

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАДИОЧАСТОТНЫХ ОТКЛИКОВ В КАЧЕСТВЕ ИНФОРМАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ СОСТАВ И КОНЦЕНТРАЦИЮ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Марковский Ю.Е.

E-mail: yuriy_markovskyy@hotmail.com

Abstract

Markovskyy Y.E. Possibilities of using of the RF-responses as the informative parameters for the definition of concentration and composition of the water electrolyte solutions. The problem of definition of water electrolyte composition and concentration are discussed. Structure chart of the device, allowing defining of RF-characteristics of the water solutions, is proposed.

Общая постановка проблемы. Большинство проводимых в настоящее время гидрохимических, геологических, санитарных и экологических измерений, выполняемых в науке, промышленности, сельском хозяйстве и экологии, связаны предварительным выполнением трудоемкого химического анализа природных вод и водных вытяжек почв. Поэтому вполне понятно стремление исследователей найти более быстрые и точные методы анализа этих объектов. Существующие на данный момент методики и приборы для определения общей минерализации воды и компонентного состава водных растворов электролитов [1-3] не обладают необходимой оперативностью и информативностью. Поэтому в настоящее время крайне необходима экспресс-методика, использующая портативную аппаратуру, и отвечающая таким требованиям как оперативность определения необходимых параметров, достаточная для практических целей точность определения и высокая воспроизводимость результатов.

Радиочастотные характеристики водных растворов электролитов.

Используемые в настоящее время экспресс-методики базирующиеся, в основном, на измерениях электросопротивления недостаточно информативны, поскольку не позволяют определить наличие конкретных химических веществ в анализируемой пробе. Более того, даже расчет общего солесодержания воды проводится исходя из некоторого заложенного в расчет соотношения групп катионов и анионов в измеряемой пробе. Существует также ряд чисто методических трудностей, присущих измерениям электропроводности на постоянном или переменном токе. На наш взгляд подобные методики полностью исчерпали свои возможности, и ожидать появления новых идей, позволяющих увеличить их информативность, не следует.

Большой интерес представляют методы, использующие измерения на СВЧ порядка десятков гигагерц. Однако современный уровень развития электроники не позволяет создать портативную аппаратуру, включающую такие генераторы.

В то же время практически не существует исследований, рассматривающих поведение водных растворов электролитов на радиочастотах (порядка сотен и тысяч килогерц). Хотя технически возможно создать портативную аппаратуру с генераторами таких частот. Скорее всего, это связано с большой сложностью интерпретации полученных результатов. Однако для практических целей не столь уж важен физический смысл получаемых величин. Важно только, чтобы измеряемый отклик возможно было приписать конкретному химическому веществу (катиону, аниону или даже соли) и чтобы результаты были воспроизводимы.

Одним из вариантов такого подхода может быть прибор, определяющий частотные и температурные зависимости и позволяющий рассчитать диэлектрическую проницаемость образца раствора на частотах от 1 до 650 кгц. Структурная схема измерителя приведена ниже на рис. 1.

