

Разработка лабораторного кондуктометра на основе аддитивных технологий и исследование характеристик ионоселективных электродов из различных электропроводящих компонентов

Антонина А. Филимонова	¹	aachichirova@mail.ru	 0000-0001-6238-188X
Алена Ю. Власова	¹	vlasovaay@mail.ru	 0000-0001-8520-5432
Егор С. Майоров	¹	mes.tegatu@gmail.com	 0009-0006-3925-1458
Рузина Ф. Камалиева	¹	rruzzi@ya.ru	 0009-0001-0427-9358
Андрей А. Филимонов	¹	vip.jokermigel@mail.ru	 0009-0000-8251-5267
Наталия Д. Чичирова	¹	ndchichirova@mail.ru	 0000-0001-8635-9177

¹ Казанский государственный энергетический университет, ул. Красносельская, 51, г. Казань, 420066, Россия

Аннотация. Работа посвящена актуальной проблеме контроля ионного состава водных сред, имеющей значение для энергетики, экологии и биомедицины. В статье рассмотрены современные тенденции развития ионоселективных электродов (ИСЭ) как перспективных инструментов для оперативного анализа. Особое внимание уделено разработке новых ионофоров, экологичных пластификаторов, технологиям миниатюризации и способам увеличения срока службы сенсоров. В экспериментальной части исследования разработан и апробирован лабораторный кондуктометр на основе оригинальной ячейки, изготовленной методом 3D-печати. Проведена сравнительная оценка электродов из различных материалов: меди, графита и композитных полимерных материалов с добавлением графитового порошка. Методика основана на калибровке системы по эталонному раствору с известной проводимостью, что позволяет рассчитывать удельную электропроводность исследуемых растворов. Результаты показали, что медные электроды обеспечивают высокую точность измерений, в то время как графитовые демонстрируют завышенные показания в области низких концентраций из-за особенностей своей поверхности. Работа подтверждает эффективность предложенного подхода и формирует основу для дальнейших исследований в области разработки оптимизированных электродных материалов для ионоселективных электродов.

Ключевые слова: ионоселективный электрод, кондуктометрия, ионный состав, атомная электростанция, аддитивные технологии, экспресс-анализ, ионофора.

Development of a laboratory conductometer based on additive technologies and study of the characteristics of ion-selective electrodes made of various electrically conductive components

Antonina A. Filimonova	¹	aachichirova@mail.ru	 0000-0001-6238-188X
Alena Yu. Vlasova	¹	vlasovaay@mail.ru	 0000-0001-8520-5432
Egor S. Mayorov	¹	mes.tegatu@gmail.com	 0009-0006-3925-1458
Ruzina F. Kamaliev	¹	rruzzi@ya.ru	 0009-0001-0427-9358
Andrey A. Filimonov	¹	vip.jokermigel@mail.ru	 0009-0000-8251-5267
Natalia D. Chichirova	¹	ndchichirova@mail.ru	 0000-0001-8635-9177

¹ Kazan State Power Engineering University, Krasnoselskaya Str., 51 Kazan, 420066, Russia

Abstract. This study addresses the pressing issue of monitoring the ionic composition of aqueous media, which is of significant importance for the energy sector. Particular attention is paid to the development of new ionophores, environmentally friendly plasticizers, miniaturization technologies, and methods for increasing the service life of sensors. In the experimental portion of the study, a laboratory conductivity meter based on a unique cell manufactured using 3D printing was developed and tested. A comparative evaluation of electrodes made of various materials was conducted: copper, graphite and composite polymers with added graphite powder. The results showed that copper electrodes provide high measurement accuracy, while graphite electrodes exhibit overestimated readings at low concentrations due to their surface properties. This study confirms the effectiveness of the proposed approach and forms the basis for further research into the development of optimized electrode materials for ion-selective electrodes.

Keywords: ion-selective electrode, conductometry, ion composition, nuclear power plant, additive technologies, express analysis, ionophore.

Для цитирования

Филимонова А.А., Власова А.Ю., Майоров Е.С., Камалиева Р.Ф., Филимонов А.А., Чичирова Н.Д. Разработка лабораторного кондуктометра на основе аддитивных технологий и исследование характеристик ионоселективных электродов из различных электропроводящих компонентов // Вестник ВГУИТ. 2026. Т. 88. № 1. С. 281–290. doi:10.20914/2310-1202-2026-1-281-290

For citation

Filimonova A.A., Vlasova A. Yu., Mayorov E.S., Kamaliev R.F., Filimonov A.A., Chichirova N.D. Development of a laboratory conductometer based on additive technologies and study of the characteristics of ion-selective electrodes made of various electrically conductive components. Vestnik VGUIT [Proceedings of VSUET]. 2026. vol. 88. no. 1. pp. 281–290. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2026-1-281-290

Введение

Контроль ионного состава водных сред является критически важной задачей для таких областей, как энергетика, экологический мониторинг и биомедицина. Особое значение оперативный анализ содержания ключевых ионов приобретает на объектах тепловой и атомной энергетики, где он напрямую влияет на безопасность, экономическую эффективность и надежность технологических процессов. Высокотехнологичные лабораторные методы, обладающие высокой точностью, не способны обеспечить непрерывный мониторинг в реальном времени, что стимулирует развитие альтернативных, более быстрых и компактных сенсорных систем.

В этом контексте совершенствование методов кондуктометрии – как инструмента интегральной оценки соледержания – представляет собой актуальное направление. Точность и надежность кондуктометрических измерений в значительной степени определяются свойствами измерительной ячейки и материалом электродов. Современные аддитивные технологии, в частности 3D-печать, открывают новые возможности для быстрого прототипирования и оптимизации геометрии измерительных ячеек. Параллельно, поиск новых, стабильных и эффективных электродных материалов, в том числе на основе композитных полимеров, остается важной научно-технической задачей.

Целью исследования является создание и валидация доступной методики экспресс-кондуктометрического анализа с использованием оригинальной 3D-печатной ячейки, а также установление зависимости точности измерений от природы и микроструктуры электродного материала.

