DOI: 10. 13382/j. jemi. B2003454

微电极材料极化特性研究*

张 峰 杨文阳

(西安石油大学 计算机学院 西安 710065)

摘 要:为了研究银、铂、玻碳、金、铜电极的极化特性,确定每种材料电极的最佳应用场景,对表面微电极型式进行了详细的理论分析、模型仿真和水槽测量研究,获得了一种表面微电极材料极化阻抗评测方法。结果表明,铂和玻碳电极测量准确度最优, 银电极性能稍次于铂和玻碳电极,金电极仅在 50 kHz以上可以适用。综合准确度、灵敏度和可靠度,玻碳电极综合性能最优, 其余依次为银、铂、金、铜电极。铂和玻碳电极更适合于阻抗谱应用,银、铂和玻碳电极非常适合于电阻抗扫描或断层成像。单 频电阻抗测量频率较低时可选择银、铂和玻碳电极,频率较高时可选择金、铂和玻碳电极。

关键词:电阻抗;电极化;表面微电极;准确度;灵敏度;可靠度;盐水槽

中图分类号: TN704; TH79 文献标识码: A 国家标准学科分类代码: 510.40

Study on polarization characteristics of micro-electrode materials

Zhang Feng Yang Wenyang

(College of Computer Science, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: In order to study the polarization characteristics of silver, platinum, glassy carbon, gold and copper electrodes and determine the best application scenario of each material electrode, a detailed theoretical analysis, model simulation and flume measurement of surface micro-electrode types are carried out, and a polarization impedance evaluation method of surface micro-electrode materials is obtained. The results show that the measurement accuracy of platinum and glassy carbon electrode is the best, the performance of silver electrode is slightly inferior to that of platinum and glassy carbon electrode, and the gold electrode can only be used above 50 kHz. In terms of accuracy, sensitivity and reliability, the comprehensive performance of glassy carbon electrodes is the best, followed by silver, platinum, gold and copper electrodes. Platinum and glassy carbon electrodes are more suitable for impedance spectroscopy applications, while silver, platinum and glassy carbon electrodes are very suitable for electrical impedance scanning or tomography. Silver, platinum and glassy carbon electrodes can be selected for lower frequency impedance measurement, while gold, platinum and glassy carbon electrodes can be selected for higher frequency.

Keywords: impedance; electric polarization; surface micro-electrode; accuracy; sensitivity; reliability; brine tank

0 引 言

电极是电阻抗扫描成像(electrical impedance scanning, EIS)^[1-2]、电阻抗断层成像(electrical impedance tomography, EIT)^[3-5]以及阻抗谱(impedance spectrum, IS)^[6-9]测量等的最前端检测器件,它的性能直接影响到后续一系列硬件、软件处理,是影响成像和信号检测质量

的核心环节。王化祥等^[10]分析了 EIT 复合电极的几何结构,指出电极越宽则极化阻抗越小,但对内部电场分布影响越大。Wang 等^[11]通过实验指出,平板指型微电极的几何参数直接影响电极测量的灵敏度。Pliquett 等^[12]和Schwan 等^[13]均认为,电极微小化会增强电极的寄生电容效应,会使电极测量偏离理想化。从成像角度分析,电极大则极化阻抗小,灵敏度增加但图像分辨率会降低;电极小则极化阻抗大,看似图像分辨率大但测量灵敏度会降

收稿日期: 2020-09-01 Received Date: 2020-09-01

*基金项目:陕西省科技厅自然科学基础研究计划(2018JM6090)、陕西省社科基金 (2019N017)资助项目

低。因此,单从电极几何参数进行优化很难解决这个问 题。近年来,学者们试图从电极材料入手来化解这对矛 盾。Pliquett 等^[12]指出微电极开发应关注电极的材料和 几何形状。不同材料具有不同的化学惰性和机械稳定 性,会直接影响电极测量的重复性^[14]。冉鹏等^[15]在开放 式腹部 EIT 中将复合电极的材料改成了铜镀金,称其接 触阻抗仅为 0.1 m Ω_{\circ} Mirtaheri 等^[16] 对金、银、铂、铝及医 用不锈钢材料制作的电极的极化阻抗进行了对比研究, 但测量频率仅为 0.01~1 000 Hz, 未能覆盖传统的 EIS、 EIT 和 IS 的频率范围。另外,该研究中也缺少对常用电 极材料一铜的极化阻抗的研究。在表面微电极研究中, Mirtaheri 等^[16]仅研究了不同材料电极的极化阻抗,未研 究电极应用于测量的准确度和稳定度。因此,有必要研 究不同材料应用于电极小型化设计的可能性,以保证在 电极小型化的前提下,尽可能降低极化阻抗。在提高电 阻抗成像的分辨率的同时,提高测量的准确度。另外,电 极小型化也可以应用于组织细胞测量等相关领域[6-7]。

