

УДК 550.837:556.31

В.В. Калинин, А.В. Казак

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРИРОДНЫХ ВОД. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Это вторая статья, содержащая подробное описание исследования по измерению электропроводности водных электролитов. Представлены результаты лабораторных экспериментов по измерению активного и реактивного сопротивления водного раствора соли NaCl. Оценена точность измеренных значений. Сделан анализ факторов, в сильной мере влияющих на определение действительной и мнимой частей комплексного сопротивления водных электролитов.

Введение. Цель работы — разработка методики и техники измерения как в лабораторных, так и в натурных условиях электропроводности водных электролитов, в частности природных вод. Методология раздельного измерения действительной и мнимой частей комплексного сопротивления водных электролитов была подробно описана в предыдущей статье.

Здесь приводятся результаты ряда лабораторных экспериментов по измерению величины электрического сопротивления водного раствора NaCl в диапазоне концентраций, соответствующем большинству природных вод.

Методика измерений и экспериментальная часть.

За основу эквивалентной электрической схемы для системы электрод—электролит авторы взяли схему Эршлера—Рэндлса, подробно описанную в первой статье и в ряде работ по электрохимии. Не рассматривая по существу разнообразные электрохимические процессы, протекающие в электрохимической ячейке, авторы считают, что в процессе измерения электропроводности они имеют дело с линейным стационарным электрическим двухполюсником с сосредоточенными параметрами, состоящим из последовательно соединенных активного и реактивного сопротивлений. Электрическая схема используемой авторами измерительной установки изображена на рис. 1.

Измерительная электрохимическая ячейка представляла собой коаксиальную конструкцию из цилиндрической спирали, изготовленной из нержавеющей стали, с внутренним диаметром 8 мм и длиной 25 мм, и центрального электрода диаметром 0,3 мм, который выполнен из того же материала. Геометрическая емкость такой системы при относительной диэлектрической проницаемости раствора ~80 составляет ~4 пФ. Емкость соединительных проводов ~10 пФ. Напряжения поляризации электродов в проведенных экспериментах не превышало 0,1 мВ, так как ячейка по постоянному току была закорочена через сопротивления R_1 или R_2 (несколько сотен омов) и омическое сопротивление вторичной обмотки трансформатора, равное 4 Ом. Степень нелинейности, связанной с величиной прикладываемого к ячейке напряжения, оценена авторами в рамках отдельного эксперимента.

Уравнения, определяющие искомые величины, которые характеризуют элементы цепи, приведены ниже:

$$R_x = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{(R_2 - R_1)} \left[\frac{R_2^2}{K_2^2} - \frac{R_1^2}{K_1^2} \right] - (R_1 + R_2) \right),$$

$$X_{1,2} = \sqrt{\frac{R_{1,2}^2 - K_{1,2}^2 (R_{1,2} + R_x)^2}{K_{1,2}^2}},$$

где

$$K_{1,2}^2 = \left(\frac{U_{1,2}}{U_m} \right)^2 = \frac{R_{1,2}^2}{(R_{1,2} + R_x)^2 + X^2}.$$

Требования к точности измерений описаны в первой статье и в ходе всего эксперимента выполнялись на соответствующем уровне.

Дальнейшие измерения проводили с помощью измерительной системы, изображенной на рис. 1. В качестве исследуемого электролита использовали водный раствор химически чистой соли NaCl в дистиллированной воде по ГОСТ 6709-72 при температуре 25°C, которая в ходе всех экспериментов поддерживалась с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Концентрацию исследуемого электролита изменяли по нисходящей от 1 до 0,05 г/л с шагом ~0,1 г/л, что перекрывает диапазон концентрации большинства природных вод. Измерения активной и реактивной частей комплексного сопротивления ячейки проводили на частоте 6 кГц. На рис. 2 и 3 представлены зависимости активной и реактивной частей комплексного сопротивления от концентрации электролита.

Если считать, что при частоте 6 кГц величины, описывающие сопротивление и емкость элементов, которые отвечают за фарадеевскую часть комплексного электродного импеданса, в эквивалентной схеме Эршлера—Рэндлса такие, что их можно исключить из эквивалентной схемы, то величина X будет определяться только емкостным сопротивлением двойного электрического слоя (ДЭС) $X = (2\pi f C_D)^{-1}$, где C_D — это емкость ДЭС. На рис. 4 представлен график зависимости емкости, вычисленной при сделанном предположении по данным метода “двух сопротивлений”, от

концентрации водного раствора соли NaCl. Вычисленная емкость C_D во всем диапазоне изменения концентраций остается практически постоянной и равной 0,3 мкФ, что для используемой ячейки составляет (1,0—1,2) мкФ на 1 см² площади центрального электрода. Полученная величина удельной емкости ДЭС находится в разительном противоречии со значениями, известными авторам по литературным данным. Возможное объяснение этого противоречия будет дано ниже.