Литературный обзор

Контроль химического состава водных сред, в частности содержания ионов щелочных (Na^+ , K^+ , Li^+) и щелочноземельных (Ca^{2+} , Mg^{2+}) металлов, является критически важной задачей в современной промышленности, экологическом мониторинге, гидрогеологии и биомедицинских исследованиях [1, 2]. Эти катионы выступают не только базовыми электролитами, регулирующими биохимические процессы в живых организмах, но и ключевыми параметрами, определяющими физико-химические свойства природных и технологических вод: жесткость, минерализацию, буферную емкость, а также служат индикаторами антропогенного воздействия и состояния сложных технологических систем. Особую значимость эта задача приобретает на объектах энергетики – тепловых (ТЭС) и атомных (АЭС) электростанциях,

где непрерывный и точный мониторинг ионов переходит из разряда аналитических задач в категорию требований безопасности и экономической эффективности. Повышенные концентрации ионов кальция и магния являются основной причиной образования нерастворимых отложений, накипи на теплообменных поверхностях, что ведет к значительным энергопотерям, перегреву и риску аварийных ситуаций [3]. Контроль натрия и калия является центральным элементом управления водно-химическим режимом (ВХР), предотвращения коррозии и обеспечения чистоты пара в турбинах. В атомной энергетике мониторинг этих ионов в контурах охлаждения критически важен для контроля радиационной обстановки и предотвращения отложений активированных продуктов коррозии [4].

Высокотехнологичные лабораторные методы анализа, например, атомно-эмиссионная спектрометрия, ионная хроматография, масс-спектрометрия, несмотря на высокую точность и чувствительность, обладают существенными недостатками для задач оперативного контроля: требуют дорогостоящего оборудования, квалифицированного персонала, длительной пробоподготовки и, как правило, проводятся в лабораторных условиях, что исключает возможность непрерывного мониторинга в реальном времени [5].

В этом контексте ионоселективные электроды (ИСЭ) представляют собой перспективную альтернативу. Метод потенциометрии, лежащий в их основе, предлагает ряд неоспоримых преимуществ для экспресс-анализа: высокую скорость отклика, простоту конструкции и эксплуатации, низкую стоимость анализа, возможность миниатюризации и создания портативных или проточных анализаторов. Важнейшим достоинством является возможность проведения измерений непосредственно в исследуемой среде без существенной пробоподготовки и без разрушения пробы, что открывает путь к созданию систем непрерывного онлайн-контроля [6].

Исторически первыми ИСЭ стали электроды со стеклянной мембраной, предпосылки для создания которых были заложены в конце XIX века. Фундаментальный вклад в их развитие внесли Ф. Габер и З. Клеменевич (1909 г.), а также Макс Кремер, открывший в 1930-х годах селективность специального стекла к ионам натрия [7]. Теоретическое обоснование работы ИСЭ дал Б. П. Никольский, предложивший уравнение Никольского-Эйзенмана, которое описывает зависимость потенциала электрода от активности определяемого иона с учетом влияния мешающих ионов и стало основным в теории ионометрии [8].

Ограничения стеклянных электродов, например, хрупкость, высокое сопротивление, неудовлетворительная селективность в сложных средах стимулировали поиск новых типов мембран. Появились твердотельные, кристаллические электроды, такие как фторид-селективный электрод на основе монокристалла LaF_3 (1966 г.) [9], и революционное направление – жидкостные, жидкостно-мембранные электроды. Концепция последних основана на использовании органического растворителя с ионофором – липофильным комплексообразователем, селективно связывающим и переносящим ионы. Прорывом стало применение синтетических макроциклических соединений – краун-эфиров, а также открытие практически идеального ионофора для K^+ – природного антибиотика валиномицина (1973 г.) [10]. Для преодоления эксплуатационных проблем классических жидкостных мембран (нестабильность, вымывание компонентов) была предложена ключевая инновация – иммобилизация активной жидкости в твердой полимерной матрице, детально описанная в работах В. Саймона и Д. Аммана [11]. Такой подход, сочетающий высокую селективность жидкостных систем с механической прочностью и воспроизводимостью, лег в основу современных пластифицированных полимерных мембран на основе ПВХ.

Современные исследования в области ИСЭ сконцентрированы на нескольких ключевых направлениях. Во-первых, это молекулярный дизайн и синтез новых высокоселективных ионофоров. Для щелочных металлов активно разрабатываются и оптимизируются макроциклические лиганды: краун-эфиры, дибензо-18-краун-6 для K^+ [12], бис(12-краун-4) эфиры и каликс[4]ареновые производные для Na^+ [15], а также их функционализированные аналоги. Для двухзарядных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+}) применяются такие нейтральные носители, как ETH 1001, ETH 129 [13], а также изучаются редокс-переключаемые лиганды на основе хинонов [14]. Ведутся поиски новых, в том числе биогенных материалов для ионофоров, например, использование хлорофилла для определения Sr^{2+} [15] или ДНК для Ba^{2+} [16].

Во-вторых, критическое внимание уделяется составу мембраны и разработке новых пластификаторов. Пластификатор (например, диоктилфталат, о-нитрофенилоктиловый эфир) не только придает мембране эластичность, но и определяет диэлектрические свойства и полярность фазы, влияя на селективность и срок службы. Актуальным трендом является

синтез «зеленых», биоразлагаемых и биосовместимых пластификаторов на основе возобновляемого сырья: эпоксицированного соевого масла [17], производных яблочной кислоты [18], фурановых соединений [19].

В-третьих, технологии массового производства ИСЭ эволюционируют в сторону миниатюризации, интеграции и автоматизации. Наряду с традиционными методами, перспективными являются аддитивные технологии: трафаретная, струйная и 3D-печать, позволяющие создавать планарные, одноразовые и мультипараметрические сенсорные чипы [20]. Развивается направление бумажных электрохимических аналитических устройств (ePAD), сочетающих низкую стоимость, портативность и возможность проведения сложных анализов [21].

Наконец, важнейшей задачей остается увеличение срока функциональной службы мембран. Основные деградиционные механизмы – вымывание, выщелачивание активных компонентов, ионофоры, пластификатора в водную фазу и биологическое обрастание поверхности. Для борьбы с этим применяются стратегии химического закрепления компонентов в полимерной сетке, использования супергидрофобных материалов, а также нанесения функциональных защитных покрытий: фотокаталитического слоя TiO_2 для самоочищения [22], наночастиц серебра [23] или гидрофильного слоя полидофамина [24] для предотвращения адсорбции биомолекул.

Таким образом, развитие ИСЭ представляет собой междисциплинарную область на стыке аналитической химии, материаловедения и микротехнологий, направленную на создание надежных, долговечных и экономичных инструментов для экспресс-анализа и непрерывного мониторинга в реальном времени.

Целью исследования является создание и валидация доступной методики экспресс-кондуктометрического анализа, изготовленной с применением медных, графитовых и 3D-печатных электродов, с использованием оригинальной 3D-печатной ячейки, а также установление зависимости точности измерений от природы и микроструктуры электродного материала.