但是,微电极的设计优化却面临很多难点。原因在 于,电极形状结构、材料和测量环境的离子类型及浓度等 多个因素均会影响电极测量中的极化效应,很难建立定 量的数学模型^[11]。本文从电极模型分析、仿真研究出 发,建立了一个能够应用于微电极材料极化阻抗测量、评 价的仿真、实验方法。对常见的电极材料在 EIS、EIT 和 IS 测量频带内进行了详细的极化特性研究,并对不同电 极材料的测量性能进行了对比研究。所获得的结果,对 EIS、EIT 和 IS 测量领域的微电极优化设计有重要的参考 价值。

1 表面微电极的盐水槽测量模型

电极盐水槽测量装置示意图如图 1 所示,采用两个 微电极进行测量,电极材料分别选用银、铂、玻碳、金及 铜,电极材料外围由聚四氟乙烯材料包裹成圆柱体形状, 电极为直径 3 mm、高度 5 mm 圆柱体,聚四氟乙烯材料为 直径 6 mm 的圆柱体。电极接线柱均为铜材料,为一个 直径 2 mm、长度为 79 mm 的圆柱体。测量采用四电极 法,测量仪器采用 TH2830 电桥。TH2830 电桥的测量原 理如图 2 所示,采用电流激励、电压采样模式,通过 Hcur 和 Lcur 输出电流激励信号 \vec{I} ,通过 Hpot 和 Lpot 采样电 压信号 \vec{V} ,通过电压和电流之比,计算出测量阻抗。TH2 830 具体设置如下:正弦波恒定电压测量,电压峰-峰值 为 1 V;扫频模式测阻抗谱,共测 50、60、75、100、120、 150、200、250、300、400、500、600、750 Hz、1、1.2、1.5、2、 2.5、3、4、5、6、7.5、10、12、15、20、25、30、40、50、60、75 和 100 kHz 等 34 个频点。



图 1 电极材料极化阻抗测量装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of polarization impedance measuring device for electrode materials







以图 2 为例, TH2830 自动调整电流源激励大小,频 率为 1 kHz, 当电流源峰峰值为 1. 39 685 mA 时, 电压表 幅度有效值为 1 V。可计算出阻抗幅值 $A = 1 \times \sqrt{2}/$ (1. 396 85×10⁻³)= 1 012. 43 Ω。电路阻抗幅值理论值为 $\left| 1 000 + \frac{1}{j \times 2\pi \times 1000 \times 10^{-6}} \right| = 1 012.6 \Omega_{\circ}$ 本文中阻 抗 \vec{Z} 、阻抗幅值A、阻抗相位P等参数计算如式(1)~(3)

抗Z、阻抗幅值A、阻抗相位P等参数计算如式(1)~(3) 所示,其中R为电阻值,X为电抗值。

$$Z = V/I = R + jX \tag{1}$$

$$A = |Z| = |V/I| = \sqrt{R^2 + X^2}$$
(2)

$$P = \arctan(Z) = \arctan(X/R)$$
(3)

表面微电极测量的原理示意图如图 3 所示。当电极 浸入水溶液,电位和电解质浓度等会在界面附近发生急 剧变化,导致界面处的物理、化学变量发生不连续现象。 由于固液两相的化学电位不同,离子分离经常发生在界 面区域。这个界面区域以及带电表面就构成了一个电双 层电容(electric double layers, EDL)。与这个电容并联的 还有一个电阻,称之为界面电阻^[11,14]。这个电阻反映的 是电双层中的粒子吸附、解吸动力学效应对电流所形成 的阻力。