Погрешность определения значения R_x оказалась такой, какую предсказывают формулы для погрешности, описанные в нашей предыдущей статье. Результаты измерения величины R_x независимым способом показали, что погрешность определения величины R_x в методе “двух сопротивлений” не превышает 1% при тех значениях концентрации и эталонных сопротивлений, которые можно получить из формул для погрешности, учитывая, что величины эталонных сопротивлений были известны с точностью 1%. В левой части рис. 2 приведен пример неверного выбора эталонных сопротивлений, что привело к резкому увеличению ошибки определения величины R_x .

Зависимость величины R_x от концентрации электролита, изображенная в билогарифмическом масштабе, не является прямой линией, т.е. электропроводность испытуемого электролита не может быть представлена как отношение k/C , где k — постоянный коэффициент, а C — концентрация. На возможность такого рода отклонений указано в работе [Бойко, 1992], где показано, что геометрическая постоянная ячейки зависит от концентрации.

Проведенный эксперимент не отвечает на вопрос: насколько резко выражена зависимость измеренных величин от частоты? Один из способов получения “истинных” значений проводимости — экстраполяция результатов измерений к предельно высоким частотам [Скорчеллетти, 1974]. Полученные результаты авторам представляются не совсем полными в связи с тем что измерения проводились на фиксированной частоте, хотя и в пределах рекомендуемых значений. У авторов имелась возможность провести подобный эксперимент в диапазоне частот от нескольких герц до нескольких мегагерц, однако он не был выполнен, так как в области низких частот пришлось бы учитывать не только величину двойного электрического слоя (ДЭС), но и сопротивление и емкость элементов, отвечающих за фарадеевскую часть комплексного электродного импеданса в эквивалентной схеме Эршлера-Рэндлса, а в области высоких частот пришлось бы учитывать влияние паразитных параметров измерительной установки [Графов, 1973]. Кроме того, измерения на низких частотах в естественных условиях могут оказаться искаженными из-за сильного влияния аномально высокой величины кажущейся диэлектрической постоянной электролита, вызванной включениями проводящих и непроводящих элементов [Духин, 1975]. На высоких частотах

возникает ряд трудностей при работе в естественных условиях (скважина, водоем).

Для более полного представления о характере поведения величин R_x и X авторы использовали известное свойство отклика электрических цепей на входное воздействие в виде функции Хевисайда. Отклик электрической системы $K(f)$ на высоких частотах определяется поведением переходной характеристики $H(t)$ на “малых” временах. На бесконечно малых временах значение $H(t)$ пропорционально значению $K(f)$ при бесконечно больших частотах, а на бесконечно больших временах значение $H(t)$ пропорционально значению $K(f)$ при бесконечно малых частотах [Конторович, 1949]. Поскольку авторы изначально положили, что рассматриваемая система является линейной и стационарной, прямое воздействие на систему в виде функции Хевисайда имеет тот недостаток, что при больших временах в ячейке может начаться электролиз. В связи с этим в ходе эксперимента было использовано входное воздействие вида $s(t) = \text{sgn}(\sin(2\pi f_0 t))$ при $f_0 = 200$ Гц. Специальный генератор sgn -функции подключался на вход измерительной ячейки вместо трансформатора. Выходное сопротивление генератора составляло $\ll 0,01$ Ом, что обеспечивало практически прямоугольную форму входного воздействия при изменении величин, характеризующих измерительную ячейку (R_x и X). Крутизна переднего фронта входного воздействия δt при всех измерениях и изменениях концентрации была не больше 10 мкс по полному размаху сигнала.

В соответствии с известными представлениями такого рода крутизна в терминах частотных характеристик отвечает значениям $f \sim 1/\delta t \sim 100$ кГц. Длительность полупериода входного сигнала составляла 2,5 мс, что по порядку величин отвечает значениям $f \sim 400$ Гц. Как следует из схемы, приведенной на рис. 1, выходное напряжение на ячейке будет определяться величиной R_x и емкостными составляющими приэлектродной области X . Если частота 100 кГц является достаточно большой, чтобы все емкостные сопротивления оказались пренебрежимо малы по сравнению с омическим сопротивлением R_x , то на фронте сигнала выходное напряжение будет определяться омическим делителем, состоящим из R_1 и R_x , а на временах $t \gg \delta t$ характер $H(t)$ будет определяться омическими и емкостными элементами. Выходной сигнал снимался с включенного эталонного сопротивления R_1 или R_2 .

