
ЕКОЛОГІЧНИЙ МОНІТОРИНГ

УДК 504.5:(53.087.47+53.082.75)

DOI <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2024.eco.2-53.6>

ВДОСКОНАЛЕННЯ СИСТЕМ ЕКОЛОГІЧНОГО МОНІТОРИНГУ ВОДНИХ РЕСУРСІВ ШЛЯХОМ ЗАСТОСУВАННЯ БЕЗКОНТАКТНИХ СЕНСОРІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ІМПЕДАНСУ

Ольшевський С.В., Бех І.І., Каберник В.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

вул. Володимирська, 60, 01033, м. Київ

solaristics@gmail.com, sun@univ.kiev.ua

Досліджені напрямки вдосконалення сучасних моніторингових систем водних ресурсів завдяки розширенню сенсорної бази та фізичних показників якості води. Експериментально встановлено, що інтегральна електропровідність не дозволяє відокремлення різних типів забруднювачів водного середовища і не розкриває повною мірою шляхи їх індивідуальної міграції та локації витоків. Запропоновано додати до переліку фізичних показників якості водних ресурсів частотні спектри електрохімічного імпедансу води. За допомогою числового моделювання означено високу чутливість форми годографу електрохімічного імпедансу до концентрації іонів електроліту у водному розчині в межах значень 10^2 до 10^5 ppm і слабка чутливість до рухливості іонів у межах значень від 10^{-4} до 10^{-1} м²/В·с. Це дає змогу використовувати частотні спектри для здійснення моніторингу індивідуальної концентрації різних забруднювачів у реальному часі, а визначену з таких спектрів іонну рухливість використовувати як маркер конкретного типу речовини. На основі аналізу механізмів формування частотного спектру електрохімічного імпедансу виділено характерні точки на годографі імпедансу, кількісні характеристики яких дозволяють отримувати значення цільових показників якості води в результаті попереднього оброблення сигналу безконтактного сенсора вбудованим контролером. Використання саме інтелектуальних сенсорів, оснащених такими контролерами з відповідним програмним забезпеченням відкриває перспективи знизити навантаження на канали зв'язку, відмовившись від необхідності передавання великих масивів вимірних даних бездротовими мережами. Виведено прості математичні формули для визначення рухливості і концентрації іонів забруднювача, які дозволяють значною мірою спростити алгоритми цифрового оброблення сигналу сенсорів електрохімічного імпедансу і завдяки цьому знизити собівартість таких сенсорів. *Ключові слова:* водойми, водні ресурси, електрохімічний імпеданс, іони електроліту, хімічний аналіз води.

Improvement of environmental monitoring systems for water resources through the application of contactless electrochemical impedance sensors. Olszewski S., Bekh I., Kabernyk V.

The article is devoted to the study of ways to improve modern water resource monitoring systems by expanding the sensor base and the list of physical water quality indicators. It was experimentally established that the integral electrical conductivity does not provide the ability to separate different types of water pollutants and does not fully reveal the ways of their individual migration and leakage locations. It is proposed to add the frequency spectra of the electrochemical impedance of water to the list of physical indicators of water quality. Numerical modeling has shown that there is a high sensitivity of the shape of the electrochemical impedance hodograph to the concentration of electrolyte ions in the aqueous solution in the range of 10^2 to 10^5 ppm values and weak sensitivity to ion mobility in the range of 10^{-4} to 10^{-1} m²/V·s. This provides grounds to use the frequency spectra for real-time monitoring of the individual concentration of various pollutants, and to use the ionic mobility determined from these spectra as a marker of a specific type of substance. Based on the analysis of the mechanisms of formation of the frequency spectrum of electrochemical impedance, characteristic points on the impedance hodograph were identified, the quantitative characteristics of which allow obtaining the values of the target water quality indicators as a result of pre-processing the signal from a contactless sensor by an embedded controller. The use of intelligent sensors equipped with such controllers with appropriate software opens up prospects to reduce the load on communication channels by abandoning the need to transmit large arrays of measured data over wireless networks. Simple mathematical formulas were derived for determining the mobility and concentration of pollutant ions, which significantly simplify the algorithms for digital processing of electrochemical impedance sensor signals and thereby reduce the cost of such sensors. *Key words:* water bodies, water resources, electrochemical impedance, electrolyte ions, chemical water analysis.

Постановка проблеми. Сучасні методи контролю стану водних ресурсів провідною мірою орієнтовані на створення автоматизованих моніторингових систем, робота яких ґрунтується на централізованому обробленні масиву даних, що постачаються розподіленою мережею сенсорів різного типу [1-6]. В таких системах, як правило, використовують спеціалізовані

сенсори для безпосереднього вимірювання основних показників стану водних ресурсів. Для поверхневих вод список таких показників містить понад 10 найменувань фізико-хімічних характеристик і порядку 10 для морської води. Спільними показниками для водних ресурсів обох типів є каламутність, електропровідність, температура води і вміст кисню.

Природа цих показників дозволяє їх безпосереднє кількісне вимірювання на об'єкті автономними реєстраторами, оснащеними відповідними датчиками. Реєстрація цих показників має ту перевагу, що може бути здійснена в автоматизованому режимі. Інші показники, наприклад такі, як вміст нітратів, калію чи амонійного азоту, хімічне і біохімічне споживання кисню, потребують лабораторних досліджень відібраних за стандартною методикою проб. Однак, серед тих показників, контроль яких не потребує втручання людини, є мало інформативні щодо конкретної причини їх змін. Так, загальна електропровідність води є важливим показником стану всіх водних ресурсів і легко вимірюється сучасними цифровими кондуктометрами промислового виробництва. Проте її кількісна характеристика залежить від цілої низки первинних факторів. Тобто аналіз зміни електропровідності дозволяє дуже опосередковано пов'язувати її з можливими джерелами шкідливого впливу на стан водних ресурсів. Ще складніше за цим показником достовірно встановлювати можливу локалізацію цих джерел. А використання стандартних кондуктометричних сенсорів для морської води взагалі має невід'ємну технічну проблему. Морська сіль, розчинена в воді є сильним електролітом. В середовищі такого відбувається інтенсивна корозія металевих електродів кондуктометричних датчиків безпосередньо під час вимірювань. Внаслідок такої корозії металеві електроди повністю розчиняються в морській воді, а датчики виходять з ладу. На думку авторів позбутись проблеми безповоротної втрати кондуктометричних датчиків мережових моніторингових систем дозволить перехід на безконтактні сенсори. Водночас, зняття неоднозначності кількісної характеристики води може бути досягнуте переходом від реєстрації загальної електропровідності води на вимірювання її електрохімічного імпедансу такими безконтактними сенсорами. Метою проведення досліджень властивостей безконтактних сенсорів електрохімічного імпедансу є визначення методу вимірювання концентрації невідновлених речовин в водному розчині і їх часткової ідентифікації за певними фізичними характеристиками.