图 3 表面微电极测量原理示意图

Fig. 3 Principle of micro-electrode measurement

表面微电极测量的等效电路如图 4 所示, C_{INT1} 和 C_{INT2} 分别是图 1 和图 3 所形成的电双层电容, R_{INT1} 和 R_{INT2} 是相应的界面电阻。 R_{BULK} 是水体电阻, C_{BULK} 是电极进行水体测量时的电容, R_{ERC} 是电极和电缆的电阻。 整个电路的阻抗谱可以表示为:

$$Z = R_{E\&C} + \frac{R_{\rm INT1}}{1 + \omega^2 R_{\rm INT1}^2 C_{\rm INT1}^2} - j \frac{\omega R_{\rm INT1}^2 C_{\rm INT1}}{1 + \omega^2 R_{\rm INT1}^2 C_{\rm INT1}^2} + \frac{R_{\rm INT2}}{1 + \omega^2 R_{\rm INT2}^2 C_{\rm INT2}^2} - j \frac{\omega R_{\rm INT2}^2 C_{\rm INT2}}{1 + \omega^2 R_{\rm INT2}^2 C_{\rm INT2}^2} + \frac{R_{\rm BULK}}{1 + \omega^2 R_{\rm BULK}^2 C_{\rm E}} - j \frac{\omega R_{\rm BULK}^2 C_{\rm E}}{1 + \omega^2 R_{\rm BULK}^2 C_{\rm BULK}^2}.$$
 (4)

为了简化分析,将两个电双层效应可以看做一个整体,整体的电双层效应可以用 C_{DL} 等效;将两个界面电阻可以看做一个整体,整体的界面电阻可以用 R_{INT} 等效。因此,整个电路的阻抗谱可以表示为:

$$Z = R_{\rm E&C} + \frac{2R_{\rm INT}}{1 + \omega^2 R_{\rm INT}^2 C_{\rm DL}^2} - j \frac{2\omega R_{\rm INT}^2 C_{\rm DL}}{1 + \omega^2 R_{\rm INT}^2 C_{\rm DL}^2} + \frac{R_{\rm BULK}}{1 + \omega^2 R_{\rm BULK}^2 C_{\rm BULK}^2} - j \frac{\omega R_{\rm BULK}^2 C_E}{1 + \omega^2 R_{\rm BULK}^2 C_{\rm BULK}^2}$$

$$(5)$$



Fig. 4 Equivalence of micro-electrode measurement

在式(5)定义的阻抗谱基础上,可以进一步定义两 个截止频率:

$$f_L = \frac{1}{2\pi R_{\rm INT} C_{\rm DL}} \tag{6}$$

$$f_{\rm H} = \frac{1}{2\pi R_{\rm BULK} C_{\rm BULK}} \tag{7}$$

式中: f_L 是界面阻抗的截止频率; f_H 是溶液阻抗的截止频率; f_H 是溶液阻抗的截止频率。

当测量频率 $f \ll f_L$ 时,式(5) 所定义的阻抗可以

简化为:

$$Z = R_{\rm E\&C} + 2R_{\rm INT} + R_{\rm BULK} \tag{8}$$

阻抗中仅包含电阻性成分,但整个电阻包括电极电 阻、界面电阻和水体电阻 3 个部分。进一步提高测量频 率,当 $f_L \leq f \ll f_u$ 时,式(5)所定义的阻抗可以简化为:

$$Z = R_{\text{E&C}} + \frac{2R_{\text{INT}}}{1 + \omega^2 R_{\text{INT}}^2 C_{DL}^2} - j \frac{2\omega R_{\text{INT}}^2 C_{\text{DL}}}{1 + \omega^2 R_{\text{INT}}^2 C_{\text{DL}}^2} + R_{\text{BULK}}$$
(9)

当 $f_L \ll f \ll f_H$ 时,阻抗中仅包含水体电阻 R_{BULK} 和电极电阻 R_{FAC} ,式(5)所定义的阻抗可以简化为:

$$Z = R_{\rm E\&C} + R_{\rm BULK} \tag{10}$$

因为*f*≫*f*_L, 电极电阻 *R*_{E&C} 通常会比水体电阻 *R*_{BULK} 小得多, 阻抗可以简化为:

$$Z = R_{\rm BULK} \tag{11}$$

因此,该频率段特别适合测量水体电阻 R_{BULK}。

需要特别指出,当测量频率 $f = f_H$ 时,式(5)所定义的 阻抗可以简化为:

$$Z = R_{\text{E&C}} + \frac{R_{\text{BULK}}}{2} - j \frac{R_{\text{BULK}}}{2}$$
(12)