Обратим внимание на тот факт, что все определения составляющих комплексного сопротивления электрохимической ячейки с использованием переменного входного напряжения в виде sgn -функции были сделаны на таких временах, на которых вклад переходного процесса, связанного с первоначальным включением генератора, в результаты измерений не превышал точности измерений. Можно показать, что величина полного скачка напряжения, снимаемого с эталонного сопротивления (рис. 5), которая используется для определения омического сопротивления

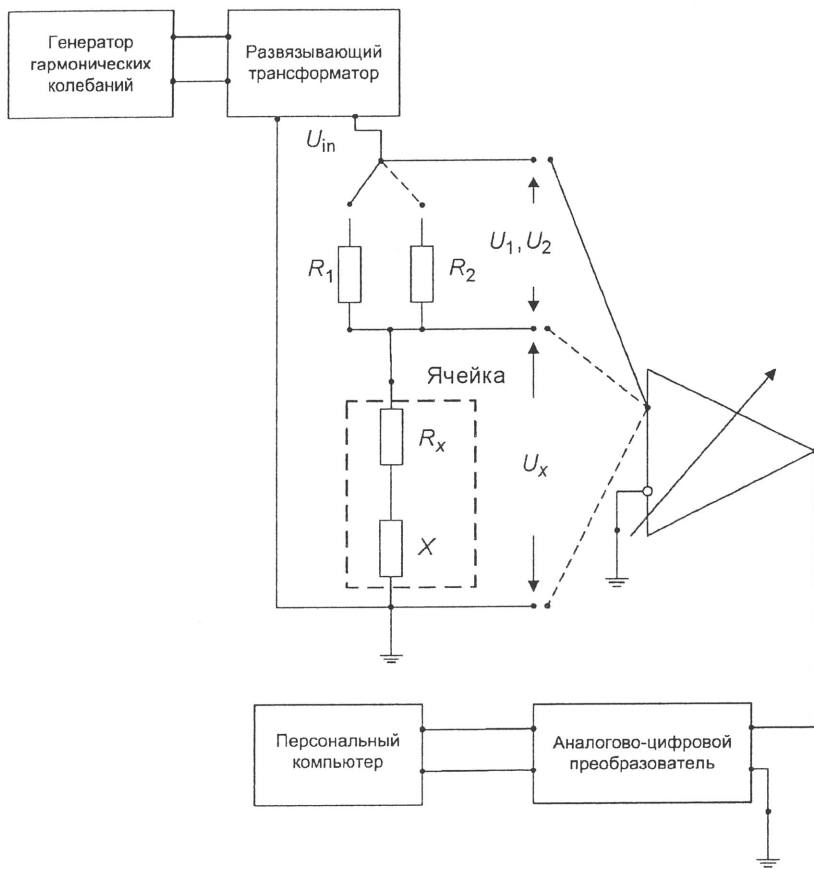


Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема измерительной установки. Частота $f_0 \sim 6$ кГц; U_{in} — амплитуда входного сигнала ≤ 5 мВ; R_1 и R_2 — эталонные сопротивления, известные с точностью не меньше 1%; R_x , X — активное и реактивное сопротивление ячейки

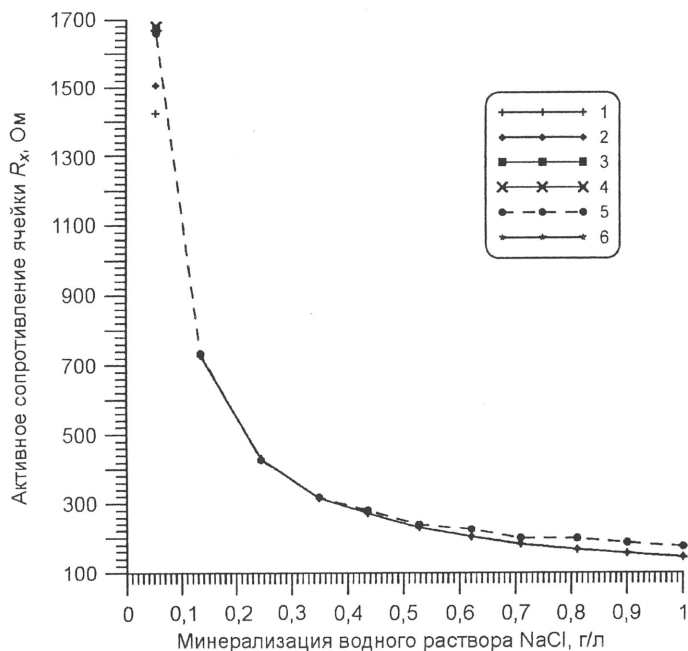


Рис. 2. Зависимость активного сопротивления R_x от концентрации водного раствора соли NaCl: 1 — метод 2R: $R_1 = 61,9$ Ом, $R_2 = 123,8$ Ом; 2 — метод 2R: $R_1 = 115$ Ом, $R_2 = 230$ Ом; 3 — метод 2R: $R_1 = 471$ Ом, $R_2 = 942$ Ом; 4 — метод 2R: $R_1 = 1000$ Ом, $R_2 = 2000$ Ом; 5, 6 — метод скачка