Материалы и методы

Для проведения исследований была разработана и изготовлена специализированная измерительная ячейка. Конструкция ячейки представляла собой цилиндрическую трубу, корпус которой был изготовлен методом послойного наплавления на 3D-принтере (рисунк1). В качестве материала для печати использовалась термопластичная полиэфирная нить PETG (полиэтилентерефталатгликоль), выбранная за счет

своей химической стойкости к водным растворам электролитов, достаточной механической прочности и стабильности геометрии. Конструкция ячейки предусматривала наличие герметичной крышки с системой фиксации электродов, обеспечивающей их строго параллельное расположение и постоянное расстояние между рабочими поверхностями в течение всего цикла измерений. Расстояние между электродами варьировалось в диапазоне от 1 до 3 см в различных сериях экспериментов, что позволяло оценить влияние геометрического фактора на постоянную ячейки.



Рисунок 1. Измерительная ячейка, напечатанная на 3D-принтере

Figure 1. 3D printed measuring cell

В работе проводилась сравнительная оценка характеристик самодельного кондуктометра с использованием нескольких типов электродных материалов. В качестве пробных и базовых вариантов были выбраны металлические и углеродные электроды: медные электроды, изготовленные из медной проволоки электротехнического назначения диаметром 1,19 мм, и графитовые электроды в форме стержней диаметром 5,89 мм. Поверхность электродов перед использованием тщательно механически очищалась абразивной бумагой и обезжиривалась в ацетоне с последующей промывкой деионизованной водой.

Основным перспективным направлением, соответствовавшим цели работы, являлось исследование электродов на основе композитных проводящих полимерных материалов. Для этого были подготовлены образцы пластика, модифицированные графитовым наполнителем с соотношением 1:1, так как они обладают достаточно высокой проводимостью – 1,64 мСм/см [25]. Образцы были отформованы в виде пластин, из которых затем были вырезаны электроды шириной 10 и длиной 15 мм. Для обеспечения надежного электрического контакта с измерительной аппаратурой к каждой полимерной

пластине методом контактной пайки с использованием токопроводящего клея на основе эпоксидной смолы, наполненной серебряной пудрой, присоединялись медные выводные провода. Все электроды, независимо от материала, фиксировались внизу ячейки.

Измерения удельной электрической проводимости растворов проводились на собранной лабораторной установке, принципиальная схема которой соответствовала классическому двух-электродному методу в переменном токе. Установка состояла из следующих основных блоков (рисунок 2, 3): источник стабилизированного постоянного тока Tektronix PWS4721 Programmable DC Power Supply 0-72 V, 1,2 A; функциональный генератор частот XY-LPWM, предназначенный для преобразования постоянного тока в переменный синусоидальный сигнал с регулируемой амплитудой и частотой (диапазон рабочих частот 50 Гц – 100 кГц); цифровой мультиметр с высоким входным импедансом APPA 501, используемый в качестве вольтметра для измерения падения напряжения на измерительной ячейке; и микроамперметр OWON B35 для измерения силы тока в цепи. Использование переменного тока было принципиально важно для минимизации явления поляризации на поверхности электродов, которое искажает результаты измерений в постоянном токе за счет образования двойного электрического слоя и протекания побочных электрохимических реакций. Частота сигнала подбиралась экспериментально для каждого типа электродов с целью достижения стабильных и воспроизводимых показаний приборов.

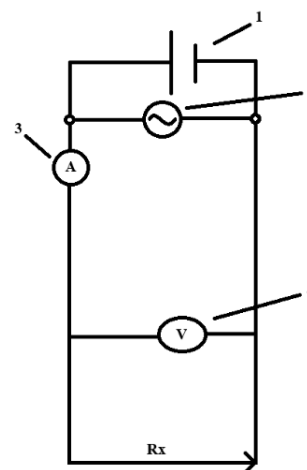


Рисунок 2. Принципиальная схема лабораторного кондуктометра, 1 – источник питания, 2 – функциональный генератор частот, 3 – микроамперметр, 4 – цифровой мультиметр

Figure 2. Schematic diagram of a laboratory conductometer, 1 – power supply, 2 – functional frequency generator, 3 – microammeter, 4 – digital multimeter

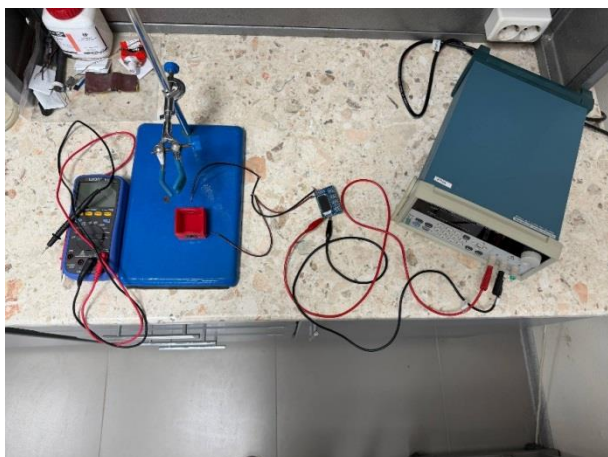


Рисунок 3. Вид цепи лабораторного кондуктометра
Figure 3. Circuit diagram of a laboratory conductometer

Объектом исследования служили водные растворы хлорида калия (KCl) различной концентрации, приготовленные растворением точной навески химически чистого реактива KCl в деионизованной воде. Была подготовлена серия растворов с концентрациями: 0,0005 М (разведение 1:200), 0,001 М (1:100), 0,005 М (1:20), 0,01 М (1:10), 0,02 М (1:5), 0,05 М (1:2) и 0,1 М. Все измерения проводились при стабильной комнатной температуре ($23 \pm 2^\circ\text{C}$), так как электропроводность сильно зависит от температуры.

Процедура измерения для каждого раствора включала следующие этапы: тщательное ополаскивание измерительной ячейки и электродов порцией исследуемого раствора; заполнение ячейки свежим раствором; подключение ячейки к измерительной цепи; включение генератора и установление заданной частоты; снятие показаний напряжения (U, В) и силы тока (I, А) после стабилизации показаний (обычно в течение 30-60 секунд). Для каждой концентрации проводилось не менее трех независимых измерений, после чего рассчитывалось среднее арифметическое значение.

Первичная обработка данных заключалась в расчете полного сопротивления измерительной ячейки (R) по закону Ома:

$$R = U / I \quad (1)$$

где U – напряжение (В), I – сила тока (А).