Актуальність дослідження. Вдосконалення методів контролю забруднення водних ресурсів – це актуальне наукове завдання екологічного моніторингу. А в розрізі дослідження впливу воєнних дій на довкілля, воно набуває ще й соціально-політичного характеру. Вирішення такого завдання розширить можливості прогностичного моделювання еволюції навколишнього середовища, формування об'єктивної доказової бази для виставлення судових претензій до країни-агресора, розроблення заходів, пов'язаних із забезпеченням здоров'я населення та відновленням зруйнованих внаслідок воєнних дій екосистем.

Зв'язок авторського доробку із важливими науковими та практичними завданнями. Наукова

праця спрямована на вирішення завдань, визначених урядом України у сфері зміцнення екологічної безпеки України, Законом України «Про Пріоритетні напрями інноваційної діяльності в Україні» № 3715-VI (Пріоритет 6: широке застосування технологій більш чистого виробництва та охорони навколишнього природного середовища) та Законом України «Про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2030 року» від 28.02.2019 № 2697-VIII та постановою Кабінету Міністрів України від 18 травня 2017 року № 336 «Про затвердження Порядку розроблення плану заходів управління річковим басейном». – Основні засади дослідження означені пунктами Водної Рамкової Директиви ЄС 2000/60/ЄС.

Аналіз останніх досліджень і публікацій.

У звіті Агентства з охорони навколишнього середовища США (EPA) [1] розглянуто використання онлайн-моніторингу якості води як індикатора забруднення питної води. Підготовлений документ представляє програмне забезпечення WaterSentinel для систем раннього виявлення можливих катастроф, пов'язаних із забрудненням водопостачання. WaterSentinel аналізує дані з датчиків якості води в режимі реального часу для визначення відхилень від нормальних значень. Система використовує статистичні алгоритми для ідентифікації аномалій у вимірюваннях, що можуть вказувати на потенційне забруднення. Розглядаються різні типи речовин, які можна виявити, включно з хімічними, біологічними та радіоактивними забруднювачами. Звіт описує архітектуру WaterSentinel, компоненти та вимоги до даних. Обговорюються методи розгортання та інтеграції системи в існуючі системи моніторингу якості води. Наголошується на важливості раннього попередження для швидкого реагування та мінімізації наслідків для здоров'я населення у випадку забруднення питного водопостачання. Загалом стаття висвітлює переваги та обмеження технології онлайн моніторингу якості води.

У збірці [2] висвітлюються результати досліджень потенційних переваг та вимог до впровадження систем автоматизованого моніторингу якості води з високою частотою вимірювань та можливістю передачі даних у режимі реального часу. В умовах зростання загроз від зміни клімату, забруднення та фрагментації довкілля існує нагальна необхідність у даних про стан водозборів для ефективного прийняття рішень щодо їх збереження. Хоча традиційні методи моніторингу якості води залишаються актуальними, впровадження мереж зв'язаних датчиків може значно підвищити обсяг і своєчасність надходження даних. У збірці розглядаються як потенційні переваги таких систем, зокрема оперативне отримання великих обсягів даних, можливість швидкого реагування та адаптивного моніторингу, так і пов'язані з ними обмеження: витрати на обслуговування датчиків, мережеві витрати, вимоги до зберігання та

управління даними, а також технологічні обмеження. Наводяться два практичні приклади впровадження, що ілюструють важливість даних реального часу для прийняття рішень у управлінні водними ресурсами, а також для наукових досліджень.

Отже, збірка узагальнює сучасний стан та перспективи використання технологій автоматизованого моніторингу, висвітлюючи можливі шляхи їх розширеного впровадження для підвищення ефективності прийняття рішень та захисту прісноводних екосистем.

Ціла низка робіт присвячена розгляду перспектив застосування саме бездротових сенсорних мереж (БСМ) для моніторингу якості води.

Приміром, у статті [3] висвітлені такі переваги БСМ, як віддалений моніторинг у режимі реального часу з мінімальним людським втручанням та відносно низькою вартістю. В ній розглядаються ключові проблеми та виклики при використанні БСМ для цього застосування, у тому числі з питаннями енергоспоживання, безпеки даних, покриття та з'єднання. Запропоновані архітектури вузлів БСМ для моніторингу якості води з точки зору відстежуванних параметрів, мікроконтролерів/мікропроцесорів, стандартів бездротового зв'язку, локалізації, реалізації безпеки даних, архітектури живлення та автономності. Порівнюються переваги та недоліки різних бездротових стандартів зв'язку, зокрема, ZigBee, Bluetooth, LoRaWAN та SigFox. У праці висвітлюються сучасні дослідження та розробки в сфері моніторингу якості води за допомогою БСМ, зазначаючи їх потенційні переваги, але також обмеження та проблемні місця. Наголошується на необхідності врахування питань енергоефективності, безпеки, покриття та з'єднання під час проектуванні майбутніх систем БСМ для цього застосування.

У статті [4] розглядається застосування Інтернету речей (IoT) та сенсорних технологій для вдосконалення систем моніторингу навколишнього середовища, здійснено ґрунтовний огляд останніх досягнень у використанні IoT та бездротових сенсорних мереж для моніторингу різних компонентів довкілля. Автори аналізують переваги застосування IoT та сенсорів для моніторингу якості повітря, води, ґрунту, а також для виявлення забруднення та стихійних лих. Аналізуються ключові виклики та обмеження існуючих систем, зокрема енергоспоживання, діапазон зв'язку, безпека даних тощо. Обговорюються новітні технології та рішення, спрямовані на подолання таких проблем, висвітлені перспективні підходи до моніторингу навколишнього середовища за допомогою IoT, зокрема використання гібридних мереж, енергоефективних протоколів, хмарних обчислень, машинного навчання та інтелектуального аналізу даних. Наводяться приклади успішного впровадження таких систем у різних галузях. Окрім того, запропоновані рекомендації щодо підвищення ефективності та масштабованості IoT-систем моні-

торингу довкілля, а також окреслює напрямки майбутніх досліджень у цій галузі.

У дослідженні [5] представлено систему моніторингу водного середовища на основі БСМ. Автори пропонують архітектуру та дизайн БСМ для збору даних про якість води в режимі реального часу. Запропонована система складається з кількох вузлів БСМ, обладнаних датчиками для вимірювання основних параметрів якості води, таких як температура, рН, окисно-відновний потенціал та інші. Вузли БСМ передають зібрані дані до центральної базової станції через бездротовий зв'язок стандарту ZigBee. База даних на базовій станції зберігає отримані дані якості води. Вони можуть бути проаналізовані локально або передані до віддаленого моніторингового центру через Інтернет за допомогою зв'язку GPRS. Це забезпечує можливість дистанційного відстеження стану водного середовища. У статті детально описується апаратна та програмна реалізація вузлів БСМ і базової станції. Розглядаються питання енергоспоживання, топології мережі та протоколів маршрутизації. Також представлені результати експериментальної перевірки роботи системи. Автори демонструють потенціал використання БСМ для ефективного та гнучкого моніторингу якості води з високою часовою та просторовою роздільною здатністю.