ячейки, всегда остается постоянной и не зависит от протекания переходного процесса. С другой стороны, при протекании переходного процесса значения положительных и отрицательных максимумов кривой постоянно изменяются и при $t \rightarrow \infty$ становятся равными. Можно показать, что степень отличия напряжения в некоторый момент времени после включения генератора от напряжения, соответствующего полностью установившемуся колебательному процессу, определяется выражением

$$d(mT) = \frac{U(mT)}{U(\infty)} = e^{\frac{T(m+1)}{2(R_1 + R_x)C_x}} \cdot 100\%,$$

где m — порядковый номер скачка начиная с момента включения генератора, T — период колебаний, R_1 — эталонное сопротивление, R_x — действительная часть комплексного сопротивления ячейки, C_x — эквивалентная емкость ячейки. Подставляя предельные для созданной измерительной системы величины $T = 5$ мс, $R_1 + R_x = 2$ кОм, $C_x = 20$ мкФ в эту формулу, можно увидеть, что уже через 0,5 с ($m = 100$) после включения генератора $d < 0,2\%$, и, следовательно, переходный процесс можно не учитывать.

Предварительная калибровка устройства для такого способа измерений, названного авторами методом “скачка”, была проведена с теми же элементами R и C , которые использовались для калибровки схемы для гармонических возмущений. Результаты тестирования показали, что точность определения калибровочных величин оказалась в пределах номинальной точности используемых элементов.

На рис. 5 представлены графики зависимости входного и выходного напряжения измерительной цепи от времени, а результаты расчетов величины R_x по методу “скачка” также приведены на рис. 2. Как видно на рис. 5, значения R_x , определенные по обоим методам, совпадают с точностью не менее 1% в диапазоне концентраций 0—0,45 г/л. Отметим значительный разброс точек при малых концентрациях. Последнее обстоятельство возникло вследствие неверно выбранных значений эталонных сопротивлений при работе по методу “двух сопротивлений”. Указанная ошибка была устранена, и на рис. 2 нанесены повторно измеренные данные, по которым видно, что при малых значениях концентрации в начальной части кривой сопротивления, определенные по обоим методам, также совпадают с точностью более 1%. Обратим внимание на расхождение кривых R_x по двум методам на $\sim 20\%$ в диапазоне концентрации 0,5—1 г/л. Авторы считают, что это не ошибка измерений, а природа электрохимических процессов, по-разному протекающих при различных значениях скорости изменения напряжений и концентрации электролита выше некоторого значения.

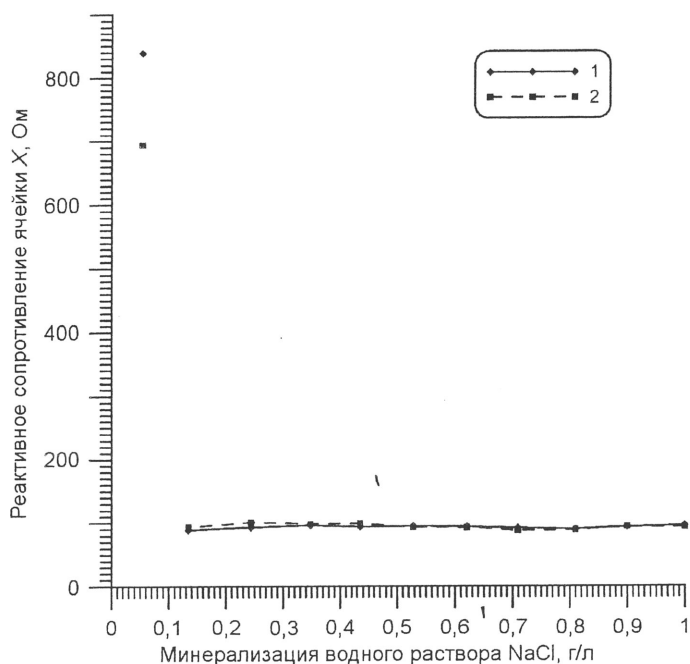


Рис. 3. Зависимость реактивного сопротивления X от концентрации водного раствора соли NaCl: 1 — метод 2R: $R_1 = 61,9$ Ом, $R_2 = 123,8$ Ом; 2 — метод 2R: $R_1 = 115$ Ом, $R_2 = 230$ Ом