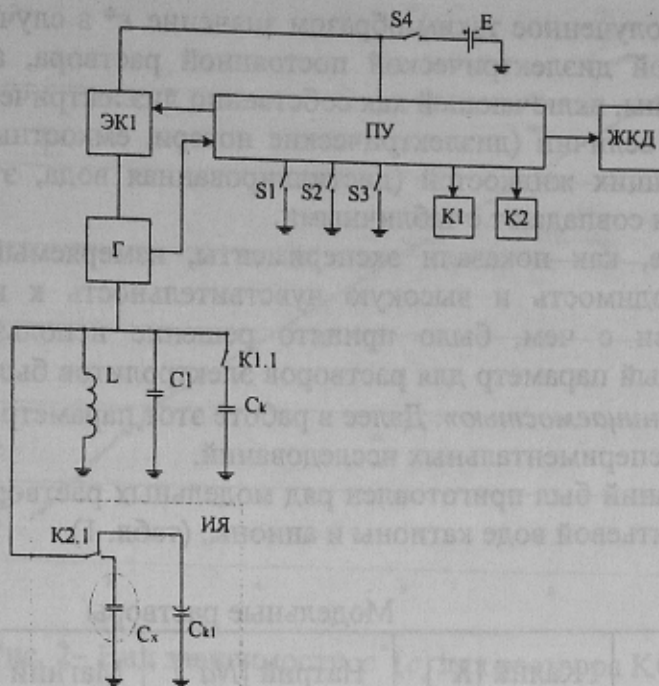


Рис. 1 – Структурная схема измерителя (ЭК1 – электронный ключ; ПУ – процессорное устройство; ЖКД – жидкокристаллический дисплей; Г – генератор ВЧ; S1...S3 – кнопки выбора режима работы ПУ; K1, K2 – электромагнитные герконовые реле; L – катушка индуктивности контура генератора ВЧ; C1 – частото задающий конденсатор контура; Ck – калибровочный конденсатор контура; Cx – емкостной датчик, заполняемый исследуемой средой; Ck1 – триммер компенсации статической компоненты Cx; ИЯ – измерительная ячейка; S4 – выключатель питания; E – батарея питания; K1.1 – контакт реле K1, подключающий калибровочный конденсатор; K2.1 – контактная группа реле K2, подключающая емкостной датчик).

Прибор позволяет измерить основную частоту (f_1) контура LC1

$$f_1 = \frac{1}{2\pi\sqrt{L(C1 + C_{k1})}};$$

вспомогательную частоту (f_2) контура $L(C1 + C_k)$

$$f_2 = \frac{1}{2\pi\sqrt{L(C1 + C_k + C_{k1})}};$$

частоту резонанса контура (f_3), состоящего из L, C1, Cx,

$$f_3 = \frac{1}{2\pi\sqrt{L(C1 + C_x)}};$$

и рассчитать диэлектрическую проницаемость (ϵ^*) среды по формуле:

$$\epsilon^* = b \frac{(f_1 / f_3)^2 - 1}{(f_1 / f_2)^2 - 1} \cdot [C_k],$$

где b – константа, определяемая геометрией датчика, Ck – числовое значение емкости калибровочного конденсатора (программой предусмотрена возможность оперативного изменения константы Ck при калибровке прибора по известным диэлектрическим жидкостям).

Безусловно, полученное таким образом значение ϵ^* в случае растворов электролитов не является истинной диэлектрической постоянной раствора, а имеет смысл некоторой эффективной величины, включающей как собственно диэлектрическую проницаемость, так и ряд сопутствующих величин (диэлектрические потери, емкостные эффекты и т.д.). Хотя в случае слабопроводящих жидкостей (дистиллированная вода, этиловый спирт, глицерин) полученные значения совпадают с табличными.

Тем не менее, как показали эксперименты, измеряемый параметр имеет весьма высокую воспроизводимость и высокую чувствительность к изменениям концентрации электролита. В связи с чем, было принято решение использовать его в дальнейших исследованиях. Данный параметр для растворов электролитов был назван нами «*кажущейся диэлектрической проницаемостью*». Далее в работе этот параметр обозначается как ϵ^* .

Результаты экспериментальных исследований.

Для исследований был приготовлен ряд модельных растворов, содержащих основные присутствующие в питьевой воде катионы и анионы. (табл. 1)

Таблица 1

Модельные растворы

| Катион Анион | Калий [K^+] | Натрий [Na^+] | Магний [Mg^{2+}] | Кальций [Ca^{2+}] |
|-------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------|-----------------------|
| Хлорид Cl^- | KCl | NaCl | MgCl ₂ | CaCl ₂ |
| Бикарбонат HCO_3^- | KHCO ₃ | — | Mg(HCO) ₃ | Ca(HCO) ₃ |
| Карбонат CO_3^{2-} | K ₂ CO ₃ | Na ₂ CO ₃ | — | — |
| Сульфат SO_4^{2-} | K ₂ SO ₄ | Na ₂ SO ₄ | MgSO ₄ | CaSO ₄ |
| Нитрат NO_3^- | NaNO ₃ | — | — | — |

Методика проведения экспериментов при определении зависимостей кажущейся диэлектрической проницаемости от концентрации для отдельных растворов электролитов заключалась в следующем:

- для каждого конкретного электролита готовился стандартный раствор с концентрацией электролита 10 мг-экв/л;

- далее к 99 мл дистиллированной воды добавляли 1 мл стандартного раствора (1-я точка с реальной концентрацией $c_1 = 0,1$ мг-экв/л). Полученный таким образом раствор тщательно перемешивали и проводили три последовательных измерения соответствующих параметров при контроле температуры;

- после измерений к 99 мл этого раствора снова добавляли 1 мл стандартного раствора. Описанную процедуру повторяли и таким образом получали остальные точки на соответствующих концентрационных зависимостях.

