

УДК 537.31,53.082–084

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© А. Н. Алексеев, А. В. Довгопола, К. Н. Ковалёв,
М. М. Лазаренко, С. Ю. Ткачёв¹

Статья поступила 12 мая 2015 г.

Предложена методика определения удельной электропроводности водных растворов электролитов с использованием капиллярной ячейки контактного типа с тремя платиновыми электродами и моста переменного тока с рабочим диапазоном частот 0,1 – 100 кГц (точность измерения сопротивления до 0,01 %). Расчет удельной электропроводности с учетом вклада поляризационного импеданса проводили методом вариации геометрической постоянной (ВГП) ячейки. ВГП-данные сравнивали с результатами, полученными частотным методом. Методику апробировали с использованием эталонных растворов KCl (0,1 и 1 моль/кг). Измерения проводили в температурном интервале 20 – 70 °С. Расхождение с литературными данными составило не более 4 %.

Ключевые слова: удельная электропроводность; растворы электролитов с примесями; метод вариации геометрической постоянной.

Экспериментальные исследования удельной электропроводности (σ) простых водных растворов электролитов (NaCl, KCl и др.) в зависимости от концентрации (c), температуры (T) и частоты (f) внешнего поля позволили создать известные физические модели для описания кинетических явлений в растворах электролитов [1, 2].

Хотя разработанные методы исследования σ в целом остаются неизменными и теперь [3, 4], а зависимости $\sigma(T, c)$, характеризующие некоторые растворы электролитов, для ряда температур и концентраций можно найти по литературным источникам [5, 6], в последнее время появилась необходимость изучения электропроводности сложных водных растворов электролитов, содержащих неионогенные примеси различной природы (например, поверхностно-активные вещества, водорастворимые полимеры и мономеры, наночастицы и др.). Эти примеси даже при достаточно малых концентрациях значительно повышают вязкость исследуемой жидкой системы, а некоторые из них имеют свойство седиментировать. Поэтому существующие экспериментальные методы определения $\sigma(T, c, f)$ требуют тщательного анализа их пригодности для новых сложных жидких систем.

Введение неионогенных компонент в водный раствор может сопровождаться его адсорбцией на электродах, что изменяет структуру и свойства приэлектродной области системы. В результате приэлектродное сопротивление ячейки в ходе измерений не постоянно, что необходимо обязательно учитывать.

В работе [7] представлена двухэлектродная измерительная ячейка с зондовыми платиновыми электро-

дами для исследования электропроводности жидких систем при их вязкости не более 0,1 м²/с и температуре, не превышающей 85 °С. В дальнейшем конструкцию ячейки усовершенствовали, добавив третий электрод (рис. 1).

Два электрода впаяны в боковые стенки ячейки под углом 90° (см. рис. 1). После помещения образца в ячейку сверху вставляют пластиковую пробку, через которую в канал вводят третий электрод. Electroды не перекрывают полностью канал, чтобы не препятствовать помещению образца (диаметр поперечного сечения электродов — 0,6 мм).

Эквивалентная схема капиллярной ячейки представлена на рис. 2 [$R_{об}$ и $R_{приэл}$ — сопротивления исследуемого образца приэлектродных областей (металл — жидкая система) соответственно].

В [7] влияние эффектов на границе зонд — раствор электролита учитывали двумя способами: частотным и методом построения эквивалентной схемы ячейки (который в данном случае можно рассматривать как модификацию частотного метода). При этом удельную электропроводность σ рассчитывали по следующей формуле:

$$R_{12}^* = \frac{l}{\sigma S},$$

где l и S — длина и поперечное сечение канала ячейки между электродами; R_{12}^* — сопротивление ячейки на частотно-независимом участке $R_{12}(\omega)$ (ω — циклическая частота тока). Результат такого расчета плохо согласуется с табличными данными (без дополнительной калибровки с использованием эталонного раствора) [5, 6]. Лучшего согласования можно достичь, применяя метод вариации геометрической постоянной (ВГП).