В связи с этим возникает законный вопрос: что считать за истинную проводимость раствора? Во всем диапазоне измеренных концентраций на гармоническом сигнале модуль комплексного сопротивления ячейки Z отличается не больше чем на 20% от величины R_x . Если исследователя устраивает такая точность, то измерения можно вести на одной частоте с генератором тока и с единственным эталонным сопротивлением, напряжение на котором будет прямо пропорционально величине Z . Попытка определить емкость C_D была сделана в предположении, что емкостное сопротивление определяется только емкостью ДЭС. В качестве расчетного выбран метод подгонки по методу наименьших квадратов временной зависимости напряжения, снятого с эталонного сопротивления, к функции вида $A \exp(Bt)$, где A и B — некоторые постоянные коэффициенты (рис. 5), которые связаны с величинами R_x и C_D .

Применение этого способа на ранее использованной электрохимической ячейке показало, что не удастся подобрать экспоненту с единым показателем, ложающуюся на всю экспериментальную кривую с приемлемой для авторов точностью. В этой ситуации показатель экспоненты подбирали по начальной и конечной частям кривой выходного напряжения, а также по всей кривой. Таким образом, авторы фактически определяли времена релаксационных процессов в электрохимической ячейке. На рис. 4 также изображены полученные значения эффективной емкости C_D^* . Графики на рис. 4 показывают, как изменяется эффективная емкость в зависимости от временного интервала, на котором она определяется. Если емкость ДЭС, вычисленная при $f_0 \sim 6$ кГц, во всем диапазоне концентрации составляет примерно

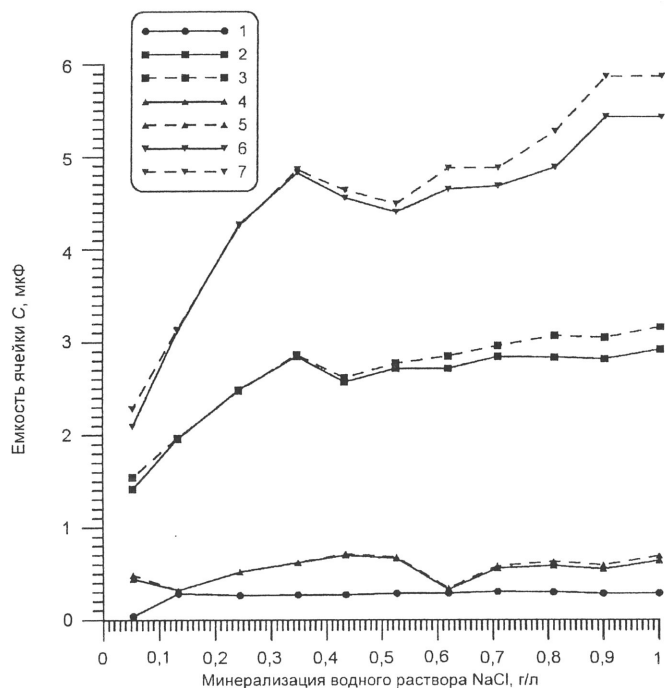


Рис. 4. Зависимость рассчитанной емкости ячейки от концентрации водного раствора соли NaCl: 1 — метод 2R: $R_1 = 115$ Ом, $R_2 = 230$ Ом; 2 — метод скачка (по всей кривой), R_x — по методу скачка; 3 — метод скачка (по всей кривой), R_x — по методу 2R; 4 — метод скачка (по начальной части кривой), R_x — по методу скачка; 5 — метод скачка (по начальной части кривой), R_x — по методу 2R; 6 — метод скачка (по конечной части кривой), R_x — по методу скачка; 7 — метод скачка (по конечной части кривой), R_x — по методу 2R

постоянную величину 0,3 мкФ, то значения C_D^* изменяются в 10 раз. На больших временах величина C_D^* доходит до 5—6 мкФ на 1 см² площади центрального электрода, что по порядку величин соответствует литературным данным. Полученный результат однозначно свидетельствует, что эквивалентную схему электролитической ячейки нельзя адекватно представить в виде последовательно соединенных частотно независимого сопротивления R_x и чисто емкостного сопротивления $X = (\omega C_D)^{-1}$ в широком диапазоне частот. Полученные авторами результаты отчасти можно усмотреть и в классических измерениях, сделанных в работе [Grahame, 1946].