- Расчет реальных концентраций, полученных при использовании данной методики растворов, проводили по формуле:

$$c_{i+1} = c_i - 0,01 \cdot c_i + c_1, \quad i = 1..n.$$

- В точке соответствующей концентрации раствора примерно 1 мг-экв/мл проводили корректировку раствора, поскольку половину данного раствора оставляли для проведения температурных измерений. После окончания измерений весь цикл повторяли. Для построения соответствующих зависимостей кажущейся диэлектрической проницаемости от концентрации раствора использовали среднее арифметическое значение из шести измерений (два параллельных опыта по три измерения).

Вид зависимости $\epsilon^*(c)$ для раствора KCl приведен на рис. 2.

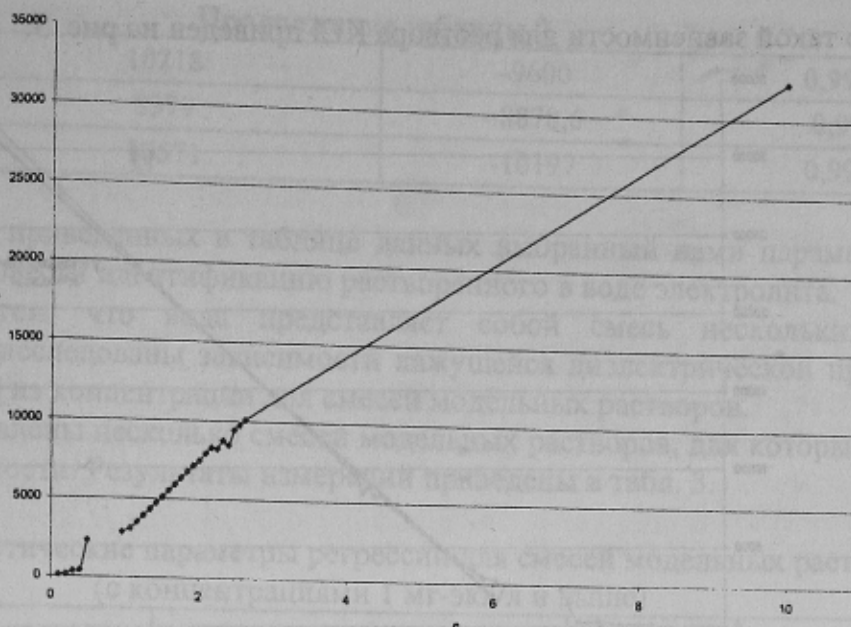


Рис. 2– Вид залежності $\varepsilon^*(c)$ для розчину KCl

Аналізуючи вид отриманої залежності, можна зробити наступні висновки:

– На використовуваних нами частотах спостерігається сильний ріст кажущоїся діелектричної проникності.

– Другою характерною особливістю, як це добре видно з наведеного рисунка, є існування двох областей з суттєво різним ходом залежностей вимірюваного параметра від концентрації – область малих концентрацій (0,1-0,7 мг-екв/л), і друга область, яка починається з концентрацій порядку 1 мг-екв/л, – між якими існує розрив, т.е. область, в якій вимірювання кажущоїся діелектричної проникності не представляється можливим.

Аналогічна картина спостерігалася для всіх приготованих розчинів.

Причиною розрива, спостережуваного на графіку може бути як попадання відношення $[(f_1/f_2)^2 - 1]$ в формулу (1) в область недопустимих значень, так і проявлення на цих частотах ефекта аномальної провідності [4], який при постійному тоці спостерігається у водних розчинах електролітів при дуже високих концентраціях.