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, г. Киев, Украина; tkachevserg@ukr.net

Прием уменьшения влияния поляризационных эффектов путем ВГП измерительной ячейки изложен в работах [3, 6]. Его суть состоит в том, что активную составляющую импеданса ячейки измеряют при двух разных положениях подвижного электрода. При этом поляризационный импеданс при обоих измерениях остается постоянным, поскольку электрохимические условия и площадь электродов не меняются [3].

Сопротивления ячейки при первом и втором положениях подвижного электрода составляют соответственно

$$R_1 = \frac{1}{\kappa_1 \sigma} + R_{\text{приэл}}, \quad (1)$$

$$R_2 = \frac{1}{\kappa_2 \sigma} + R_{\text{приэл}}, \quad (2)$$

где σ — удельная электропроводность раствора; κ_1 и κ_2 — константы ячейки в первом и втором случаях ($\kappa = S/l$, где S и l — площадь сечения и длина канала ячейки); $R_{\text{приэл}}$ — вклад поляризационного импеданса.

Из (1) и (2) получаем

$$\sigma = \frac{1}{R_1 - R_2} \left(\frac{1}{\kappa_1} - \frac{1}{\kappa_2} \right). \quad (3)$$

В данной работе метод ВГП использовали для случая ячейки с тремя фиксированными электродами и подключения измерительного прибора (моста) через коммутирующее устройство. Результат измерений — зависимости сопротивлений электродов (R_{12} , R_{23} , R_{13}) от частоты и температуры: $R_{12}(\omega, T)$, $R_{23}(\omega, T)$, $R_{13}(\omega, T)$.

Электропроводность жидких систем измеряли с помощью капиллярной ячейки (см. рис. 1). Активные составляющие сопротивления ячейки — с помощью автоматического моста переменного тока Р5083 (рабочий диапазон частот 0,1 – 100 кГц) по параллельной схеме замещения. Подсоединенную к мосту измерительную ячейку помещали в воздушный термостат, выполнявший термостабилизирующую функцию. К термостату подсоединяли элементы терморегулирующей схемы: нагреватель и термометр сопротивления [7].

Температурные зависимости сопротивления $R(T)$ получали в режиме монотонного повышения температуры со скоростью $dT/dt = 1$ °С/мин. Точность измерения сопротивления $\Delta R/R$ составляла 0,01 %, время одного измерения $\Delta t_R \leq 5$ с (что, собственно, и позволяло проводить измерения при непрерывном повышении температуры). Температурная однородность образца жидкой системы в ячейке обеспечивалась небольшим объемом ее канала ($V \approx 0,3$ мл) и системой терморегуляции. Температурная неоднородность образца удовлетворяла условию: $\Delta T \leq 0,1$ °С.

Температуру ячейки измеряли дифференциальной медь-константановой термопарой, один из спаев которой имел постоянную температуру 0 °С за счет тепло-

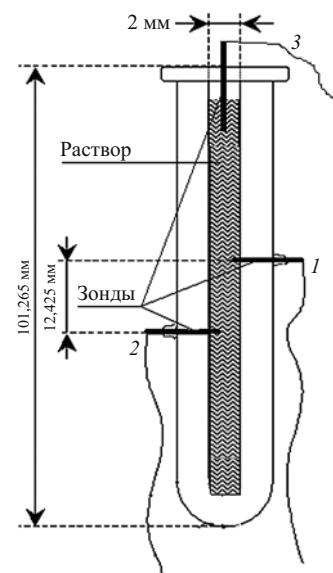


Рис. 1. Схема измерительной трехэлектродной ячейки

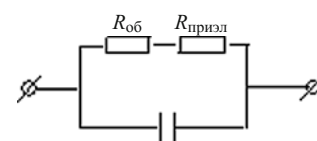


Рис. 2. Эквивалентная схема ячейки

вого контакта со смесью вода – лед. Для усиления разницы потенциалов на термопаре использовали компаратор напряжений Р3003. Погрешность измерения температуры составляла 0,5 °С. Измерения проводили в автоматическом режиме, результаты записывали в файл данных при помощи 10-разрядного АЦП.