Результаты и их обсуждение. В свете изложенного авторам представляется, что методы отдельного измерения емкости ДЭС, C_D и величины активного сопротивления электрохимической ячейки R_x так называемыми мостовыми методами, подробно описанными в работе [Графов, 1973], не могут достигнуть цели, поскольку мосты самых различных конфигураций не могут быть уравновешены путем изменения всего двух элементов R и C в измерительном плече моста. Вследствие этого точность измерения величин R_x и X определяется степенью балансировки моста на нулевой уровень, которая ни разу не была указана в литературе, а следовательно, неизвестными остаются погрешности определения измеряемых величин мостовыми методами, особенно если учесть сложную зависимость погрешности определения абсолютных значений элементов в плечах моста [Бабилов, 1965].

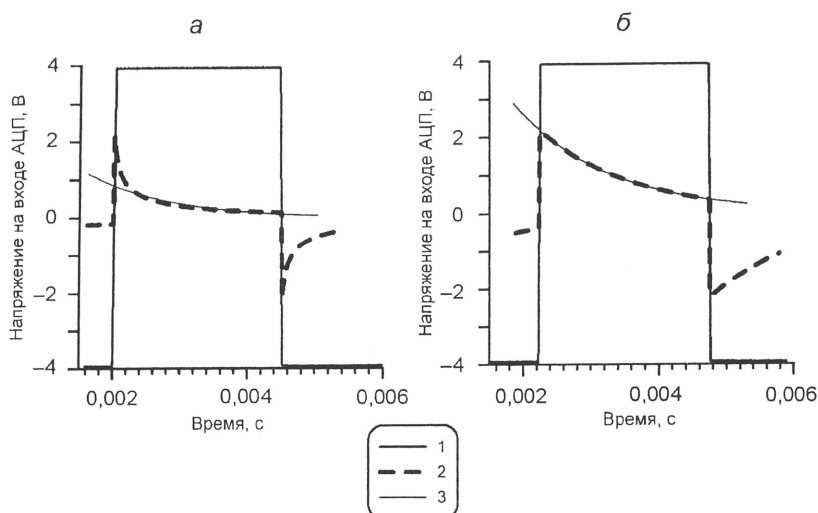


Рис. 5. Временная зависимость входного и выходного напряжения, зарегистрированная, с эталонного сопротивления: *a* — электрохимическая ячейка в растворе соли NaCl с концентрацией $\sim 0,4$ г/л, эталонное сопротивление 115 Ом ($\pm 1\%$); *b* — вместо ячейки к измерительной цепи подключено последовательное соединение сопротивления 230 Ом ($\pm 1\%$) и емкости 4 мкФ ($\pm 1\%$), эталонное сопротивление 115 Ом ($\pm 1\%$); 1 — входной сигнал; 2 — сигнал, снимаемый с эталонного сопротивления; 3 — результат подгонки функцией вида $Ae^{x\tau(-Bt)}$. Из сравнения *a* и *b* видно, что отклик электрохимической ячейки на функцию Хевисайда не может быть полностью описан единой функцией вида $Ae^{x\tau(-Bt)}$

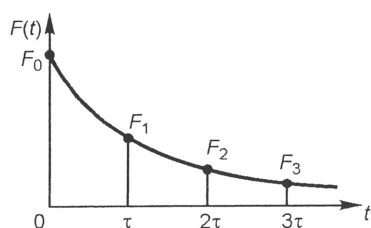


Рис. 6. Тестовая временная характеристика (изображение заимствовано из работы [Кочанов, 1967])

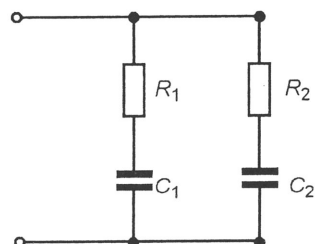


Рис. 7. Эквивалентная каноническая схема (изображение заимствовано из работы [Кочанов, 1967])

По-видимому, самыми точными измерениями являются данные, полученные в работе [Grahame, 1941], по уменьшению громкости звука в наушниках ввиду физиологических особенностей восприятия звука человеком, когда автоматически возрастают чувствительность и способность выделять тональные сигналы на фоне шумов по мере уменьшения громкости.

Полученные авторами результаты, а также многочисленные схемы электрохимических ячеек с увеличивающимся количеством элементов [Графов, 1973] типа сопротивлений Варбурга, сопротивлений и емкостей элементов, отвечающих за фарадеевскую часть комплексного электродного импеданса в эквивалентной схеме Эршлера—Рэндлса, не являются единственным способом описания электрохимической ячейки как двухполюсника с частотно зависимыми элементами. Если рассматривать электрохимическую ячейку в терминах частотной и переходной характеристик, то ей можно сопоставить некоторую эквивалентную электрическую цепь. Переходная характеристика такой цепи может сколь угодно мало отличаться от переходной характеристики электрохи-