В данной работе постоянная ячейки ($K_{\text{яч}}$), связывающая измеренное сопротивление с удельной электропроводностью раствора, определялась не через геометрические параметры, а экспериментальным методом калибровки по эталонному раствору с известной удельной электропроводностью. В качестве первичного эталона использовался раствор KCl концентрацией 0,0005 М (разведение 1:200),

удельная электропроводность которого при 25°C составляет $\kappa_{\text{эталон}} = 0,074$ мСм/см. Для этого эталонного раствора снимались показания напряжения ($U_{\text{эталон}}$) и силы тока ($I_{\text{эталон}}$), рассчитывалось его измеренное сопротивление ($R_{\text{эталон}} = U_{\text{эталон}} / I_{\text{эталон}}$), а затем вычислялась постоянная ячейки по формуле:

$$K_{\text{яч}} = \kappa_{\text{эталон}} * R_{\text{эталон}} \quad (2)$$

Это значение $K_{\text{яч}}$, найденное для конкретной пары электродов и их взаимного расположения, характеризует всю измерительную систему в целом.

После определения постоянной ячейки в эталонном растворе, эта же константа использовалась для расчета удельной электропроводности (κ) всех последующих исследуемых растворов по следующему алгоритму:

Для каждого измеряемого раствора фиксировались значения напряжения (U) и силы тока (I).

Рассчитывалось сопротивление ячейки (R) для данного раствора:

$$R = U / I \quad (3)$$

Удельная электропроводность раствора (κ) рассчитывалась по формуле, объединяющей закон Ома и экспериментально найденную постоянную $K_{\text{яч}}$:

$$\kappa = K_{\text{яч}} / R \quad (4)$$

или, в развернутом виде, через первично измеренные величины:

$$\kappa = K_{\text{яч}} * (I / U) \quad (5)$$

где κ – удельная электропроводность раствора (мСм/см), $K_{\text{яч}}$ – постоянная ячейки, определенная по эталону (см^{-1}), I – сила тока в цепи (А), U – напряжение на ячейке (В).

Таким образом, зная постоянную ячейки, найденную в одном измерении с эталонным раствором, и измеряя всего два электрических параметра (U и I) для любого другого раствора, можно было напрямую вычислять его удельную электропроводность.

Данная процедура калибровки была выполнена отдельно для каждого типа исследуемых электродов, медь, графит, PLA с графитом, так как их поверхностные свойства и импеданс могли существенно различаться, влияя на значение постоянной $K_{\text{яч}}$. Для оценки корректности работы всей измерительной установки, рассчитанные значения удельной электропроводности для серии растворов сравнивались с данными, полученными на сертифицированных коммерческих кондуктометрах, а также с теоретическими справочными данными.

Результаты

В рамках экспериментальной работы была проведена серия кондуктометрических измерений, направленных на оценку работоспособности самодельного измерительного комплекса и сравнительный анализ характеристик различных электродных материалов. Ключевым этапом являлась калибровка системы, в ходе которой для каждой пары электродов была определена постоянная ячейки ($K_{яч}$) по эталонному раствору хлорида калия с концентрацией 0,0005 М и известной удельной электропроводностью ($\kappa_{эталон} = 0,074$ мСм/см). Результаты калибровки выявили существенную разницу в поведении электродных пар: значение постоянной ячейки для системы с медными электродами составило $K_{яч}(\text{Cu}) = 0,145$ см⁻¹, в то время как для пары графитовых электродов

этот параметр был значительно выше – $K_{яч}(\text{графит}) = 0,191$ см⁻¹. Это различие, превышающее 30%, является первым индикатором принципиально различных электрохимических и физических свойств границы раздела электрод-раствор для исследуемых материалов. Последующее использование рассчитанных констант в Формуле 5 для всего концентрационного ряда KCl позволило получить набор данных об удельной электропроводности (УЭП), которые представлены в Таблице 1. Для объективной оценки точности разработанной методики, результаты параллельно сравнивались с теоретически рассчитанными значениями УЭП, а также с показаниями двух сертифицированных коммерческих кондуктометров MW306 MAX и MILWAUKEE C65, выступавших в качестве референсного оборудования.

Таблица 1.

Удельная электропроводность (мСм/см) растворов KCl, измеренная различными методами

Table 1.

Specific conductivity (mS/cm) of KCl solutions measured by different methods

	Конц. KCl, моль/л Conc. KCl, m/l	Идеальная УЭП, мСм/см Ideal SEC, mS/cm	УЭП, мСм/см SEC, mS/cm MW306 MAX	УЭП, мСм/см SEC, mS/cm MILWAUKEE C65	УЭП, мСм/см Лабораторный кондуктометр (медь) SEC, mS/cm Laboratory conductometer (copper)	УЭП, мСм/см Лабораторный кондуктометр (графит) SEC, mS/cm Laboratory conductometer (graphite)	УЭП, мСм/см Лабораторный кондуктометр (1:1 PLA + графит) SEC, mS/cm Laboratory conductometer (1:1 PLA + graphite)
1:200	0,0005	0,074	0,0425	0,07	0,1451	0,0779	3,6602
1:100	0,0010	0,147	0,0860	0,17	0,1918	0,0976	3,7515
1:20	0,0050	0,720	0,7050	0,92	0,8743	0,5375	3,8476
1:10	0,0100	1,410	1,4420	1,91	1,4711	1,0689	4,1350
1:5	0,0200	2,770	2,7790	3,71	2,6941	2,2682	4,9527
1:2	0,0500	6,700	6,6800	8,87	6,5311	6,6428	5,4677
0,1 моль/л mol/l	0,1000	12,900	13,0600	16,89	13,0623	13,2857	7,3363

Обсуждение

Разработанная и реализованная методика, основанная на простом принципе калибровки по одному эталону и последующем использовании фундаментального соотношения по Формуле 5, продемонстрировала свою оперативную работоспособность и адекватность для быстрой оценки электропроводности. Кривая зависимости измеренной УЭП от концентрации электролита, построенная по данным для обоих типов электродов, имеет ярко выраженный возрастающий характер, что полностью согласуется с теорией электролитической проводимости и подтверждает корректность общего подхода. Однако детальный анализ данных выявляет значительные различия в качестве работы электродов из разных материалов, что требует отдельного рассмотрения.

Система на основе медных электродов показала исключительно хорошие результаты. В диапазоне концентраций от 0,005 М до 0,1 М наблюдается практически полное совпадение рассчитанных значений УЭП как с теоретическими данными, так и с показаниями коммерческого кондуктометра MW306 MAX. Среднее отклонение в этом рабочем диапазоне не превышает 2-3%, что можно считать отличным результатом для лабораторного макета. Такая высокая точность свидетельствует о низкой поляризуемости гладкой поверхности меди в условиях примененного переменного тока, стабильности омического контакта и эффективном подавлении паразитных электрохимических процессов на границе раздела фаз. Данный факт подтверждает, что медь, несмотря на свою химическую активность, в данной конфигурации и при использовании инертного

электролита (KCl) ведет себя как условно неполяризуемый электрод, пригодный для кондуктометрических измерений.