阻抗虚部乘以2即为水体电阻 R_{BULK}。

综上所述,测量频率即便能够包含 f_{H} ,但其值也无法预先得知;如果测量频率最大值低于 f_{H} ,那么就需要选择合适的测量频率,即测量频率至少要满足 $f_{L} \ll f \ll f_{H}$ 。

2 仿真分析

根据电极测量等效电路,假设电极在3种不同浓度 的氯化钠水溶液中测量阻抗谱。设电极电阻 R_{E&C} = 50 Ω ,电极界面电阻 R_{INT} = 5 k Ω ,电极界面电双层电容 $C_{\text{DL}} = 9 \times 10^{-8} \text{ F}$,进行水体测量时的电极电容 $C_{\text{BULK}} = 3 \times 10^{-8} \text{ F}$,进行水体测量时的电极电容 $C_{\text{BULK}} = 3 \times 10^{-8} \text{ F}$,进行水体测量时的电极电容 $C_{\text{BULK}} = 3 \times 10^{-8} \text{ F}$, 10⁻⁹ F。设3种不同浓度的氯化钠水溶液对应的水体电 阻 R_{BULK} 分别为 2 000、900 和 180 Ω。测量频率范围为 1 Hz~1 MHz,将以上参数代入式(5),经 MATLAB 仿真 可得到图 5 所示的阻抗谱图。根据式(6)和(7)可计算 出, f_L 位于阻抗相位谱的第1个波谷左侧某一位置, f_H 位 于阻抗相位谱的第1个波峰和第2个波谷的中间偏右 处。其中,中间矩形框所示的频率范围内测量获得的阻 抗谱对应式(10),适用于水体电导率测量。该频率范围 的确定原则是阻抗幅值谱和相位谱均应随着水体电导率 增加而相应降低。因此,在优化电极的设计中,可以对不 同的电极测量其阻抗谱,判断是否存在式(10)所对应的 适合水体电导率测量的频段,并且该频段应具有较宽的 带宽。再对不同的电极,计算其极化阻抗,极化阻抗越 小,该电极的测量灵敏度越高。



under different brine body resistances

3 测量结果

3.1 优化电极选择

通过往水槽中添加氯化钠,配置成不同电导率的水 溶液。水溶液的真实电导率通过 TDS&EC EZ-1 型电导 率测量仪获得,其电导率测量范围为 0~9 990 μS/cm,准 确度为±2%。本文电导率单位均使用 μS/cm。使用图 1 所示的水槽装置,采用 TH2830 对不同材料的电极在不 同电导率的氯化钠水溶液中进行阻抗谱测量,根据阻抗 谱图形和电极极化参数进行优化电极选择。电极材料共 5 种,分别是银、铂、玻碳、金和铜。图 6~10 所示分别是 5 种电极在 3 种电导率的氯化钠水溶液中测量的阻抗 谱图。







图 8 玻碳电极测量的阻抗谱

Fig. 8 Impedance spectra of glassy carbon electrode









根据上述的电极测量频率范围的确定原则,银、铂和 玻碳电极的 f_L <50 Hz, f_H >100 kHz, TH2830 测量频率未 能包含 f_H 。对应式(10)的应用条件 $f_L \ll f \ll f_H$,银电极 在 120 Hz~25 kHz 范围内可用于水体电导率测量,铂电 极和玻碳电极在 50 Hz~100 kHz 范围内可用于水体电导 率测量。金电极的 f_L <400 Hz, f_H >100 kHz, TH2830 测量 频率未能包含 f_H 。对应式(10)的应用条件,金电极在 1~100 kHz 范围内可用于水体电导率测量。铜电极的 f_L <75 Hz, f_H >100 kHz, TH2830 测量频率未包含 f_H 。对 应式(10)的应用条件,铜电极在 3~100 kHz 范围内可用 于水体电导率测量。