Визначення справжнього виду залежності діелектричної проникності від концентрацій розчиненої солі на частотах порядку сотень кілогерц викликає суттєві труднощі. Діло в тому, що, незважаючи на те, що кількісна оцінка впливу різних іонів на діелектричну проникність має найбільше значення для розуміння природи взаємодій в розчинах електролітів, до цього часу практично не існує робіт, присвячених цьому питанню. Теоретичні аспекти даної проблеми також далекі від розв'язання. Не існує навіть єдиного висновку про те, чи зростає або зменшується діелектрична проникність розчину з ростом концентрації електроліту. Експериментальних же даних про діелектричні властивості рідин на радіочастотах взагалі немає.

В нашому випадку визначити справжній вид такої залежності ще складніше, оскільки, як ми вже вказували раніше (див. раніше), вимірюваний нами параметр не є власне діелектричною проникністю, хоча, безсумнівно, зв'язаний з нею.

Безсумнівною є також зв'язок вимірюваного параметра з електропровідністю та іонною силою розчину електроліту. Оскільки всі відомі рівняння електропровідності, як теоретичні (закон Онзагера і т.д.) [5], так і емпіричні оперують з корнем квадратним з концентрації, то логічно використовувати як незалежний аргумент квадратний корінь з концентрації.

Пример такой зависимости для раствора KCl приведен на рис. 3.

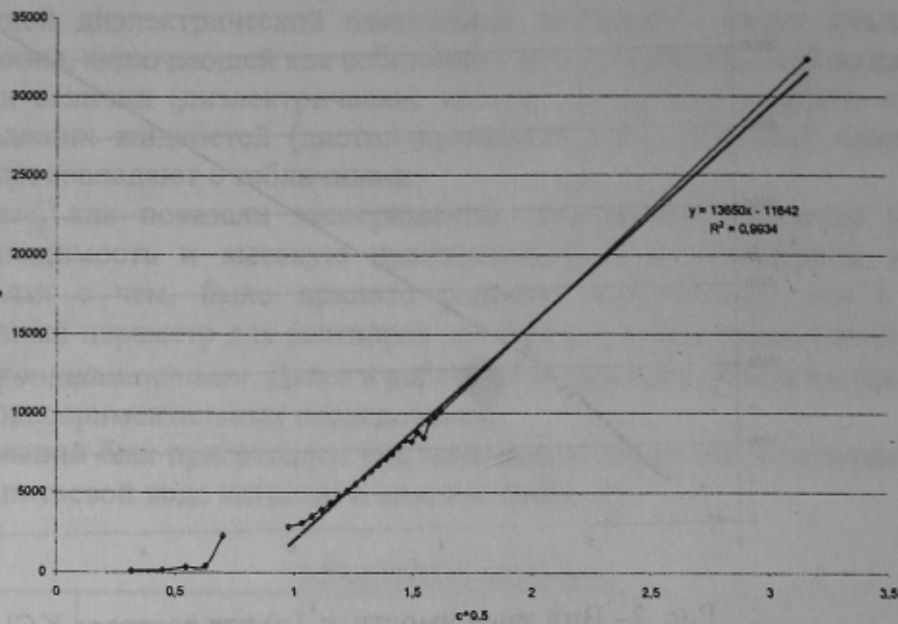


Рис. 3 – Вид зависимости для $\varepsilon^*(\sqrt{c})$ раствора KCl и аппроксимация ее второго участка прямой

Анализ полученных зависимостей показал, что:

- Для всех электролитов существуют две области зависимости $\varepsilon^*(\sqrt{c})$: первая область (низкие концентрации) – концентрации от 0 мг-экв/л до 0,6-0,8 мг-экв/л, вторая область – от концентраций порядка 1 мг-экв/л и выше;
- В области концентраций от 0 мг-экв/л до 0,6-0,7 мг-экв/л зависимость $\varepsilon^*(\sqrt{c})$ носит ярко выраженный нелинейный характер.
- В области концентраций от 0,6-0,7 мг-экв/л до 1 мг-экв/л, проведение измерений кажущейся диэлектрической проницаемости невозможно (разрыв на рис. 2 и рис. 3).
- Для концентраций 1 мг-экв/л и выше наблюдается хорошая аппроксимация зависимости $\varepsilon^*(\sqrt{c})$ прямой (см. рис. 3). Величина достоверности аппроксимации для всех зависимостей находится в пределах 0,91-0,99.

Таким образом, можно заключить, что для определения концентраций растворов больше 1 мг-экв/л по измеренным значениям кажущейся диэлектрической проницаемости удобно использовать зависимость $\varepsilon^*(\sqrt{c})$.