Напротив, поведение графитовых электродов оказалось менее предсказуемым и точным. В области низких и средних концентраций (0,001–0,01 М) систематически наблюдается значительное завышение измеренных значений УЭП относительно теоретических. Например, для раствора 0,001 М расхождение достигает 30%. Этот эффект может быть объяснен комплексом взаимосвязанных факторов, характерных для материалов с развитой пористой поверхностью. Во-первых, высокая шероховатость и удельная поверхность графита приводят к формированию двойного электрического слоя (ДЭС) с существенно большей емкостью по сравнению с гладкой медью. Даже при использовании переменного тока полная компенсация импеданса ДЭС может не достигаться, что вносит дополнительную погрешность в измерение активной составляющей сопротивления раствора. Во-вторых, на процессы переноса заряда на границе графит-электролит могут влиять специфические адсорбционные явления и кинетические ограничения. В-третьих, собственное объемное и контактное сопротивление графитового стержня и места его соединения с тоководом может быть выше, чем у монолитной медной проволоки, что также искажает результаты, особенно при малых токах. Интересно отметить, что в области высоких концентраций (0,05–0,1 М) расхождение данных для графита с теоретическими и данными по меди резко сокращается. Это можно объяснить тем, что при высокой ионной силе раствора сопротивление самого

электролита становится доминирующим в полном импедансе системы, нивелируя влияние паразитных параметров электродов.

Стоит отметить, что электроды с содержанием PLA и графита в массовом соотношении 1:1 показали себя значительно хуже остальных электродов (рисунок 4). Их значения кардинально отличаются от металлических и графитовых аналогов. Как видно из Таблицы 1, рассчитанные для них значения УЭП на несколько порядков завышены и практически не зависят от концентрации раствора KCl в изученном диапазоне. Данное anomальное поведение является прямым следствием выраженной пористой микроструктуры композитного материала.

Высокая пористость электродов PLA, смешанных с графитом, формирует сложную систему микрополостей и каналов, которые резко увеличивают фактическую площадь контакта материала с раствором по сравнению с его геометрической поверхностью. Это приводит к нескольким ключевым эффектам, искажающим результаты кондуктометрии. Во-первых, значительная часть объема пор заполняется электролитом, создавая дополнительные, плохо контролируемые пути для протекания тока. Во-вторых, развитая внутренняя поверхность способствует интенсивному формированию двойного электрического слоя с большой суммарной ёмкостью, что вносит доминирующую реактивность составляющую в импеданс системы. В результате измеряемое активное сопротивление ячейки, используемое в расчётах, оказывается искусственно заниженным, что и приводит к завышению вычисляемых значений УЭП.

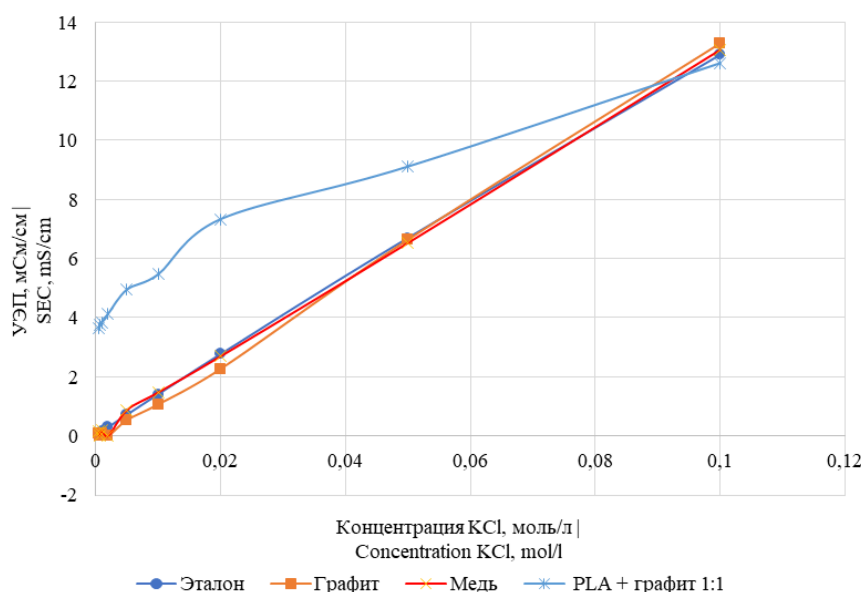


Рисунок 4. Сравнение УЭП лабораторных кондуктометров с эталонным значением
Figure 4. Comparison of the SEC of laboratory conductometers with the standard

Сравнение данных, полученных на самодельном кондуктометре с медными электродами, с показаниями двух коммерческих приборов дает важную информацию для валидации методики. Наблюдается высокая степень согласованности с коммерческим кондуктометром MW306 MAX по всему изученному диапазону концентраций. Незначительные отклонения носят случайный характер и находятся в пределах ожидаемой погрешности для подобных измерений, что является убедительным доказательством корректности примененного подхода к калибровке и измерению.

В то же время, данные с коммерческого кондуктометра MILWAUKEE C65 демонстрируют устойчивое систематическое завышение значений УЭП относительно всех других источников данных (теории, MW306 MAX, лабораторный прибор). Поскольку это наблюдается для всей серии растворов, наиболее вероятной причиной является неверно установленная или изменившаяся в процессе эксплуатации постоянная измерительной ячейки самого прибора MILWAUKEE C65. Этот факт подчеркивает важность регулярной проверки и калибровки даже сертифицированного оборудования и косвенно подтверждает надежность результатов, полученных в данной работе с помощью откалиброванного самодельного макета.

К основным источникам погрешности в проведенных экспериментах можно отнести: 1) Поляризационные эффекты, особенно выраженные для графита, которые не были полностью устранены выбранным режимом переменного тока; 2) Временную нестабильность системы, обусловленную возможным окислением поверхности медных электродов или изменением смачиваемости графита в ходе цикла измерений; 3) Пористость электродов.

Заключение

Проведенная экспериментальная работа позволила сделать ряд существенных заключений. Во-первых, была успешно разработана, реализована и апробирована конструкция лабораторного кондуктометра на базе оригинальной ячейки, изготовленной аддитивным методом, и измерительной цепи с генератором переменного тока. Предложенная методика однократной калибровки по эталонному раствору с последующим

расчетом удельной электропроводности по формуле подтвердила свою оперативность, простоту и физическую корректность для анализа водных растворов электролитов.