Образец помещали в канал измерительной ячейки при помощи шприца с пластиковой насадкой на игле в виде гибкого капилляра. Появляющиеся воздушные пузыри удаляли. Ячейку промывали образцом (помещая и изымая образец из ячейки) до стабилизации измеряемого сопротивления до 3 – 4-й значащей цифры (поскольку при первых помещении образца в капилляр значения сопротивления довольно сильно (до 20 %) отклоняются в сторону сопротивления раствора, находившегося в капилляре ранее). Так, если в ячейке до измерения была дистиллированная вода (стандартное условие содержания ячейки), то получаемые значения сопротивления будут завышены (если, конечно, исследуемая система содержала ионный компонент).

Капиллярная ячейка с зондовыми электродами обладает рядом преимуществ: во-первых, такой тип электродов имеет малую площадь, что уменьшает вклад емкостного сопротивления ячейки; во-вторых, малый диаметр канала способствует лучшей термостабилизации; в-третьих, канал ячейки имеет небольшой объем, что может быть существенно при исследовании образцов с дорогостоящими компонентами.

Калибровку ячейки осуществляли сравнением значений удельной электропроводности (УЭ) по экспериментальным данным и литературным источникам

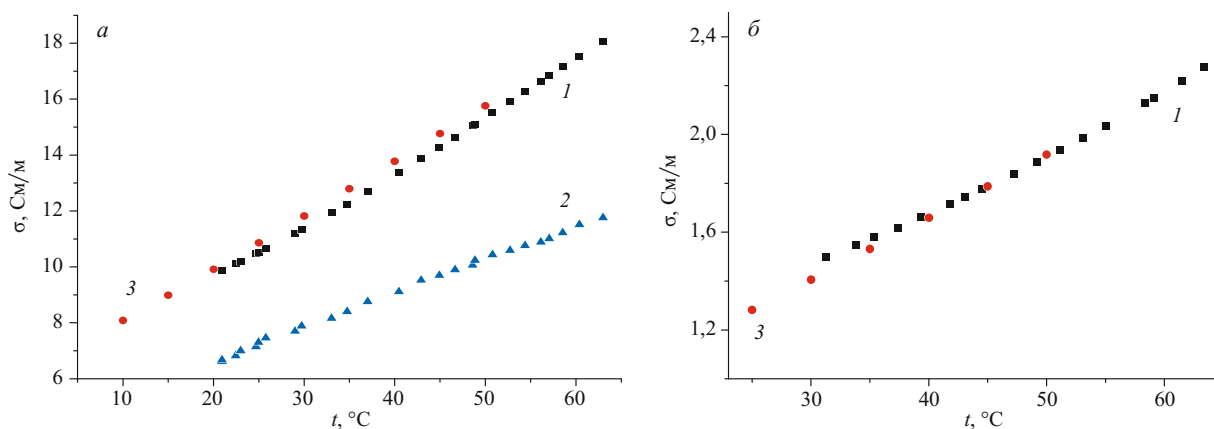


Рис. 3. Температурные зависимости УЭ раствора KCl концентрации 1 (а) и 0,1 (б) моль/кг: 1 и 2 — рассчитанные по методу ВГП ячейки и с использованием частотного метода; 3 — литературные данные [4 – 6]

[5, 8]. В качестве объекта калибровки использовали водные растворы KCl (0,1 и 1 моль/кг) (рис. 3).

Влияние напряженности электрического поля на величину приэлектродного сопротивления оценивали, измеряя сопротивление ячейки при двух различных напряжениях между электродами U_1 и U_2 (для U_1 и U_2 разница между сопротивлениями ячейки не превышала 1 %: $|R_{ij}^{(1)} - R_{ij}^{(2)}| \leq 1\%$).

Расхождение при сравнении абсолютных значений УЭ эталонных растворов KCl, полученных с использованием метода ВГП ячейки, с литературными данными [4, 6] в области перекрытия температурных интервалов для зависимостей 1 и 2 (см. рис. 3) составило не более 4 %.