У праці [6] представлено SmartCoast – БСМ систему для моніторингу якості води. Автори пропонують архітектуру БСМ, яка складається з багатofункціональних вузлів сенсорів, здатних вимірювати ключові параметри якості води. Вузли БСМ SmartCoast оснащені датчиками для вимірювання температури, рН, електропровідності, розчиненого кисню, мутності, фосфатів та глибини води. Вони використовують стандарт бездротового зв'язку ZigBee для передачі даних до базової станції. Базова станція збирає дані від усіх вузлів мережі та передає їх на центральний сервер для обробки, аналізу та візуалізації. Система забезпечує моніторинг якості води в режимі реального часу з високою часовою та просторовою роздільною здатністю. У статті описуються апаратні та програмні компоненти вузлів БСМ SmartCoast, а також їх корпуси з водонепроникним захистом стандарту IP68. Обговорюються питання живлення, енергоспоживання та автономності роботи вузлів. Автори повідомляють про успішну експлуатацію пілотної системи SmartCoast для моніторингу прибережних вод.

Отже, актуальність і перспективність розвитку розподілених БСМ-систем моніторингу стану водних ресурсів у реальному часі не викликає сумнівів. Проте, варто наголосити, що ключовим компонентом всіх таких систем є мережа датчиків, які безпосередньо реєструють фізичні показники якості води. Від повноти даних, що постачаються цими датчиками, залежить достовірність прогнозів та ефективність прийняття рішень автоматизованими моніторинговими системами.

У науковому доробку [7] автори висвітлюють ключові технології для оцінювання безпеки моніторингових сенсорів, що використовуються в галузі водного господарства та гідроенергетики. Акцентується увага на важливості забезпечення надійності та точності сенсорів для ефективного моніторингу безпеки гідротехнічних споруд. Автори розглядають різні типи сенсорів, які застосовуються для моніторингу гребель, водосховищ, гідроелектростанцій тощо, включаючи датчики переміщення, тиску, температури, фільтрації та інші. Аналізуються фактори, які можуть впливати на точність вимірювань сенсорів, такі як умови навколишнього середовища, старіння матеріалів, електромагнітні завади. У статті представлені ключові методи оцінювання характеристик сенсорів, зокрема калібрування, випробування на стійкість до впливу факторів навколишнього середовища, виявлення відмов та аналіз причин. Пропонуються підходи до забезпечення надійності та стабільності роботи моніторингових систем на основі сенсорів. Крім того, розглядаються питання обробки та аналізу даних моніторингу з метою своєчасного виявлення потенційних загроз безпеці гідротехнічних споруд. Загалом стаття надає огляд ключових технологій для підвищення ефективності моніторингу безпеки об'єктів водного господарства та гідроенергетики за допомогою сенсорних систем.

У Статті [8] наведені новітні розробки та впровадження системи моніторингу ґрунтових вод з використанням smart-сенсорів. Автори представляють інноваційний підхід до збору та аналізу даних про стан ґрунтових вод з використанням бездротових сенсорних вузлів. Система складається з багатьох розподілених сенсорних вузлів, здатних вимірювати різноманітні параметри, такі як рівень води, температура, провідність та концентрація різних забруднювачів. Дані з сенсорів надсилаються до центрального вузла через бездротову мережу зв'язку. Центральний вузол агрегує та аналізує дані, забезпечуючи можливість моніторингу в режимі реального часу. Представлено результати пілотної реалізації системи та продемонстровано її ефективність у забезпеченні своєчасного виявлення змін у якості ґрунтових вод. Запропонований підхід може допомогти у розробці більш ефективних стратегій управління водними ресурсами та захисту навколишнього середовища.

У європейських країнах поверхневі води контролюються постійними моніторинговими станціями державних органів відповідно до Водної рамкової директиви (2000/60/ЄС) та національного водного законодавства [9]. Крім того, водопостачальні компанії також контролюють поверхневі чи ґрунтові води поблизу водозабору для очищення питної води, а також питну та стічну води. Частина моніторингу здійснюється датчиками, однак вони використовуються лише для базових фізико-хімічних параметрів, таких як витрата, каламутність, рН, температура,

електропровідність та тиск. Окрім цих параметрів і залежно від конкретних вимог на кожному об'єкті, також можуть контролюватися в режимі онлайн інші параметри, такі як хлор, фторид, нітрати, кількість частинок або загальний органічний вуглець.

За останні роки, зважаючи на побоювання можливого навмисного чи випадкового забруднення, що може досягти кінцевого споживача, системи раннього попередження стали прийнятною альтернативою для керівників водогосподарських об'єктів. Система раннього попередження є інтегрованою системою для онлайн-моніторингу, збору даних, аналізу, інтерпретації та передачі даних моніторингу, які потім можуть використовуватися для прийняття рішень достатньо рано, щоб захистити здоров'я населення та навколишнє середовище та мінімізувати непотрібне занепокоєння й незручності для громадськості. Для цього невеликі та середні підприємства випускають на ринок нові датчики для виявлення хімічних і мікробіологічних сполук, вимірюючи одиничні або комбінацію параметрів одночасно. Крім того, через велику кількість зібраних даних необхідне зручне та надійне програмне забезпечення для обробки всіх згенерованих даних і надання чіткої інформації кінцевому користувачеві.

Основні недоліки на даний момент для ефективного впровадження датчиків полягають у тому, що, з одного боку, відсутні стандарти для тестування на забруднення питної води як в ЄС, так і в США, а з іншого боку, існують слабкі зв'язки між доступними технологіями датчиків і нормативними актами з якості води.

В огляді [10] всебічно розглядаються різноманітні типи сенсорів для визначення якості води, що активно досліджуються та комерціалізуються на сучасному етапі. Основна увага приділяється новітнім розробкам у галузі оптичних, електрохімічних та біологічних датчиків для виявлення та кількісного визначення ключових забруднювачів води, таких як важкі метали, поверхнево-активні речовини, патогенні мікроорганізми та інші органічні сполуки. Автор детально аналізує принципи роботи, переваги, обмеження та сфери застосування різних типів сенсорів. Окремо висвітлюються перспективні підходи з використанням нанотехнологій, біоміметичних матеріалів та мікрофлюїдних систем для підвищення чутливості, селективності, швидкодії та зменшення вартості датчиків якості води. Розглядається питання розробки багатофункціональних сенсорних платформ та систем для одночасного виявлення кількох цільових аналітів. Обговорюються також виклики та можливі шляхи підвищення надійності, стабільності та стійкості датчиків в умовах польового застосування.

Збірка [11] присвячена новітнім розробкам у галузі «розумних» датчиків та систем для моніторингу якості води в режимі реального часу. Книга охоплює широкий спектр тем, від фундаментальних

принципів роботи різних типів сенсорів до практичних застосувань у контролі забруднення води. Автори розглядають перспективні технології, такі як нанохімічні та біосенсори, безпроводні сенсорні мережі, роботизовані системи відбору проб води та інтелектуальні алгоритми обробки даних. Особлива увага приділяється питанням підвищення точності, чутливості, селективності та довговічності сенсорів в умовах польового застосування. Збірка містить конкретні приклади успішного використання «розумних» датчиків для моніторингу різних забруднювачів води, у тому числі важких металів, пестицидів, нафтопродуктів, токсичних речовин та патогенних мікроорганізмів. Наведені практичні рекомендації щодо вибору, розміщення, калібрування та обслуговування сенсорних систем.