Во-вторых, сравнительный анализ электродных материалов выявил их принципиально разные характеристики. Медные электроды продемонстрировали высокую точность и надежность, обеспечив отклонение от теоретических значений менее 3% в широком диапазоне концентраций (0,005–0,1 М) и отличную корреляцию с данными прецизионного коммерческого прибора. Это делает их предпочтительным выбором для подобных кондуктометрических измерений благодаря низкой поляризуемости и стабильности поверхности. В то же время графитовые электроды, несмотря на химическую инертность, показали систематическое завышение показаний, особенно при низких концентрациях, что связано с высокой развитостью их поверхности и значительной емкостью двойного электрического слоя. Их эффективное применение требует дополнительной оптимизации условий измерений.

Наконец, полученные результаты имеют важное практическое значение, создавая основу для следующего этапа исследований. Выявленные закономерности влияния материала и микроструктуры электрода на результат измерений будут непосредственно применены для изучения и оптимизации параметров перспективных электродов на основе композитных полимерных материалов, наполненных многостенными углеродными нанотрубками. Выявленные закономерности влияния материала и микроструктуры электрода на результат измерений будут непосредственно применены для изучения и оптимизации параметров перспективных электродов на основе композитных полимерных материалов, наполненных многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ). При этом ключевым направлением станет целенаправленное управление морфологией композита для устранения негативного влияния пористости на точность кондуктометрического анализа.

Благодарности

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 25-29-00306, <https://rscf.ru/project/25-29-00306/>

Литература

- 1 Журавская Н.Е., Стефанович П.И., Стефанович И.С. Потенциальные риски при аварии на атомной станции // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F. Строительство. Прикладные науки. 2021. № 8. С. 25–32.
- 2 Бдицких А.В., Петрова А.Н., Дударев В.И. Сравнение изменений физико-химических показателей водоподготовки ТЭЦ // Вестник магистратуры. 2025. № 5-3 (164). С. 13–16.
- 3 Ефимова Д.Д. Совершенствование методов подготовки воды на ТЭС // Фундаментальные и прикладные научные исследования: инноватика в современном мире. 2021. С. 55–62.
- 4 Чириков М.Е., Гусаров А.С. К вопросу автоматизации водоподготовки и химводоочистке в энергетике // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. 2023. № 1-2 (76). С. 118–123.
- 5 Marcinek S., Chmielewska-Smietanko D., Pawlak M. et al. Revised application of copper ion selective electrode (Cu-ISE) in marine waters: A new meta-calibration approach // Talanta. 2021. V. 226. P. 122–170. doi: 10.1016/j.talanta.2021.122170

- 6 Belyustin A.A., Ivanovskaya I.S. The Glass Electrode and Electrode Properties of Glasses // Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture. 2021. V. 1. P. 609–617. doi: 10.1002/9781118801017.ch2.1
- 7 Pirzada M., Altintas Z. Historical development of sensing technology // Fundamentals of Sensor Technology. Woodhead Publishing, 2023. P. 3–16. doi: 10.1016/B978-0-323-88431-0.00001-6
- 8 Mele L.J., Gajda M., Bednarczyk M. et al. Selectivity, sensitivity and detection range in ion-selective membrane-based electrochemical potentiometric sensors analyzed with poisson-boltzmann equilibrium model // IEEE Sensors Journal. 2022. V. 22. № 15. P. 15010–15021. doi: 10.1109/JSEN.2022.3188432
- 9 Tataru R., Nishio S., Tsukazaki H. et al. All-Solid-State Ion-Selective Electrode Inspired from All-Solid-State Li-Ion Batteries // Analytical Chemistry. 2025. V. 97. № 9. P. 4819–4823. doi: 10.1021/acs.analchem.4c05810
- 10 Ross J.W. Calcium-Selective Electrode with Liquid Ion Exchanger // Science. 1967. V. 156. № 3780. P. 1378–1379. doi: 10.1126/science.156.3780.1378
- 11 Morf W.E., Ammann D., Pretsch E., Simon W. Carrier antibiotics and model compounds as components of selective ion-sensitive electrodes // International Symposium on Selective Ion-Sensitive Electrodes. Butterworth-Heinemann, 1973. P. 421–439. doi: 10.1016/B978-0-408-70331-4.50029-0
- 12 Shu Y., Li C., Li Y. et al. Dibenzo-18-crown-6/Polyacrylonitrile (PAN) nanofibers for metal ions adsorption: adsorption studies for Na⁺ and K⁺ // Polymer Bulletin. 2022. V. 79. № 8. P. 6275–6288. doi: 10.1007/s00289-021-03850-3
- 13 Bondar A.V., Keresten V.M., Mikhelson K.N. Registration of small (below 1%) changes of calcium ion concentration in aqueous solutions and in serum by the constant potential coulometric method // Sensors and Actuators B: Chemical. 2022. V. 354. P. 131231. doi: 10.1016/j.snb.2021.131231
- 14 Anchaliya D., Sharma U. Selective bulk liquid membrane carrier facilitated transport of Mg²⁺ over Li⁺, Na⁺, K⁺ and Ca²⁺ metal ions using naphthoquinone derived redox-switchable ionophores // Main Group Metal Chemistry. 2017. V. 40. № 1-2. P. 27–33. doi: 10.1515/mgmc-2017-0023
- 15 Mizani F., Saffari S., Paieghadr M. Trace amounts determination of barium ions by a new ion-selective electrode based on 4', 4'' (5'')-Di-Tert-Butyldibenzo-18-Crown-6 // Analytical and Bioanalytical Electrochemistry. 2023. V. 15. № 1. P. 47–56.
- 16 Zareh M.M., Abdel-Ghani N.T., Al-Sabbagh A.M. et al. DNA as a polyionic ionophore for barium sensor // BMC Chemistry. 2025. V. 19. № 1. P. 172. doi: 10.1186/s13065-025-01452-8
- 17 He W., Wu H., Chen L. et al. Green plasticizers derived from epoxidized soybean oil for poly (vinyl chloride): Continuous synthesis and evaluation in PVC films // Chemical Engineering Journal. 2020. V. 380. P. 122532. doi: 10.1016/j.cej.2019.122532
- 18 Park M., Lee D., Lee S. et al. Renewable malic acid-based plasticizers for both PVC and PLA polymers // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2020. V. 88. P. 148–158. doi: 10.1016/j.jiec.2020.03.045
- 19 Hao Y., Li Y., Zhang H. et al. Synthesis and evaluation of bio-based plasticizers from 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid for poly (vinyl chloride) // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2020. V. 59. № 40. P. 18290–18297. doi: 10.1021/acs.iecr.0c03571
- 20 Li L., Wang J., Zhu C. et al. Printing technologies for the fabrication of ion-selective electrodes // Sensing and Bio-Sensing Research. 2024. V. 44. P. 100650. doi: 10.1016/j.sbsr.2024.100650
- 21 Noviana E., McCord C.P., Clark K.M. et al. Electrochemical paper-based devices: Sensing approaches and progress toward practical applications // Lab on a Chip. 2020. V. 20. № 1. P. 9–34. doi: 10.1039/C9LC00903E
- 22 Liu T., Liang R., Qin W. Anti-fouling TiO₂-Coated polymeric membrane ion-selective electrodes with photocatalytic self-cleaning properties // Analytical Chemistry. 2023. V. 95. № 16. P. 6577–6585. doi: 10.1021/acs.analchem.2c04567
- 23 Qi L., Cheng Y., Liu Y. et al. Polymeric membrane ion-selective electrodes with anti-biofouling properties by surface modification of silver nanoparticles // Sensors and Actuators B: Chemical. 2021. V. 328. P. 129014. doi: 10.1016/j.snb.2020.129014
- 24 Jiang X., Wang C., Zhang H. et al. Improving the biocompatibility of polymeric membrane potentiometric ion sensors by using a mussel-inspired polydopamine coating // Analytical Chemistry. 2019. V. 91. № 10. P. 6424–6429. doi: 10.1021/acs.analchem.9b00661
- 25 Филимонова А.А., Власова А.Ю., Камалиева Р.Ф. и др. Создание электропроводящего композита с полимерными материалами для 3D-печати на основе поверхностной модификации // Вестник ВГУИТ. 2025. Т. 87. № 3. С. 241–248. doi: 10.20914/2310-1202-2025-3-241-248