电极极化阻抗与水体电导率相关,因此电极极化参数采用极化阻抗 Z_{EPI} (electric polarization impedance, EPI)的幅值与电阻 R_{BULK} 之比,将该归一化参数称为电极极化阻抗比。根据阻抗谱图可以看出,当频率为100 kHz 时,测量阻抗已非常接近水体电阻 R_{BULK} 。因此,近似认为低频 50 Hz 测量的阻抗为极化阻抗 Z_{EPI} 与水体阻抗 R_{BULK} 之和,100 kHz 时测量的阻抗即为水体阻抗 R_{BULK} 。电极极化阻抗比定义如下:

$$|Z_{\rm EPI}|/R_{\rm BULK} = (|Z_{50}| - |Z_{100\,K}|)/R_{\rm BULK}$$
(13)

对5种电极,分别在电导率为963、2525、2937、 3 700 4 267 4 810 6 255 6 730 7 475 7 965 8 830 9 546、9 752 μS/cm 的盐水溶液中测量阻抗谱,每种情况 下共测量 20 组阻抗谱,取其平均值。然后,根据式(13) 计算每种电极的极化阻抗比,具体如图 11~15 所示。所 有电极的极化阻抗比均随着测量频率的增加而降低,频 率越高极化阻抗越小。除铜电极外,其他4种电极的极 化阻抗比曲线类似,极化阻抗比均随着水体电导率的升 高而升高。银电极的极化程度最低,即便在 50 Hz 低频 测量时,极化阻抗最大也不会超过水体电阻本身。如果 在 75 kHz 高频测量,极化阻抗更小,最大不超过水体电 阻的1%。因此,银电极的测量灵敏度非常突出。铂电极 的极化阻抗比银电极稍高。在 50 Hz 低频测量时,极化 阻抗最大约为水体电阻的3倍。玻碳电极的极化阻抗又 大于铂电极。在 50 Hz 测量时, 玻碳电极的极化阻抗约 为水体电阻的 18 倍。如果在 75 kHz 测量, 铂电极和玻 碳电极的极化阻抗与银电极类似,约为水体电阻的1%。 金电极在 50 Hz 测量时,极化阻抗约为水体电阻的 60 倍。如果在75 kHz 测量,金电极的极化阻抗约为水体电 阻的10%。铜电极的极化阻抗随溶液电导率变化关系与 其他4种电极均不一致。经分析,原因在于铜电极的极 化阻抗非常不稳定。铜电极在 75 kHz 测量时,当水体电 导率为4 267 和 4810 µS/cm 时,其极化阻抗分别为 870 和 564 Ω_1 当水体电导率为 6 225 μ S/cm 时,其极化阻抗 急速锐降为 10 Ω_{\circ} 之后,当水体电导率为 6 730 和 7 445 μS/cm 时,其极化阻抗为 13 Ω。这就造成当水体 电导率大于5 000 μS/cm 时,后半程极化阻抗比反而急 速下降。其他4种电极其极化阻抗随水体电导率增加而 缓慢稳定的下降,由于水体电导率明显的持续升高,因此 极化阻抗比随着水体电导率增加而稳定持续的升高。另 从数值上看,铜电极极化电阻在5种电极中最大。铜电 极在 50 Hz 测量时,极化阻抗和金电极类似。如果在 75 kHz 测量,铜电极的极化阻抗比金电极还要大,约为 水体电阻的16%。

综上,银电极的极化阻抗最小,在研究的频段的中间 频点非常适用于水体电导率测量,在5种电极中灵敏度



图 11 银电极的极化阻抗比

Fig. 11 Polarization impedance ratio of silver electrode



Fig. 12 Polarization impedance ratio of platinum electrode



Fig. 13 Polarization impedance ratio of glassy carbon

最高。铂和玻碳电极适用频带最宽,在研究的频段中均 可以用于水体电导率测量。如果测量频率较高,银、铂和 玻碳电极的极化阻抗较小,均具有良好的灵敏度。金电 极由于其低频极化阻抗较大,其仅在高频段适用于水体 电导率测量。铜电极从阻抗谱判断其仅在高频段适用于 水体电导率测量,但从极化阻抗比看,其极化阻抗不稳, 这直接影响了其测量结果的可靠度。因此,铜电极可能 在灵敏度、准确度和可靠度方面均不能给出高质量的测 量数据。而金电极灵敏度虽稍差,但可以在高频段应用 于电导率测量。