Підводячи підсумок можна стверджувати, що має місце актуальна потреба в розподілених автоматизованих моніторингових БСМ-системах контролю стану водних ресурсів, провідною частиною яких є мережа сенсорів безпосереднього вимірювання в реальному часі фізико-хімічних показників якості води. Водночас, використані в створених сучасних системах датчики деяких фізичних показників, наприклад електропровідності води, не дозволяють отримати достатній рівень однозначності щодо причин погіршення цих показників. На наш погляд, доповнення стандартної кондуктометрії, сенсорами електрохімічно-імпедансної спектроскопії (EIS-сенсорами) суттєвим чином розширює можливості таких систем. Так класичний інтегральний показник загальної електропровідності не дозволяє отримати ні кількісних ні якісних даних щодо природи окремих компонент сумішевих забруднювачів. Водночас більш складний за формою сигнал EIS-сенсорів відкриває можливість диференційованого визначення концентрації і рухливості кожної компоненти забруднювачів. Однак в сучасних відкритих джерелах відомості про використання таких сенсорів в системах екологічного моніторингу водних ресурсів майже не зустрічаються.

Новизна. Напідставі результатів моделювання фарадеевського механізму переносу електричного струму в водних розчинах електролітів для були отримані залежності електрохімічного імпедансу водних розчинів від концентрації і рухливості носіїв заряду. Запропонована методика визначення концентрації дисоційованих молекул в воді за умови невизначеності їх хімічного складу та часткова ідентифікація домішкових речовин за характерними фрагментами спектрів електрохімічного імпедансу. Зазначено, що кількісний аналіз форми EIS-сигналу дозволяє незалежне вимірювання концентрації та рухливості носіїв заряду в випадку присутності у воді забруднювачів невстановленої природи.

Викладення основного матеріалу. Електропровідність рідин, зокрема електропровід-

ність води підтримується іонами розчинених в ній електролітичних речовин. Згідно з механізмом перенесення зарядів в рідинному середовищі за Фарадеєм при постійному струмі вона дорівнює:

$$Y_s = F \sum_i z_i \mu_i n_i \quad (1)$$

тут і далі z_i, μ_i, n_i – заряд, рухливість та концентрація i -го компонента розчинених електролітів відповідно; F – константа Фарадея.

Такий мультиплікативний зв'язок електропровідності з трьома незалежними характеристиками речовини не дозволяє здійснювати однозначний контроль за кількістю і міграцією небезпечних забруднювачів в водних середовищах. Проблема неоднозначності визначення концентрації неідентифікованих речовин методами кондуктометрії не може бути знята навіть для випадку, коли концентрація цільової речовини в розчині суттєво переважає концентрацію решти домішок і їх присутністю можна знехтувати. Так на рис. 1 наведено результати лабораторних досліджень електропровідності розчинів різних солей лужних металів. Вимірювання проводили на приготовлених в лабораторії розчинах вуглекислого калію (K_2CO_3), вуглекислого натрію (Na_2CO_3) та йодиду калію (KI).

Електропровідність розчинів міряли промисловим кондуктометричним сенсором з платиновими електродами – DJS-10. Цифрове оброблення сигналу сенсора здійснювали стандартним ARDUINO-модулем, який входив в комплект поставки сенсора.

Отримані результати переконливо свідчать про непридатність кондуктометрії для контролю концентрації цільових сполук невстановленого хімічного складу в водних розчинах. Так для йодистого та вуглекислого калію за одного і того ж значення електропровідності в 1.6 Sm різниця в концентрації іонів калію в розчині складає ≈ 100 ppm.

Така різниця в результатах пояснюється тим фактом, що інтегральна електропровідність визначається не тільки перенесенням позитивних іонів калію але і перенесенням негативних іонів кислотного залишку. При цьому рухливість іонів вуглецевої кислоти приблизно 1.2 рази менша за рухливість іонів йоду.

Для окремого визначення концентрації та рухливості іонів цільових сполук пропонується додатково вимірювати імпеданс водних розчинів. Оскільки імпеданс вимірюють за допомогою змінної напруги, металеві електроди сенсорів для його реєстрації можуть бути ізольовані від розчину електроліту. Такі сенсори ще називають безконтактними сенсорами. Конструкція безконтактних сенсорів має ту перевагу, що запобігає руйнуванню сенсорів в агресивних розчинах. Реєстрацію електрохімічного імпедансу розчинів електролітів в широкому діапазоні частот зондувального сигналу називають Електрохімічно-імпедансною спектроскопією (EIS).

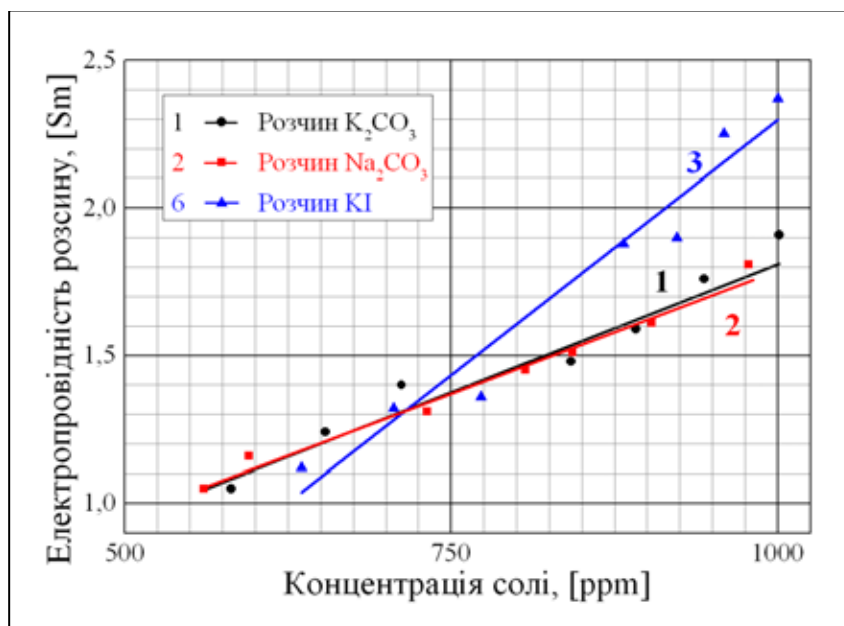


Рис. 1. Залежність електропровідності від концентрації водного розчину солей лужних металів. Криві 1, 2, 3 представляють залежності для розчину вуглекислого калію, вуглекислого натрію та йодиду калію – відповідно

EIS є достатньо поширеним методом аналізу електролітів. Проте його стандартні методики ґрунтуються на порівняльному аналізі експериментально вимірених ЕІ-спектрів досліджуваних речовин з еталонними спектрами. Вони потребують лабораторних умов, наявності відповідних баз даних і використання людського інтелекту. В зв'язку з цим метою даних досліджень є створення методів попереднього цифрового оброблення сигналу EIS-сенсорів, які на основі характерних особливостей форми ЕІ-спектрів визначатимуть окремо концентрацію і рухливість іонів забруднювачів в реальному часі. Саме ці дві диференціальні характеристики передаватимуться бездротовими каналами зв'язку до моніторингової системи. При цьому концентрація забруднювача правитиме за цільову характеристику стану водного середовища, а рухливість іонів буде маркером тої чи іншої речовини, за якою здійснюється контроль. Паралельні вимірювання інтегральної електропровідності води даватимуть додатковий контроль як стану водного середовища за стандартним показником, так і контроль достовірності отриманих результатів EIS і кондуктометрії.