References

- 1 Zhuravskaya N.E., Stefanovich P.I., Stefanovich I.S. Potential Risks in the Event of an Accident at a Nuclear Power Plant. Bulletin of Polotsk State University. Series F. Construction. Applied Sciences. 2021. no. 8. pp. 25–32. (in Russian).
- 2 Bditikh A.V., Petrova A.N., Dudarev V.I. Comparison of Changes in Physicochemical Indicators of CHP Water Treatment. Master's Journal. 2025. no. 5-3 (164). pp. 13–16. (in Russian).
- 3 Efimova D.D. Improvement of Water Treatment Methods at Thermal Power Plants. In: Fundamental and Applied Scientific Research: Innovation in the Modern World. 2021. pp. 55–62. (in Russian).
- 4 Chirikov M.E., Gusarov A.S. On the Issue of Automation of Water Treatment and Chemical Water Treatment in the Energy Sector. International Journal of Humanities and Natural Sciences. 2023. no. 1-2 (76). pp. 118–123. (in Russian).
- 5 Marcinek S. et al. Revised application of copper ion selective electrode (Cu-ISE) in marine waters: A new meta-calibration approach. Talanta. 2021. vol. 226. article 122170. doi: 10.1016/j.talanta.2021.122170.
- 6 Belyustin A.A., Ivanovskaya I.S. The Glass Electrode and Electrode Properties of Glasses. In: Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture. 2021. vol. 1. pp. 609–617.
- 7 Pirzada M., Altintas Z. Historical development of sensing technology. In: Fundamentals of Sensor Technology. Woodhead Publishing, 2023. pp. 3–16.
- 8 Mele L.J. et al. Selectivity, sensitivity and detection range in ion-selective membrane-based electrochemical potentiometric sensors analyzed with poisson-boltzmann equilibrium model. IEEE Sensors Journal. 2022. vol. 22. no. 15. pp. 15010–15021. doi: 10.1109/JSEN.2022.3184789.
- 9 Tataru R. et al. All-Solid-State Ion-Selective Electrode Inspired from All-Solid-State Li-Ion Batteries. Analytical Chemistry. 2025. vol. 97. no. 9. pp. 4819–4823. doi: 10.1021/acs.analchem.4c05847.
- 10 Ross J.W. Calcium-Selective Electrode with Liquid Ion Exchanger. Science. 1967. vol. 156. no. 3780. pp. 1378–1379. doi: 10.1126/science.156.3780.1378.
- 11 Morf W.E. et al. Carrier antibiotics and model compounds as components of selective ion-sensitive electrodes. In: International Symposium on Selective Ion-Sensitive Electrodes. Butterworth-Heinemann, 1973. pp. 421–439.
- 12 Shu Y. et al. Dibenzo-18-crown-6/Polyacrylonitrile (PAN) nanofibers for metal ions adsorption: adsorption studies for Na⁺ and K⁺. Polymer Bulletin. 2022. vol. 79. no. 8. pp. 6275–6288. doi: 10.1007/s00289-021-03805-8.
- 13 Bondar A.V., Keresten V.M., Mikhelson K.N. Registration of small (below 1%) changes of calcium ion concentration in aqueous solutions and in serum by the constant potential coulometric method. Sensors and Actuators B: Chemical. 2022. vol. 354. article 131231. doi: 10.1016/j.snb.2021.131231.

