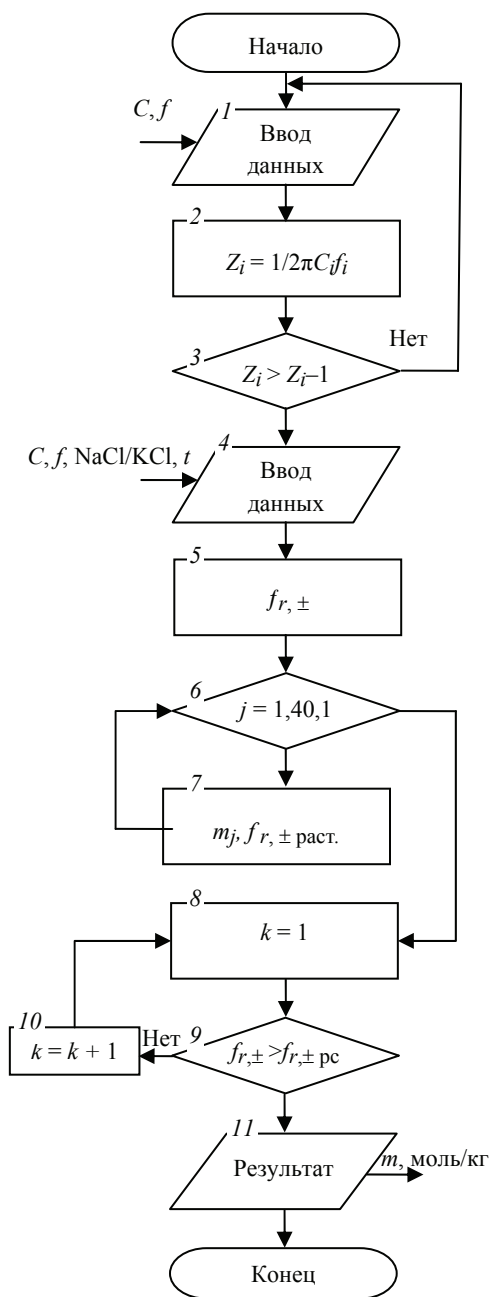


Рис. 4. Структура программы ИИС для измерения концентрации раствора электролита

Для проверки получаемых с помощью информационно-измерительной системы концентрации растворов были измерены резонансные частоты и рассчитаны концентрации для эталонного 1%-го раствора хлорида калия при температурах 298 и 313 К. Концентрации растворов, определенные с помощью ИИС, достаточно хорошо совпадают со значениями концентрации эталонного раствора хлорида калия (погрешность измерения составляет $\pm 1,5\%$).

Программа (рис. 4) состоит из блоков ввода-вывода 1, 4, 11, вычислений 2, 5, 7, 8, и условий 3, 6, 9. С помощью блока ввода 1 вводятся экспериментальные значения частоты и емкости. Блоки 2, 3 позволяют определить минимальное значение Z и примерную резонансную частоту. Блок 5 рассчитывает средние значения экспериментальных данных емкости и на основании этих данных определяет резонансную частоту колебаний. С помощью блока 4 вводится температура раствора электролита, и блоками 6–10 производится определение концентрации раствора электролита. Блок 11 выводит полученный результат на монитор.

Проба раствора заливается в кондуктометрическую ячейку. С помощью измерительного плеча моста переменного тока балансируются активная и реактивная составляющие импеданса на заданных частотах.

Сначала на основе экспериментальных значений емкости C при заданных частотах f определяется примерное значение резонансной частоты по минимуму величины импеданса Z (рис. 5). Затем шестикратно измеряются значения емкостей при двух разных частотах (до и после ориентировочного значения резонансной частоты). Затем в окне «Аналитический расчет» (рис. 6) выбирается название соли, температура и рассчитанная резонансная частота. По этим данным определяется концентрация раствора по резонансной частоте взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов в интервале температур от 25...40 °С.