Частотный метод приводит к занижению УЭ по сравнению с ВГП-методом на 45 – 55 %. Поэтому представление измеряемого сопротивления в виде

$$R_{\text{изм}} = R + R_{\text{пол}}(\omega),$$

где $R_{\text{пол}}(\omega \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ [8], для исследованных растворов неверно и должно быть, по нашему мнению, заменено на

$$R_{\text{изм}} = R + R_{\text{пол}}(\omega) + A,$$

где $R_{\text{изм}}$ — измеренное сопротивление ячейки; R — собственное сопротивление жидкой системы; A и $R_{\text{пол}}$ — вклады краевых областей. Вклад A не зависит от частоты поля ($dA/d\omega = 0$), поэтому не может быть учтен электрохимическим (частотным) методом. В то же время он не связан с электропроводностью в объеме жидкой системы. Процессы, его обуславливающие, локализованы в приэлектродных областях.

Таким образом, предложенная методика определения УЭ жидких систем путем ВГП ячейки с применением мостового метода измерений и контактной ячейки с тремя электродами зондового типа позволяет получать хорошие результаты (расхождение с табличными данными для эталонных растворов KCl не превышает 4 %). В измеряемом сопротивлении ячейки

присутствует вклад граничных областей, не зависящий от частоты поля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дебай П. Избранные труды. — Л.: Наука, 1987. — 559 с.
2. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. Учебник для химико-технол. специальностей вузов. — М.: Высшая школа, 1975. — 560 с.
3. Трохан А. М. Гидроаэрофизические измерения. — М.: Издательство стандартов, 1981. — 336 с.
4. Pratt K. W., Koch W. F., Wu Y. C., Berezansky P. A. Molality-based primary standards of electrolytic conductivity / Pure Appl. Chem. 2001. Vol. 73. N 11. P. 1783 – 1793.
5. McCleskey R. B. J. Electrical Conductivity of Electrolytes Found in Natural Waters from 5 to 90 °C / Chem. Eng. Data. 2011. Vol. 56. P. 317 – 327.
6. Wu Y. C., Koch W. F., Pratt K. W. Proposed New Electrolytic Conductivity Primary Standards for KCl Solutions / J. Res. Natl. Inst. Standards Technol. 1991. Vol. 96. P. 191.
7. Алексеев О. М., Ткачев С. Ю. Дослідження електропровідності водних розчинів електролітів з полімерними домішками / Вісник Київського Національного Університету. 2011. № 13. С. 7 – 9.
8. Лопатин Б. А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. — М.: Высшая школа, 1975. — 295 с.

REFERENCES

1. Debye P. Izbrannyye trudy [Selected Works]. — Leningrad: Nauka, 1987. — 559 p. [Russian translation].
2. Antropov L. I. Teoreticheskaya élektrokhiimiya. Uchebnik dlya khimiko-tekhnol. spetsial'nostei vuzov [Theoretical electrochemistry]. — Moscow: Vysshaya Shkola, 1975. — 560 p. [in Russian].
3. Trokhan A. M. Gidroaérofizicheskie izmereniya [Gidraerophysical measurements]. — Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1981. — 336 p. [in Russian].
4. Pratt K. W., Koch W. F., Wu Y. C., Berezansky P. A. Molality-based primary standards of electrolytic conductivity / Pure Appl. Chem. 2001. Vol. 73. N 11. P. 1783 – 1793.
5. McCleskey R. B. J. Electrical Conductivity of Electrolytes Found in Natural Waters from 5 to 90 °C / Chem. Eng. Data. 2011. Vol. 56. P. 317 – 327.
6. Wu Y. C., Koch W. F., Pratt K. W. Proposed New Electrolytic Conductivity Primary Standards for KCl Solutions / J. Res. Natl. Inst. Standards Technol. 1991. Vol. 96. P. 191.
7. Alekseev A. M., Tkachev S. Yu. Doslidzhennya elektroprovodnosti vodnikh rozchiniv elektrolitiv z polimernimi domishkami [Research of conductivity of aqueous solutions of electrolytes with polymer admixtures] / Visnik Kiyiv. Nats. Univ. 2011. N 13. P. 7 – 9 [in Russian].
8. Lopatin B. A. Teoreticheskie osnovy élektrokhimicheskikh metodov analiza [Theoretical bases of electrochemical methods of analysis]. — Moscow: Vysshaya shkola, 1975. — 295 p. [in Russian].