мической ячейки в метрике L_2 . Это утверждение основано на теореме, которая гласит, что вещественная и интегрируемая в квадрате функция времени $f(t)$ при $t \in [0; \infty)$ может быть воспроизведена со сколь угодно малой среднеквадратической погрешностью в виде импульсной реакции пассивных цепей RLC , RC , RL , содержащих, быть может, один каскадно включенный усилитель с частотно независимым коэффициентом усиления [Нудельман, 1971]. Такой метод применяется и в электрохимии [Дамаскин, 1993], и при синтезе радиотехнических цепей по переходным и частотным характеристикам [Кочанов, 1967]. Существует и аналогичная теорема о синтезе частотных характеристик при измерениях на гармонических сигналах. В зависимости от используемого алгоритма синтеза получают так называемые канонические схемы, отличающиеся конфигурацией и значениями входящих в нее элементов.

В качестве примера работы одного из методов для синтеза линейных цепей можно привести случай из работы [Кочанов, 1967].

Пусть функция $F(t)$ такого вида, как на рис. 6, задана дискретно всего лишь в четырех точках с интервалом τ . Тогда отклик, аналогичный функции $F(t)$, будет давать схема, показанная на рис. 7. Метод синтеза позволяет найти значения сопротивлений и емкостей по исходным значениям функции $F(t)$, однако найденная схема не определяется единственным образом.

Таким образом, формальное представление электрохимической ячейки, по-видимому, не позволяет разобраться в физико-химической природе множества входящих в такую цепь элементов. Однако эти вопросы выходят за рамки нашего исследования.

Выше обсуждались проблемы измерения действительной и мнимой частей комплексного сопротивления, что естественным образом зависит от конфигурации электродной системы. Поэтому крайне важен перевод измеренного сопротивления в свойства испытуемого электролита, т.е. в величину удельной проводимости, даже если она имеет комплексный характер. Этот перевод, как известно, определяется с помощью геометрического коэффициента ячейки. При работе в естественных условиях, особенно в промышленных районах, используются ячейки закрытого типа, например, коаксиальные сферы, коаксиальные цилиндры или аналогичные по типу устройства, внешний металлический электрод которых имеет размеры, во много раз превышающие размеры так называемого измерительного электрода. В последнем случае мы приходим к конфигурации измерительной системы с сопротивлением “заземления” в бесконечном пространстве. Сопротивление R слоя между двумя коаксиальными сферами равно

$$R = \frac{\rho}{4\pi} \frac{b-a}{ab},$$

где ρ — удельное электрическое сопротивление, a — радиус малой сферы, b — радиус большой сферы. Это единственная конфигурация измерительных электродов, которая поддается точному вычислению и при которой теоретически отсутствуют краевые эффекты.

Аналогичная ячейка может быть выполнена в виде коаксиальной конструкции, полностью закрытой сверху и снизу, геометрические размеры которой много больше размеров центрального электрода. Проблема заключается в том, что авторам неизвестно аналитическое выражение, описывающее сопротивление “заземления” для такой ячейки. В этом случае геометрический коэффициент ячейки определяется с точностью до постоянного множителя, т.е. $R = K\rho$.

Третий тип наиболее часто используемых ячеек представляет собой конструкцию коаксиального типа, у которой отношение диаметра внешнего электрода к диаметру внутреннего электрода превышает 3—5. Для такой конструкции справедливо следующее соотношение:

$$R = \frac{\ln(b/a)}{2\pi h} \rho,$$

где R — сопротивление заземления, ρ — удельное электрическое сопротивление, a — радиус центрального электрода, b — радиус внешнего электрода, h — длина конструкции. Значение R вычисляется в предположении бесконечно длинного цилиндра. Вопрос о том, при каких значениях геометрических характеристик с заданной точностью можно пренебречь краевыми эффектами, остается открытым. Для сравнения, при изучении теплофизических параметров грунтов цилиндрический зонд является бесконечно длинным с погрешностью 1% при отношении его длины к диаметру около 100 [Филиппов, 1976].

Для ячейки коаксиального типа, участвовавшей в описанных экспериментах, геометрический коэффициент, вычисленный при последнем предположении, составляет ~20, что соответствует диапазону удельных электрических сопротивлений 5—85 Ом·м для водного раствора NaCl.

Однако существенно большее и трудноконтролируемое влияние на геометрический коэффициент ячейки оказывает состояние поверхности измерительных электродов, а также их стабильность по отношению к адсорбционным процессам, которые сильно зависят от материала электродов. Это происходит из-за того, что сопротивление R_x зависит от объема ячейки, а емкость C_d определяется поверхностными эффектами в силу малой толщины ДЭС. Поэтому можно ожидать, что изменение величин R_x и X будет происходить таким образом, что значение X будет сильнее зависеть от состояния поверхности электродов, чем значение R_x .