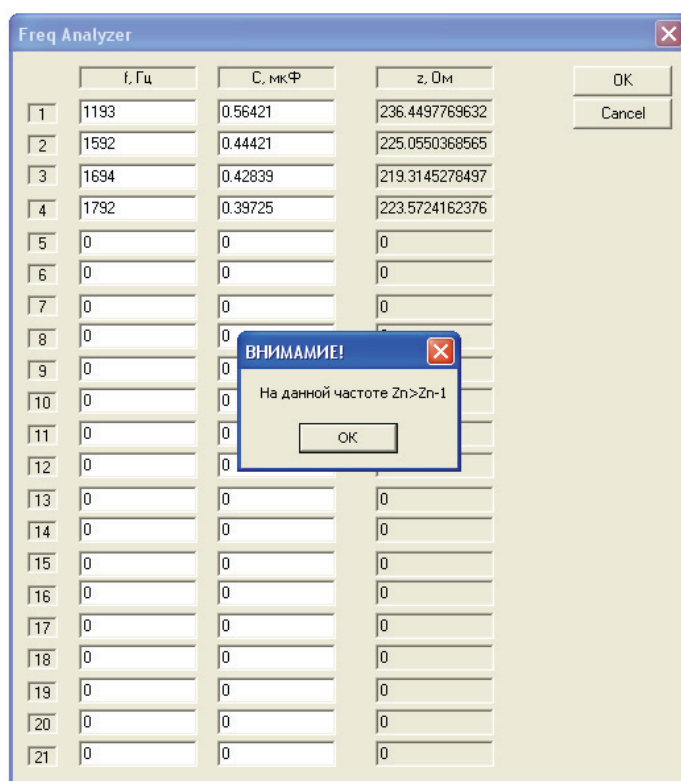


Рис. 5. Вид окна при определении минимального значения импеданса (Z , Ом) по экспериментальным данным

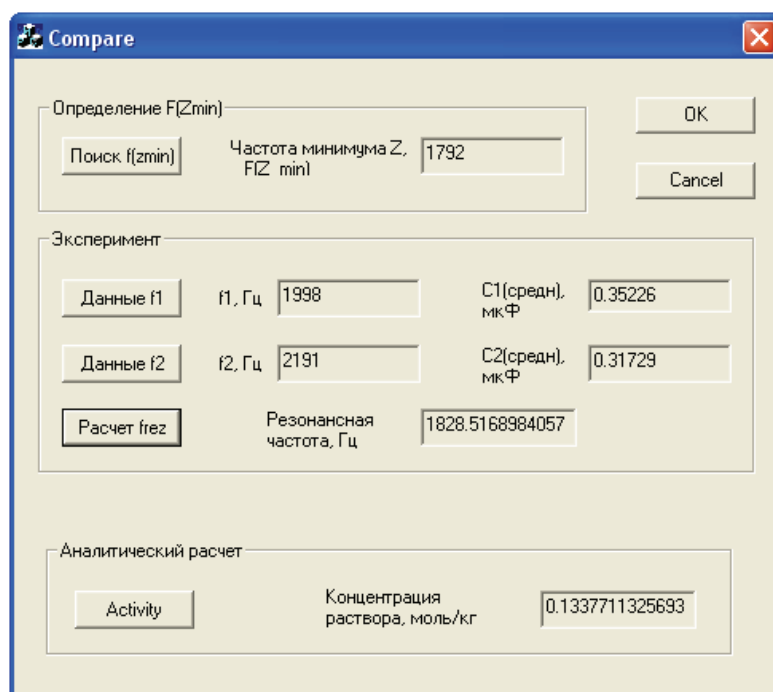


Рис. 6. Общий вид окна программы с полученным значением концентрации

Заключение

Таким образом, разработанная нами ИИС позволяет на базе нормированных значений свойств растворов электролитов и экспериментальных значений реактивной составляющей импеданса на двух частотах вблизи минимума значения Z определять концентрации растворов электролитов с погрешностью до 2,3 %.

Работа проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК № П-1146).