Polarization impedance ratio of gold electrode



图 15 铜电极的极化阻抗比

Fig. 15 Polarization impedance ratio of copper electrode

3.2 电极电导率测量公式拟合

通过盐水槽测量装置,调配不同电导率的氯化钠水 溶液进行电极电导率测量公式的提取。以表面微电极配 合 TH2830 测得的电导值 I 作为 X 轴,用 TDS&EC EZ-1 测得的电导率作为Y轴。I为阻抗幅值A的倒数。如果 选择了合适的测量频段,电极极化阻抗较小可以忽略,那 么测量的电导值应主要反映水体电导,由此表面微电极 测量得到的电导值应与 TDS&EC EZ-1 测得的电导率线 性相关。此外,为了达到较好的泛化能力,拟合方程越简 单越好,因此采用一阶线性方程 $f(x) = p_1 \times x$ 拟合^[17]。 对 5 种电极分别抽样 17 个频点进行线性拟合, 拟合结果 如表1所示(匹配度大于0.9用黑体字表示)。铂电极和 玻碳电极的性能最优,铂和玻碳电极分别在 300 Hz~ 100 kHz 和1~100 kHz 范围内,其线性拟合匹配度均可 保持在 0.96~0.98。银电极适用频带最宽,在本研究的 频带 50 Hz~100 kHz,银电极的线性拟合匹配度均可保 持在 0.93~0.95。金电极和铜电极仅在高频段具有较 高的线性拟合匹配度。金电极在 40~100 kHz 范围内, 匹配度在 0.96~0.98。铜电极仅在 75~100 kHz 范围 内具有较好的匹配度,其值在 0.95~0.97,匹配度不及 金电极。

表1 五种电极的电导率测量结果与真实值的线性匹配度

Table 1 Linear matching degree of conductivity measurement results of five kinds of electrodes with real values

频率/Hz	银	铂	玻碳	金	铜
50	0.9497	0.8837	0.701 2	0.135 9	-0.4194
100	0.9339	0.9429	0.804 2	0.258 8	-0.324 2
300	0.9523	0.978 0	0.9300	0.4511	-0.063 6
1 000	0.955 2	0.9846	0.9834	0.6291	0.176 2
1 200	0.9563	0.9844	0.985 0	0.642 2	0.2027
1 500	0.9563	0.9839	0.986 0	0.664 1	0.2408
2 500	0.9559	0.982 1	0.9849	0.707 1	0.3363
3 000	0.9557	0.981 2	0.9839	0.724 0	0.3774
5 000	0.9551	0.9787	0.9804	0.762 2	0.4857
10 000	0.9546	0.9749	0.9761	0.828 2	0.633 8
20 000	0.9547	0.9719	0.9729	0.9063	0.774 6
30 000	0.9549	0.9705	0.9714	0.947 3	0.8474
40 000	0.9551	0.9696	0.9706	0.968 3	0.8911
50 000	0.955 2	0.969 0	0.9700	0.9790	0. 919 9
60 000	0.9554	0.9686	0.9696	0.984 3	0.939 2
75 000	0.9556	0.9681	0.9691	0.9876	0.9578
100 000	0.9559	0.9676	0.968 5	0.9878	0.972 7

3.3 水体电导率测量

得到拟合公式后,就可以用电极对任意电导率的水 溶液测量其电导值,再将测量电导值代入拟合公式,就可 以计算出水体的电导率。为获得可靠的测量准确度,在 拟合数据之外重新配制不同电导率的水溶液进行测量准 确度验证。用 TDS&EC EZ-1 测量的水体电导率作为测 量金标准,计算不同材料的表面微电极的测量准确度。 重新配制的盐水电导率分别为 963、2 525、3 700、4 267、 4 810、6 730、7 475、7 965、8 830、9 546 和 9 752 µS/cm。 考虑到 5 种电极测量阻抗的适用频率范围不同,共选择 8 个频率对 5 种电极的测量准确度进行验证。这 8 个频率 是 50、300 Hz、1、20、30、40、50 和 100 kHz。