- 14 Anchaliya D., Sharma U. Selective bulk liquid membrane carrier facilitated transport of Mg^{2+} over Li^+ , Na^+ , K^+ and Ca^{2+} metal ions using naphthoquinone derived redox-switchable ionophores. *Main Group Metal Chemistry*. 2017. vol. 40. no. 1-2. pp. 27–33. doi: 10.1515/mgmc-2017-0012.
- 15 Mizani F., Saffari S., Paieghadr M. Trace amounts determination of barium ions by a new ion-selective electrode based on 4', 4'' (5'')-Di-Tert-Butyldibenzo-18-Crown-6. *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*. 2023. vol. 15. no. 1. pp. 47–56.
- 16 Zareh M.M. et al. DNA as a polyionic ionophore for barium sensor. *BMC Chemistry*. 2025. vol. 19. no. 1. article 172. doi: 10.1186/s13065-025-01418-6.
- 17 He W. et al. Green plasticizers derived from epoxidized soybean oil for poly (vinyl chloride): Continuous synthesis and evaluation in PVC films. *Chemical Engineering Journal*. 2020. vol. 380. article 122532. doi: 10.1016/j.cej.2019.122532.
- 18 Park M. et al. Renewable malic acid-based plasticizers for both PVC and PLA polymers. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2020. vol. 88. pp. 148–158. doi: 10.1016/j.jiec.2020.04.011.
- 19 Hao Y. et al. Synthesis and evaluation of bio-based plasticizers from 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid for poly (vinyl chloride). *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020. vol. 59. no. 40. pp. 18290–18297. doi: 10.1021/acs.iecr.0c02718.
- 20 Li L. et al. Printing technologies for the fabrication of ion-selective electrodes. *Sensing and Bio-Sensing Research*. 2024. vol. 44. article 100650. doi: 10.1016/j.sbsr.2024.100650.
- 21 Noviana E. et al. Electrochemical paper-based devices: Sensing approaches and progress toward practical applications. *Lab on a Chip*. 2020. vol. 20. no. 1. pp. 9–34. doi: 10.1039/C9LC00903E.
- 22 Liu T., Liang R., Qin W. Anti-fouling TiO_2 -Coated polymeric membrane ion-selective electrodes with photocatalytic self-cleaning properties. *Analytical Chemistry*. 2023. vol. 95. no. 16. pp. 6577–6585. doi: 10.1021/acs.analchem.2c05531.
- 23 Qi L. et al. Polymeric membrane ion-selective electrodes with anti-biofouling properties by surface modification of silver nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021. vol. 328. article 129014. doi: 10.1016/j.snb.2020.129014.
- 24 Jiang X. et al. Improving the biocompatibility of polymeric membrane potentiometric ion sensors by using a mussel-inspired polydopamine coating. *Analytical Chemistry*. 2019. vol. 91. no. 10. pp. 6424–6429. doi: 10.1021/acs.analchem.8b05370.
- 25 Filimonova A.A., Vlasova A.Yu., Kamaliev R.F., Mayorov E.S., Filimonov A.A. Creation of an Electrically Conductive Composite with Polymer Materials for 3D Printing Based on Surface Modification. *Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies*. 2025. vol. 87. no. 3. pp. 241–248. doi: 10.20914/2310-1202-2025-3-241-248 (in Russian).

Сведения об авторах

Антонина А. Филимонова д.т.н., доцент, зав. кафедрой, кафедра автономная распределённая энергетика, Казанский государственный энергетический университет, ул. Красносельская, 51, г. Казань, 420066, Россия, aachichirova@mail.ru
[ID https://orcid.org/0000-0001-6238-188X](https://orcid.org/0000-0001-6238-188X)

Алена Ю. Власова к.т.н., доцент, кафедра атомные и тепловые электрические станции, Казанский государственный энергетический университет, ул. Красносельская, 51, г. Казань, 420066, Россия, vlasovaay@mail.ru
[ID https://orcid.org/0000-0001-8520-5432](https://orcid.org/0000-0001-8520-5432)

Егор С. Майоров студент, инженер, лаборатория «Лаборатория спецводоочистки и контроля качества теплоносителя на атомных электрических станциях», Казанский государственный энергетический университет, ул. Красносельская, 51, г. Казань, 420066, Россия, mes.tegatu@gmail.com
[ID https://orcid.org/0009-0006-3925-1458](https://orcid.org/0009-0006-3925-1458)

Рузина Ф. Камалиева студент, инженер, кафедра атомные и тепловые электрические станции, Казанский государственный энергетический университет, ул. Красносельская, 51, г. Казань, 420066, Россия, rruzzi@ya.ru
[ID https://orcid.org/0009-0001-0427-9358](https://orcid.org/0009-0001-0427-9358)

Андрей А. Филимонов студент, лаборант-исследователь, лаборатория «Лаборатория спецводоочистки и контроля качества теплоносителя на атомных электрических станциях», Казанский государственный энергетический университет, ул. Красносельская, 51, г. Казань, 420066, Россия, vip.jokermigel@mail.ru
[ID https://orcid.org/0009-0000-8251-5267](https://orcid.org/0009-0000-8251-5267)

Наталья Д. Чичирова д.х.н., профессор, зав. кафедрой, кафедра атомные и тепловые электрические станции, Казанский государственный энергетический университет, ул. Красносельская, 51, г. Казань, 420066, Россия, ndchichirova@mail.ru
[ID https://orcid.org/0000-0001-8635-9177](https://orcid.org/0000-0001-8635-9177)

Вклад авторов

Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about authors

Antonina A. Filimonova Dr. Sci. (Engin.), assistant professor, Head of Department of Autonomous Distributed Energy, Kazan State Power Engineering University, Krasnoselskaya Str., 51 Kazan, 420066, Russia, aachichirova@mail.ru
[ID https://orcid.org/0000-0001-6238-188X](https://orcid.org/0000-0001-6238-188X)

Alena Yu. Vlasova Cand. Sci. (Engin.), assistant professor, Department of nuclear and thermal power plants, Kazan State Power Engineering University, Krasnoselskaya Str., 51 Kazan, 420066, Russia, vlasovaay@mail.ru
[ID https://orcid.org/0000-0001-8520-5432](https://orcid.org/0000-0001-8520-5432)

Egor S. Mayorov student, research engineer, Laboratory for Specialized Water Purification and Coolant Quality Control at Nuclear Power Plants, Kazan State Power Engineering University, Krasnoselskaya Str., 51 Kazan, 420066, Russia, mes.tegatu@gmail.com
[ID https://orcid.org/0009-0006-3925-1458](https://orcid.org/0009-0006-3925-1458)

Ruzina F. Kamaliev student, research engineer, Department of nuclear and thermal power plants, Kazan State Power Engineering University, Krasnoselskaya Str., 51 Kazan, 420066, Russia, rruzzi@ya.ru
[ID https://orcid.org/0009-0001-0427-9358](https://orcid.org/0009-0001-0427-9358)

Andrey A. Filimonov student, laboratory researcher, Laboratory for Specialized Water Purification and Coolant Quality Control at Nuclear Power Plants, Kazan State Power Engineering University, Krasnoselskaya Str., 51 Kazan, 420066, Russia, vip.jokermigel@mail.ru
[ID https://orcid.org/0009-0000-8251-5267](https://orcid.org/0009-0000-8251-5267)

Natalia D. Chichirova Dr. Sci. (Chem.), professor, head of department, atomic and thermal power plants department, Kazan State Power Engineering University, Krasnoselskaya Str., 51 Kazan, 420066, Russia, ndchichirova@mail.ru
[ID https://orcid.org/0000-0001-8635-9177](https://orcid.org/0000-0001-8635-9177)

Contribution

All authors are equally involved in the writing of the manuscript and are responsible for plagiarism

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила 10/01/2025	После редакции 18/01/2025	Принята в печать 20/02/2026
Received 10/01/2025	Accepted in revised 18/01/2025	Accepted 20/02/2026