Теорія імпедансу розчину електролітів в присутності фарадеевських реакцій за наявності масопереносу достатньо повно наведена в монографії [12]. Згідно з цією теорією, нелінійна залежність імпедансу розчинів електролітів від частоти поданої на електрохімічну комірку змінної напруги є наслідком сумісного протікання низки процесів. Це фарадеевське перенесення струму крізь рідинне середовище позитивними і негативними іонами розчинених електролітів. З цим процесом пов'язують омичний опір розчину. Саме його вимірюють

поширеними кондуктометричними сенсорами. Інший процес, це формування в околиці поверхні електродів подвійних шарів Нернста внаслідок окислювально відновлювальних (redox) процесів на поверхні електродів. З цим явищем пов'язують ємнісну компоненту імпедансу розчину. Процес перенесення електронів з поверхні електродів до redox-центрів в об'ємі розчинів пов'язують з імпедансом Фарадея. Для безконтактних сенсорів постачальниками електронів на поверхню електродів можуть бути негативні іони електролітів розчину, оскільки проникнення електронів з металевого електрода крізь діелектрик мало імовірно. Імпеданс Фарадея, в свою чергу, розглядають, як такий, що складається з переносу заряду, пов'язаного із кінетикою гетерогенного електрохімічного процесу за припущення, що redox-центри не адсорбуються на поверхні електрода і так званого імпедансу Варбурга (Warburg), який описує ускладнення транспорту маси redox-центрів до поверхні електрода внаслідок дифузійного характеру їх руху.

Загальний імпеданс електрохімічної комірки, в якій відбуваються всі перелічені процеси, може бути представлений еквівалентною електротехнічною схемою рис. 2, яку ще називають електричне коло Рендла.

Омичний опір розчину є величиною, оберненою до провідності Y_s . Для змінного струму вона дається співвідношенням:

$$Y_s = Fz\mu n + j\epsilon_{sl}\omega \quad (2)$$

тут і далі ϵ_{sl} – діелектрична проникність розчину, ω – частота змінної напруги, поданої на електрохімічну комірку, j – уявна одиниця.

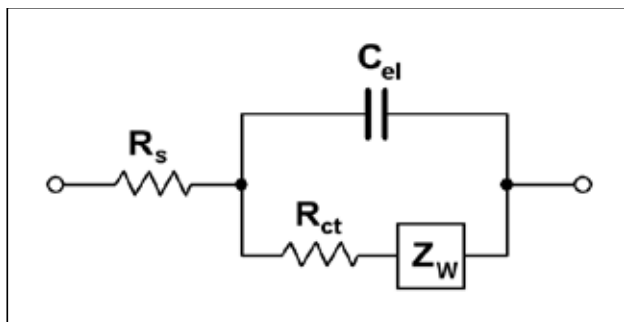


Рис. 2. Еквівалентна електротехнічна схема фарадеевської електрохімічної комірки. R_s – омичний опір розчину, C_{el} – електрична ємність приелектродних подвійних шарів Нернста, R_{ct} – омичний опір приелектродних подвійних шарів Нернста, Z_w – імпеданс Варбурга, пов'язаний з redox-процесами в при-електродному шарі

Ємність подвійного шару Нернста дається співвідношенням [13]:

$$C_{el} = \frac{\epsilon_{sl}\epsilon_0}{\delta_{dl}} \quad (3)$$

тут ϵ_0 – діелектрична проникність вакууму, δ_{dl} – товщина подвійного шару Нернста. Згідно з [13] $\delta_{dl} = \sqrt{\pi Dt}$, де D – коефіцієнт дифузії редокс-центрів, t – характерний час життя подвійного шару.

Для змінної напруги частотою ω він дорівнює $\frac{2\pi}{\omega}$. Враховуючи відоме співвідношення Ейнштейна, що зв'язує рухливість і коефіцієнт дифузії $D = \frac{kT}{e} \mu$, можна записати:

$$C_{el} = \sqrt{\frac{\epsilon_{sl}^2 \epsilon_0^2 e}{2\pi^2 \mu kT}} \omega^{1/2} \quad (4)$$

тут k – константа Больцмана, e – елементарний заряд, T – температура розчину.

Омичний опір подвійного шару Нернста і імпеданс Варбурга згідно з [12] можуть бути записані як:

$$R_{ct} = \frac{RT}{k^0 z^2 F^2 n} \quad (5)$$

$$Z_w = \sqrt{\frac{R^2 e}{2kF^4}} (1-j) \left(\frac{T\omega}{\mu z^4 n^2} \right)^{1/2} \quad (6)$$

тут k^0 – константа швидкості редокс-реакцій, R – універсальна газова константа.

Всі співвідношення записані для електрохімічної комірки з одиничною площею поверхні електродів.

Для наведеної на рис. 2 еквівалентної схеми електрохімічної комірки Фарадея були проведені обчислення імпедансних спектрів в діапазоні частот від 0.001 до 1000 Гц при різних значеннях концентрації і рухливості носіїв заряду. Розрахунки імпедансу при зростанні концентрації розчину за сталої рухливості іонів електроліту проводили в межах значень кон-

центрації розчину від 10^2 до 10^5 ppm для значення рухливості 10^{-4} м²/В·с. Розрахунки імпедансу при зростанні рухливості іонів електроліту за сталої концентрації розчину проводили в межах значень рухливості від 10^{-4} до 10^{-1} м²/В·с для значення концентрації 10^2 ppm.

Традиційно імпедансні спектри представляють у вигляді залежності реактивної складової імпедансу від активної складової. Таку форму представлення ЕІ-спектрів називають діаграмою Найквіста або годографом. Напрямок зростання аргументу годографу протилежний до напрямку зростання частоти змінної напруги.

В результаті розрахунків було отримано еволюцію форми годографу імпедансу електрохімічної комірки Фарадея внаслідок зміни концентрації носіїв заряду за сталої рухливості іонів електроліту у вигляді 3D-поверхні, представленої на рис. 3.

Перерізи цієї поверхні, паралельні площині імпедансів, представляють собою ЕІ-спектри у вигляді годографу для заданої концентрації носіїв заряду. Графік а) зображає еволюцію годографа від концентрації в однаковому масштабі відносних одиниць при різних концентраціях розчину електролітів. На графіку б) наведені годографи імпедансу активна і реактивна складові якого нормовані на своє максимальне значення при кожному значенні концентрації. Представлення а) зручне для аналізу чутливості імпедансу розчину до зміни відповідного фактору. Представлення б) відтворює зміну параметрів форми годографу від кількісних характеристик електроліту в розчині.