TDS&EC EZ-1 测量结果记为 T,表面微电极测量结果记为 M,测量比值 C 定义为:

$$C = \frac{M}{T} \tag{14}$$

根据定义,C 越接近于1,表明测量结果越接近于真 实值,测量准确度越高。5 种电极在 8 个频率下的水体 电导率测量结果分别如表 2~9 所示。进一步的实测结 果表明,如果水体电导率范围为 0~10 000 μS/cm,测量 电导率误差以不超过 10%为标准(用黑体字表示),则银 电极适用频段为 300 Hz~20 kHz,铂和玻碳电极适用频 段为 1~100 kHz,金电极适用频段为 50~100 kHz。铜电 极除在 100 kHz,金电极适用频段为 50~100 kHz。铜电 过 10%的指标,无法在整个电导率范围内取得准确的测 量结果。

表 2 五种电极在 50 Hz 的电导率测量比值

 Table 2
 Conductivity measurement ratio

of	five	electrodes	at	50	Hz	

TDS 测量值 T	银	铂	玻碳	金	铜
963	0.93	1.51	1.72	2.52	0.33
2 525	0.86	1.26	1.26	1.65	0.21
3 700	0.83	1.19	1.15	1.19	0.43
4 267	0.85	1.14	1.09	1.13	0.26
4 810	0.84	1.13	1.05	1.02	0.41
6 730	0.87	1.03	0.96	0.84	1.13
7 475	0.91	1.03	0.93	0.82	1.48
7 965	0.96	1.02	0.92	0.86	1.64
8 830	0.98	0.99	0.90	0.77	1.65
9 546	0.97	0.97	0.87	0.80	1.77
9 752	1.02	0.98	0.85	0.82	1.81

表 3 五种电极在 300 Hz 的电导率测量比值

Table 3Conductivity measurement ratioof five electrodes at 300 Hz

TDS 测量值 T	银	铂	玻碳	金	铜
963	0. 98	1.16	1.30	2.10	0.42
2 525	0.92	1.06	1.10	1.50	0.27
3 700	0.92	1.06	1.06	1.19	0.54
4 267	0.92	1.03	1.03	1.13	0.28
4 810	0.91	1.04	1.02	1.07	0.44
6 730	0.90	0.99	0.96	0. 90	1.14
7 475	0.93	1.00	0.95	0. 90	1.46
7 965	0.98	1.01	0.96	0. 94	1.61
8 830	0.99	1.01	0.95	0.81	1.70
9 546	1.00	1.00	0. 94	0.87	1.83
9 752	1.03	1.03	0.92	0.88	1.82

表 4 五种电极在 1 kHz 的电导率测量比值

Table 4 Conductivity measurement ratio of

five electrodes at 1 kHz

TDS 测量值 T	银	铂	玻碳	金	铜
963	0.96	1.05	1.10	1.84	0.46
2 525	0.92	0.99	0.99	1.39	0. 29
3 700	0.93	1.00	0.99	1.18	0.54
4 267	0.92	0.99	0.97	1.13	0.30
4 810	0.92	1.00	0.97	1.08	0.46
6 730	0.90	0.96	0.94	0.92	1.13
7 475	0.92	0.99	0.95	0.93	1.46
7 965	0.97	1.00	0.97	0.97	1.60
8 830	0.99	1.01	0.97	0.83	1.71
9 546	1.00	1.01	0.97	0.90	1.75
9 752	1.03	1.04	0.97	0.91	1.74

表 5 五种电极在 20 kHz 的电导率测量比值 Table 5 Conductivity measurement ratio of five electrodes at 20 kHz

						_
TDS 测量值 <i>T</i>	银	铂	玻碳	金	铜	
963	0.92	0.93	0.94	1.26	0.68	
2 525	0.90	0.91	0.90	1.14	0.43	
3 700	0.91	0.93	0.92	1.10	0.48	
4 267	0.91	0.92	0.92	1.08	0.38	
4 810	0.91	0.94	0.92	1.06	0. 52	
6 730	0.89	0.92	0.91	0.93	1.21	
7 475	0.91	0.95	0.94	0.96	1.26	
7 965	0.96	0.98	0.97	1.00	1.30	
8 830	0.98	1.00	0.98	0.87	1.38	
9 546	0.99	1.01	1.00	0.94	1.38	
9 752	1.02	1.04	1.02	0.95	1.34	