Для проверки этой гипотезы в одной из конструкций ячеек авторы в рамках отдельного эксперимента измерили величины R_x и X в случае, когда

внешний и центральный электроды отполированы, а также в случае, когда центральный электрод был обработан мелкозернистой наждачной бумагой: в то время как сопротивление изменилось на 20%, емкость изменилась в несколько раз.

В этом случае можно предположить, что авторы имели дело с фрактальными поверхностями, у которых истинная поверхность увеличивается гораздо быстрее, чем объем, заключенный рассматриваемой поверхностью. Известным примером такого рода является цилиндр, боковая поверхность которого образована кривой Коха. Последовательные итерации “снежинки” Коха приводят к тому, что длина образующей при последовательных итерациях стремится к бесконечности, в то время как ограничивающая ее площадь остается конечной величиной. Поскольку в геометрическую постоянную ячейки входят диаметр центрального электрода для величины R_x и площадь для величины C_d , то по мере увеличения шероховатости должно наблюдаться сильное изменение X по отношению к R_x . Особенно неприятный факт в рассматриваемых обстоятельствах — возможность изменения поверхности электродов в результате электрохимического травления, протекающего на наиболее острых участках поверхности электродов. Следовательно, геометрическая постоянная ячейки оказывается величиной нестабильной во времени, что и наблюдается в эксперименте.

Особо остро стоит вопрос о выборе материала электродов. Обширные исследования и рекомендации содержатся в работе [Гриликес, 1980], где было исследовано более 20 материалов. К новым технологическим разработкам относятся материалы, указанные в работе [Фукс, 2006], в частности нитрид титана.

По обширным литературным данным, температурный коэффициент удельного сопротивления электролитов составляет 2—2,5% на 1°C. Из этого следует, что при натуральных измерениях для определения сопротивления электролитов с точностью 1% температуру необходимо измерять с погрешностью не более 0,4—0,5%. При работе на акваториях в движении или непрерывном каротаже скважин необходимо учитывать динамическую погрешность электрохимической ячейки и измерителя температуры.

Заключение. Сделан анализ результатов отдельного измерения действительной и мнимой частей комплексного электрического сопротивления на примере водного раствора соли NaCl.

Погрешность вычисления удельных значений комплексного сопротивления связана с необходимостью вычислять геометрический коэффициент электрохимической ячейки, который трудно контролируется в реальных условиях.

Влияние плохо контролируемых факторов значительно больше сказывается на определяемой величине реактивного сопротивления, чем на определении его активной части.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бабиков М. А., Косинский А. В.* Элементы и устройства автоматики. М.: Наука, 1965.
2. *Бойко В. П., Бойко Т. Я.-В.* Ячейка для измерения электропроводности растворов // Приборы и техника эксперимента. 1992. № 4. С. 207—209.
3. *Графов Б. М., Укше Е. А.* Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973.
4. *Гриликес М. С., Филановский Б. К.* Контактная кондуктометрия: Теория и практика метода. Л.: Химия, 1980.
5. *Дамаскин Б. Б., Графов Б. М.* Методика определения параметров эквивалентных электрических схем идеально поляризуемого электрода в смешанных растворах двух электролитов на основе спектров электрохимического импеданса // Электрохимия. 1993. Т. 29, № 6. С. 731—736.
6. *Духин С. С.* Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев: Наукова Думка, 1975.
7. *Конторович М. И.* Операционное исчисление и нестационарные явления в электрических цепях. Л.; М.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1949.
8. *Кочанов Н. С.* Основы синтеза линейных электрических цепей во временной области. М.: Связь, 1967.
9. *Нудельман П. Я.* Некоторые предельные аппроксимационные теоремы синтеза цепей и сигналов // Радиотехника. 1971. Т. 26, № 9. С. 49—56.
10. *Скорчеллетти В. В.* Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1974.
11. *Филиппов П. И., Тимофеев А. М.* Методы определения теплофизических свойств твердых тел. Новосибирск: Наука, 1976.
12. *Фукс М. Л.* Щуп для определения содержания поваренной соли в сырах методом кондуктометрии // Датчики и системы. 2006. № 4. С. 41.
13. *Grahame D. C.* Properties of electrical double layer at a mercury surface. I. Methods of measurement and interpretation of results // J. Amer. Chem. Soc. 1941. Vol. 63, N 5. P. 1207—1215.
14. *Grahame D. C.* Properties of electrical double layer at a mercury surface. II. Effect of frequency on the capacity and resistance of ideal polarized electrodes // Ibid. 1946. Vol. 68, N 2. P. 301—310.

Поступила в редакцию
16.10.2007