Як показали результати розрахунків, має місце сильна залежність і абсолютної величини імпедансу електрохімічної комірки від концентрації електроліту, і характерних ділянок його форми. Досліджуваний діапазон концентрації іонів електроліту можна умовно розділити на два інтервали. В межах концентрації від 10^2 до 10^3 ppm відбувається помітна зміна форми годографа із слабким зменшенням площі під ним. В межах концентрацій від 10^3 до 10^5 ppm форма годографа практично не міняється, в той час як площа під ним дуже швидко асимптотично прямує в 0.

Така поведінка імпедансу розчину електролітів може бути пояснена тим, що починаючи з певного значення концентрації носіїв заряду рідину можна розглядати як провідник, активним опором якого можна нехтувати порівняно з реактивним. В еквівалентній схемі (рис. 2) омичні опори R_s і R_{ct} треба замінити коротко замкненими з'єднаннями і форма годографу такої комірки визначатиметься виключно електричною ємністю подвійного шару Нернста, яка за нормальних умов залежить виключно від рухливості носіїв заряду і імпедансом Варбурга, в якому відношення реактивної компоненти до активної (кут нахилу прямої) також не залежить від концентрації носіїв заряду. Загальне зменшення площі під

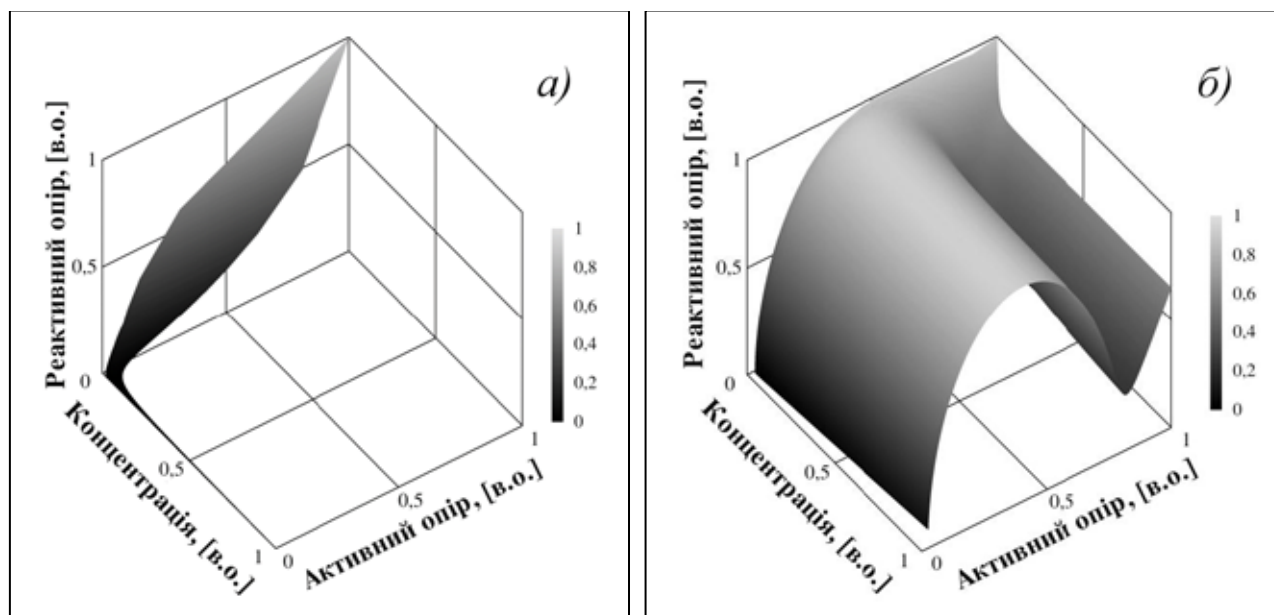


Рис. 3. Еволюція годографа імпедансу розчину електроліту при зростанні концентрації за сталої рухливості носіїв заряду в приведених до одиниці значеннях величин. Графік а) відповідає випадку нормування на максимум всього масиву перерізів. Графік б) – випадку нормування значень кожного перерізу на власні максимуми

годографом в даному випадку пояснюється тим, що модуль імпедансу Варбурга є обернено-пропорційним концентрації. За зростання її значення перенесення струму крізь подвійний шар Нернста визначною мірою забезпечується redox-центрами. Отже малою реактивною провідністю подвійного шару по відношенню до паралельно підключеного адмітансу Варбурга можна знехтувати. Тобто в області великих концентрацій адмітанс Варбурга шунтує ємність подвійного шару Нернста і площа під годографом зменшується обернено пропорційно концентрації носіїв заряду.

На рис. 4 представлено результати розрахунків еволюції годографу імпедансу електрохімічної комірки Фарадея при зростанні рухливості за сталої концентрації носіїв заряду. Графік а) зображає еволюцію годографа в однаковому масштабі відносних одиниць при різних значеннях рухливості іонів електроліту. На графіку б) наведені годографи імпедансу активна і реактивна складові яких нормовані на своє максимальне значення при кожному значенні рухливості.

Досліджуваний діапазон зростання рухливості іонів електроліту також має дві характерних ділянки. На інтервалі значень рухливості від 10^{-4} до $10^{-3} \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ має місце трансформація форми імпедансу електрохімічної комірки, подібна до тої, що відбувалась при зростанні концентрації. При цьому площа під годографом змінюється більш повільно ніж у випадку зростання концентрації. Що стосується ділянки в межах значень рухливості 10^{-3} до $10^{-1} \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ то на ній форма годографу не залежить від рухливості і не змінюється. При цьому ділянка годографа, пов'язана з імпедансом Варбурга, практично зникає. Площа

під кривою годографа також слабо чутлива до зміни рухливості. Така властивість може бути пояснена тим фактом, що із збільшенням рухливості омичний опір розчину і модуль імпедансу Варбурга прямують до нуля і вибувають з механізмів формування загального імпедансу. Фактично весь імпеданс електрохімічної комірки визначається паралельним RC-контуром, який складається з провідності і ємності подвійного шару Нернста. Провідність подвійного шару забезпечується перенесенням електронів і не залежить від рухливості redox-центрів, якими є іони електроліту. Ємність подвійного шару визначається виключно товщиною подвійного шару Нернста, а вона пропорційна корню квадратному від рухливості. Тобто залежність ємності а отже загального імпедансу такої RC-комірки від рухливості є слабкою. Загалом чутливість імпедансу до зміни рухливості значно менша ніж чутливість до зміни концентрації. Саме тому імпеданс як фізичну характеристику якості водних речурсів доцільніше використовувати для здійснення моніторингу саме концентрації забруднювачів а не для їх надійної ідентифікації.

Проте, встановлення характерних точок імпедансу розчину електролітів на годографі відкриває можливість отримання кількісної міри концентрації іонів електролітів в розчині і їх рухливості незалежно. Отже визначена рухливість іонів може бути маркером досліджуваної речовини, моніторинг концентрації якої здійснюють в реальному часі.

На рис. 5 наведено узагальнену діаграму Найквіста, на якій відмічені характерні точки, що дозволяють завдяки попередній цифровій обробці сигналу сенсора отримати відповідні величини.