Список литературы

1. Килимник, А. Б. Кондуктометрическая ячейка для определения реактивных составляющих импеданса / А. Б. Килимник, В. В. Ярмоленко // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2007. – Т. 13, № 1А. – С. 51–56.
2. Килимник, А. Б. Влияние площади поверхности электродов на точность определения реактивных составляющих импеданса / А. Б. Килимник, В. В. Ярмоленко // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2007. – Т. 13, № 2А. – С. 467–473.
3. Ярмоленко, В. В. Влияние температуры на реактивные составляющие импеданса кондуктометрической ячейки / В. В. Ярмоленко // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2007. – Т. 13, № 4А. – С. 908–912.
4. Килимник, А. Б. Влияние концентрации хлорида калия на реактивные составляющие импеданса кондуктометрической ячейки / А. Б. Килимник, В. В. Ярмоленко // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2008. – Т. 14, № 1. – С. 111–117.
5. Килимник А. Б. Методы определения и расчета реактивных составляющих импеданса и средних резонансных частот колебаний гидратированных ионов : монография / А. Б. Килимник, В. В. Ярмоленко. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – 116 с.
6. Килимник, А.Б. Колебательные процессы в двойном электрическом слое при наложении переменного тока / А.Б. Килимник // Вестн. Тамб. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. – 2006. – Т. 11, вып. 4. – С. 586–587.
7. Справочник химика. В 6 т. Т. 3. / под ред. Никольского. – Л. : Химия, 1964. – 1008 с.
8. Свойства электролитов : справочник / под ред. д-ра хим. наук И.Н. Максимовой. – М. : Металлургия, 1987. – 128 с.

Data-Measuring System for Determining the Concentration of Electrolyte Solutions under Resonance Frequency of Hydrated Ions

V.V. Yarmolenko, A.B. Kilimnik, E.S. Slobina

*Department “Chemistry”, TSTU;
chemistry@nnn.tstu.ru*

Key words and phrases: data-measuring system; concentration; conductivity cell; impedance; potassium chloride; resonant frequency; sodium chloride.

Abstract: The paper presents the developed data-measuring system for determining the concentration by resonant frequency vibrations of hydrated ions in the outer plate of the electric double layer on the basis of the values of the normalized properties of electrolyte solutions using mathematical models for consistent equivalent circuit of a double electric layer and the experimental values of reactive component of the impedance of the conductivity cell under various frequencies of AC voltage.

Informationsmessendes System für die Bestimmung der Konzentration der Lösung des Elektrolytes nach der Resonanzfrequenz der Schwingungen der hydratierten Ionen

Zusammenfassung: Es ist das erarbeitete informationsmessende System der Bestimmung der Konzentration nach der Resonanzfrequenz der Schwingungen der hydratierten Ionen in der Außenbelegung der doppelten elektrischen Schichte auf Grund der Werten der Eigenschaften der Elektrolytenlösungen mit der Benutzung des mathematischen Modells des Schemas der Ersetzung der doppelten elektrischen Schichte und der Experimentellgrößen des reaktiven Komponentes des Impedanses der konduktiven Zelle bei den verschiedenen Frequenzen der Wechselspannung beschrieben.

Système d'information et de mesure pour la définition de la concentration de la solution de l'électrolyte d'après la fréquence de résonance des oscillations des ions d'hydrate

Résumé: Est décrit le système de la définition de la concentration de la solution de l'électrolyte d'après la fréquence de résonance des oscillations des ions d'hydrate dans le revêtement extérieur de la double couche électrique à la base des valeurs des propriétés fixes des solutions des électrolytes avec l'emploi du modèle mathématique du schéma consécutif de la substitution de la double couche électrique et des valeurs expérimentales de la composante réactive de l'impédance de la cellule conductométrique avec de différentes fréquences de la tension alternative.

Авторы: *Ярмоленко Владислав Владимирович* – младший научный сотрудник кафедры «Химия»; *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия»; *Слобина Елена Семеновна* – аспирант кафедры «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Громов Юрий Юрьевич* – доктор технических наук, профессор кафедры «Информационные системы и защита информации», декан факультета «Информационные технологии», ГОУ ВПО «ТГТУ».