Для всех модельных растворов получены параметры аппроксимирующих прямых (наклон и пересечение) для области концентраций 1 мг-экв/л и выше. Параметры аппроксимирующих прямых и величина достоверности аппроксимации для модельных растворов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Статистические параметры регрессии для модельных растворов (с концентрациями 1 мг-экв/л и выше)

| Растворенное вещество | Угловой коэффициент (k) | Пересечение с осью ординат (b) | Достоверность аппроксимации (R^2) |
|---------------------------------|-------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| KCl | 13650 | -11642 | 0,9934 |
| NaCl | 12180 | -11044 | 0,9976 |
| NaNO ₃ | 11375 | -9914,9 | 0,9988 |
| Na ₂ SO ₄ | 11286 | -10730 | 0,99978 |
| Na ₂ CO ₃ | 9046 | -9321 | 0,9956 |

Продолжение таблицы 2

| | | | |
|--------------------------------|-------|---------|--------|
| MgCl ₂ | 10218 | -9600 | 0,9978 |
| K ₂ CO ₃ | 8379 | -8878,6 | 0,997 |
| KHCO ₃ | 10571 | -10197 | 0,9993 |

Как видно из приведенных в таблице данных выбранный нами параметр позволяет достаточно точно провести идентификацию растворенного в воде электролита.

В связи с тем, что вода представляет собой смесь нескольких различных электролитов, были исследованы зависимости кажущейся диэлектрической проницаемости от квадратного корня из концентрации для смесей модельных растворов.

Были приготовлены несколько смесей модельных растворов, для которых были сняты аналогичные зависимости. Результаты измерений приведены в табл. 3.

Таблица 3

Статистические параметры регрессии для смесей модельных растворов (с концентрациями 1 мг-экв/л и выше)

| Растворенное вещество | Угловой коэффициент (k) | | Пересечение с осью ординат (b) | |
|---|-------------------------|--------|--------------------------------|-----------|
| | Эксперимент | Расчет | Эксперимент | Расчет |
| 0,5KCl+0,5NaCl | 12543 | 12915 | -9101 | -11343 |
| 0,3KCl+0,7NaCl | 13364 | 12621 | -8706,1 | -11223,4 |
| 0,7KCl+0,3NaCl | 12807 | 13209 | -9946,1 | -11462,6 |
| 0,5NaCl+0,5Na ₂ SO ₄ | 10833 | 11733 | -9304 | -10887 |
| 0,5NaCl+0,5NaCO ₃ | 9651,7 | 10613 | -10346 | -10182,5 |
| 0,5NaCl+0,25NaCO ₃ +0,5Na ₂ SO ₄ | 10528 | 11173 | -10040 | -10534,75 |

В результате проведенного исследования было установлено, что для смесей модельных растворов угловые коэффициенты k аппроксимирующих прямых зависимостей $\varepsilon^*(\sqrt{c})$ стремятся в сторону средних арифметических значений соответствующих параметров аппроксимирующих прямых растворов, входящих в смесь.

Выводы:

1. На основании анализа литературных данных выбран перспективный физический метод определения концентрации и химического состава водных растворов электролитов.
2. Разработан измеритель радиочастотных характеристик растворов электролитов, позволяющий идентифицировать конкретные химические вещества, содержащиеся в растворе.
3. Введен параметр, названный «кажущейся диэлектрической проницаемостью», который может быть положен в основу методики расчета состава и концентрации водных растворов электролитов.

Литература

1. Зори А.А., Корнев В.Д., Хламов М.Г. Методы, средства, системы измерения и контроля параметров водных сред. – Донецк: РИА ДонГТУ, 2000. – 388с.: ил.
2. A Hounslow. Water quality data analysis and interpretation. CRC/LEWIS, 1998. 400p.
3. Timothy Davie. Fundamentals of Hydrology. Taylor & Francis, 2002. 272p.
4. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. Изд. 3-е, испр., М.: Химия, – 1976. 488с.
5. Р. Робинсон, С. Стокс. Растворы электролитов. Пер. с англ. под ред. А.Н. Фрумкина, М.: Изд-во иностранной литературы, – 1963. 646с.