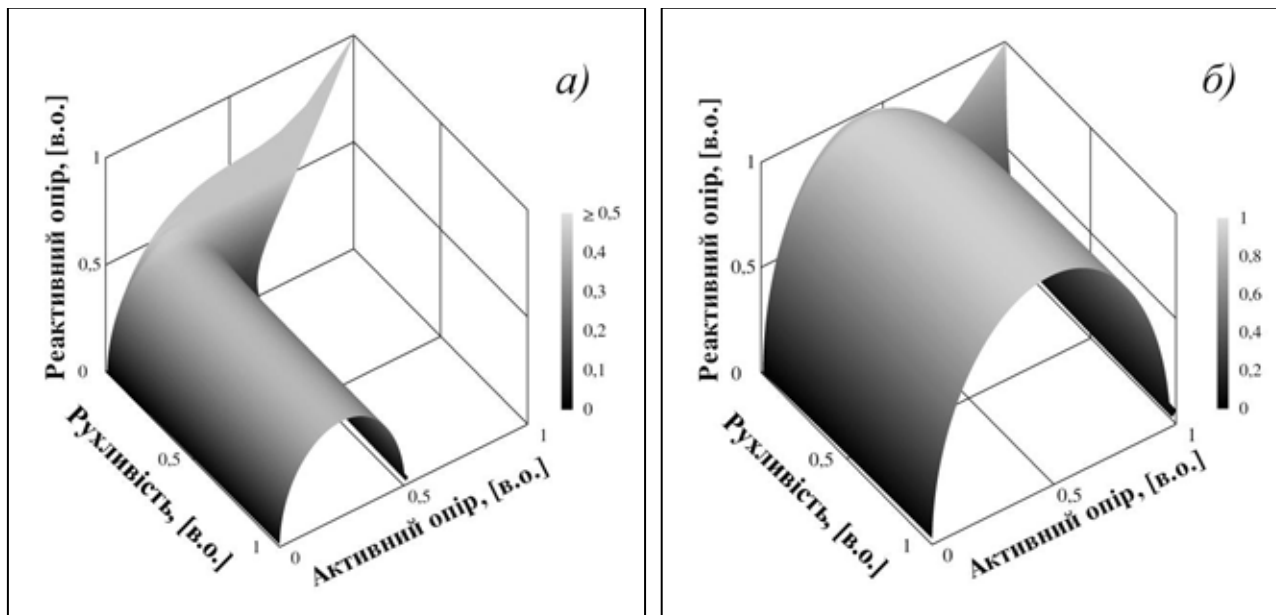


Рис. 4. Еволюція годографа імпедансу розчину електроліту при зростанні рухливості за сталої концентрації носіїв заряду в приведених до одиниці значеннях величин. Графік а) відповідає випадку нормування на максимум всього масиву перерізів. Графік б) – випадку нормування значень кожного перерізу на власні максимуми

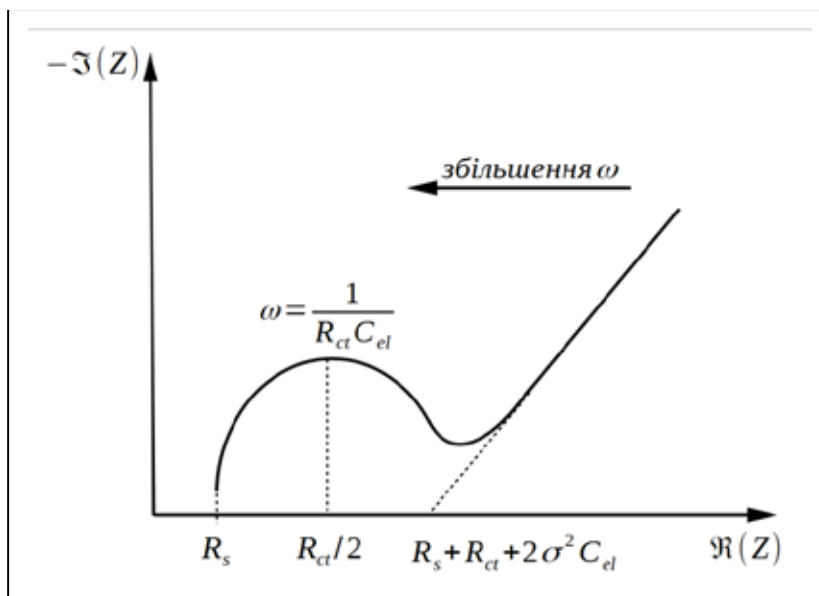


Рис. 5. Узагальнена діаграма Найквіста імпедансу електрохімічної комірки Фарадея

Узагальнені діаграма Найквіста має три характерних ділянки. Це ділянка, яку умовно можна назвати ділянкою Варбурга, оскільки вона визначається виключно імпедансом Варбурга. Вона розташована в область низьких частот. На практиці це, як правило частоти менші від 10–40 Гц. На діаграмі ділянка Варбурга представлена похилою прямою лінією під кутом 45° до осі координат.

Інша ділянка може бути названа ділянкою Нернста, оскільки вона відтворює імпеданс паралельного RC-контура, утвореного подвійним шаром

Нернста. На діаграмі вона розташована в високочастотній області звукового діапазону і вище: 10²–10⁴ Гц. На діаграмі вона представлена фрагментом еліпса, півосі якого орієнтовані вздовж осей координат.

Так звана, перехідна ділянка гладко зв'язує ділянки Нернста та Варбурга і в частотному діапазоні імпедансу розташована між ними. Ця нелінійна ділянка не має теоретично визначеної апроксимаційної кривої і її характерні точки не беруть участь в запропонованих методах визначення концентрації і рухливості іонів електроліту.

Характерними точками годографа, на яких ґрунтується методика визначення концентрації та рухливості іонів електроліту є перетин вертикальної асимптоти, до якої прямує годограф в області високих частот, з віссю активних опорів. На рис. 5 вона позначена, як R_s . Ця точка відповідає значенню омичного опору розчину електролітів. Іншою характерною точкою є положення на осі активних опорів точки перетину півосей еліпсу, який апроксимує ділянку Нернста. На рис. 5 ця точка позначена як $R_{ct}/2$ і відповідає половині значення омичного опору подвійного шару Нернста. Важливою особливістю цієї характерної точки є той факт, що частота зондувального сигналу для цієї точки збігається з резонансною частотою RC -контур, утвореного подвійним шаром Нернста: $\omega = \frac{1}{R_{ct}C_{el}} \equiv \omega_{rc}$;

Останньою характерною точкою, яку легко визначити на основі теорії формування імпедансу розчинів електроліту, є точка перетину продовження прямої лінії ділянки Варбурга з віссю активних опорів. На узагальненій діаграмі вона позначена як $R_s + R_{ct} + 2\sigma^2 C_{el}$, де $\sigma = \sqrt{\frac{R^2 T e}{2k\mu n^2 z^4 F^4}}$.

Оскільки експериментальне вимірювання ділянки Варбурга пов'язане з достатньо складними вимірюваннями слабо змінюваних сигналів, а за певних значеннях рухливості іонів взагалі відсутня на годографі, для вимірювань в польових умовах остання характерна точка носить виключно академічний характер. В запропонованій методиці ця характерна точка не використовується. Виходячи із співвідношень (2, 5) можна показати, що:

$$n = \frac{RT}{k^0 z^2 F^2 R_{ct}} \quad (6)$$

$$\mu = \frac{R_{ct} k^0 z F}{R_s RT} \quad (7)$$

Таким чином при обробленні сигналу безконтактного EIS-сенсора за накопиченими значеннями його відгуку на серію зондувальних гармонічних сигналів в діапазоні частот від 10^2 до 10^5 Гц необхідно обчислити реактивну і активну компоненти імпедансу робочого об'єму сенсора для кожної частоти вказаного діапазону. Розрахувати параметри апроксимаційної кривої для наближення експериментальних даних за критерієм найменших квадратів. З апроксимаційної кривої визначити положення характерних точок R_s і $R_{ct}/2$. За отриманими значеннями та формулами (6, 7) розрахувати значення цільових характеристик розчину. Варто зауважити, що і рухливість і концентрація за запропонованою методикою визначатимуться з точністю до заряду іонів електролітів z і константи швидкості redox-процесів k^0 . Проте, визначивши з масиву експериментальних даних і апроксимаційної кривої резонансну частоту

подвійного шару Нернста можна отримати вираз для рухливості, який не потребує знання заряду іонів і константи швидкості:

$$\mu = \frac{\varepsilon_{sl}^2 \varepsilon_0^2 e}{2\pi^2 kT} R_{ct}^2 \omega_{rc}^3 \quad (8)$$

А скориставшись співвідношенням (7) визначити добуток константи швидкості redox-процесів на валентність іонів електроліту:

$$k^0 z = \frac{\varepsilon_{sl}^2 \varepsilon_0^2 e R}{2\pi^2 kF} R_s R_{ct} \omega_{rc}^3 \quad (9)$$

Таким чином остаточно співвідношення для розрахунку концентрації та рухливості:

$$\mu = \gamma R_{ct}^2 \omega_{rc}^3 \quad (10)$$

$$n = (Fz\mu R_s)^{-1}$$

де $\gamma = \frac{\varepsilon_{sl}^2 \varepsilon_0^2 e}{2\pi^2 kT}$ – константа, яка залежить від параметрів середовища і не залежить від хімічних властивостей іонів електроліту. Правда концентрація в співвідношеннях (10) все ще залежить від заряду іонів електроліту, але однозначне встановлення значення маркера речовини дозволяє здійснювати надійний моніторинг концентрації забруднювача не за абсолютним значенням концентрації, а, наприклад, за добутком концентрації на валентність. Взяти проби води в контрольних точках моніторингу, можна лабораторним хімічним аналізом води встановити тип забруднювача, і таким чином відновити абсолютні значення концентрації в експериментально визначених просторово-часових розподілах відносних даних. При цьому прив'язку відповідних розподілів до ідентифікованих лабораторним шляхом речовин необхідно здійснювати за абсолютним значенням рухливості, яка запропонованим методом визначається точно.

Головні висновки. Як наслідок моделювання процесів перенесення струмів водними розчинами електролітів за умови наявності окислювально – відновлювальних процесів було показано перевагу використання безконтактних сенсорів електрохімічного імпедансу над традиційними кондуктометричними сенсорами. Встановлено, що використання сенсорів електрохімічного імпедансу дозволяє незалежно вимірювати абсолютне значення рухливості і абсолютне значення добутку концентрації на заряд іонів. В результаті аналізу критичних точок годографа імпедансу водного розчину електролітів була запропонована методика попереднього оброблення сигналу безконтактного емнісного сенсора для реєстрації рухливості і відносної концентрації іонів електроліту в режимі реального часу. Зазначено, що додаткове оснащення бездротових моніторингових систем якості водних ресурсів мережею безконтактних інтелектуальних сенсорів електрохімічного імпедансу суттєвою мірою вдосконалив такі сис-

теми дозволяють здійснювати моніторинг за окремими компонентами забруднювачів водних ресурсів.

Перспективи використання результатів дослідження. Результати виконаних теоретичних досліджень – важливе підґрунтя для створення безконтактних інтелектуальних сенсорів електрохіміч-

ного імпедансу. У найближчій перспективі можлива змога провести експериментальні дослідження дослідно-конструкторських прототипів таких сенсорів з метою втілення, викладених в статті теоретичних положень, у практичні інженерно-технічні розробки.

Література

1. WaterSentinel Online Water Quality Monitoring as an Indicator of Drinking Water Contamination//EPA, Draft, Version 1.0, December 12, 2005
2. Real-Time Water Quality Monitoring: Benefits for decision making / Thomas Saleh, Madeline Stanley//2023 International Institute for Sustainable Development, IISD-ELA REPORT
3. Space-earth based Integrated Monitoring System for Water Environment/Rei LIU, Tao XIE, Qiao WANG, Honghua. LI//Procedia Environmental Sciences 2 (2010) 1307–1314
4. Advancement of Environmental Monitoring System Using IoT and Sensor: A Comprehensive Analysis/Suprava Ranjan Laha*, Binod Kumar Pattanayak and Saumendra Pattnaik//AIMS Environmental Science, 9(6): 771–800.
5. Design of a Water Environment Monitoring System Based on Wireless Sensor Networks/Peng Jiang 1, Hongbo Xia, Zhiye He and Zheming Wang//Sensors 2009, 9, 6411–6434.
6. O’Flynn, B.; Martínez-Català, F.; Harte, S.; O’Mathuna, C.; Cleary, J.; Slater, C.; Regan, F.; Diamond, D.; Murphy, H. SmartCoast: A Wireless Sensor Network for Water Quality Monitoring. 32nd IEEE Conference on Local Computer Networks, 2007. LCN 2007, Dublin, Ireland, October 15–18, 2007; pp. 815–816.
7. Key techniques for evaluation of safety monitoring sensors in water conservancy and hydropower engineering /Yan XIANG, Lin WANG, Zhan-jun WANG, Hui YUAN, Yun-jie GUAN//Water Science and Engineering, 2012, 5(4): 440-449
8. Ground Water Monitoring using Smart Sensors/Srikanth Anumalla, Byrav Ramamurthy, David C. Gosselin, Mark Burbach//EEE International Conference on Electro Information Technology, 2005, Digital Object Identifier: 10.1109/EIT.2005.1626962
9. Jordi Raich Review of sensors to monitor water quality//Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2013, p.p. 33, ISBN 978-92-79-34618-7.
10. Peter Kruse, Review on Water Quality Sensors//Peter Kruse 2018 J. Phys. D: Appl. Phys. 51 203002
11. Subhas Chandra Mukhopadhyay and Alex Mason Smart Sensors for Real-Time Water Quality Monitoring//Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013, p.p. 285
12. Andrzej Lasia Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications//© Springer Science+Business Media New York, 2014, p.p. 369, ISBN 978-1-4614-8932-0, DOI 10.1007/978-1-4614-8933-7.
13. Geometrical Insights of Transient Diffusion Layers/Ángela Molina, Joaquín González, Francisco Martínez-Ortiz, and Richard G. Compton//J. Phys. Chem. C 2010, 114, 4093–4099, DOI10.1021/jp9115172.