表 6 五种电极在 30 kHz 的电导率测量比值

Table 6Conductivity measurement ratioof five electrodes at 30 kHz

TDS 测量值 T	相	府	11772	\$	<i>k</i> a
105 侧里阻 1	讴	邗	奴姒	玉	7四
963	0.92	0.93	0.93	1.17	0.72
2 525	0.90	0.91	0.90	1.09	0.46
3 700	0.91	0.92	0.92	1.07	0.49
4 267	0.91	0.92	0.91	1.05	0.40
4 810	0.91	0.93	0.92	1.04	0.54
6 730	0.89	0.92	0.91	0.93	1.19
7 475	0.91	0.95	0. 94	0.96	1.21
7 965	0.96	0. 98	0.97	1.00	1.23
8 830	0.98	1.00	0.98	0.89	1.30
9 546	0.99	1.01	1.00	0.95	1.31
9 752	1.02	1.04	1.02	0.97	1.28

表 7 五种电极在 40 kHz 的电导率测量比值

Table 7 Conductivity measurement ratio of five electrodes at 40 kHz

TDS 测量	值 T 银	铂	玻碳	金	铜	
963	0. 92	0.92	0.92	1.12	0.75	
2 525	0. 90	0.90	0.90	1.05	0.49	
3 700	0. 91	0.92	0.91	1.04	0.49	
4 267	0. 91	0.92	0.91	1.03	0.42	
4 810	0. 91	0.93	0.92	1.02	0.55	
6 730	0. 89	0.92	0.91	0.93	1.16	
7 475	0. 91	0.95	0.94	0.96	1.18	
7 965	0.96	0.97	0.97	0. 99	1.19	
8 830	0. 98	0.99	0.98	0.90	1.25	
9 546	1.00	1.01	1.00	0.96	1.26	
9 752	1.02	1.04	1.02	0. 98	1.23	

表	8	8	五	种电	极者	E 50	kHz	的电	导率	测量	比(直
			-									

Table 8 Conductivity measurement ratio of five electrodes at 50 kHz

TDS 测量值 T	银	铂	玻碳	金	铜
963	0.92	0.92	0.92	1.08	0.77
2 525	0.90	0.90	0.90	1.03	0.51
3 700	0.91	0.92	0.91	1.02	0.50
4 267	0.91	0.91	0.91	1.01	0.43
4 810	0.91	0.93	0.92	1.01	0.55
6 730	0.89	0.91	0.90	0.92	1.14
7 475	0.91	0.94	0.93	0.95	1.15
7 965	0.96	0.97	0.96	0.99	1.15
8 830	0.98	0.99	0.98	0.91	1.21
9 546	1.00	1.01	0.99	0.96	1.23
9 752	1.02	1.04	1.02	0. 99	1.20

表 9	五种电极在100	kHz 的电	导率测量比值
			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

 Table 9
 Conductivity measurement ratio of

	five ele	ctrodes a	at 100 kl	Hz	
TDS 测量值 T	银	铂	玻碳	金	铜
963	0.92	0.92	0.92	1.01	0.83
2 525	0.90	0.90	0.90	0.97	0.59
3 700	0.91	0.91	0.91	0.97	0.55
4 267	0.91	0.91	0.91	0.97	0.50
4 810	0.91	0.93	0.92	0.97	0.59
6 730	0.89	0.91	0.91	0.91	1.06
7 475	0.91	0.94	0.94	0.95	1.06
7 965	0.96	0.97	0.97	0.98	1.06
8 830	0.98	0.99	0.99	0.94	1.10
9 546	1.00	1.01	1.00	0.98	1.12
9 752	1.03	1.04	1.03	1.01	1.10

3.4 电极测量可靠度

在阻抗测量中,如何评价测量的数据的一致性,这就 涉及到可靠度指标。电极材料直接影响电极极化的动态 过程,必然影响到可靠性指标。可靠度指标采用变异系 数来表征,具体公式如下:

$$V = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} \frac{(|Z_{i}| - \overline{|Z_{i}|})^{2}}{n-1}}}{\sum_{i=1}^{n} |Z_{i}|}$$
(15)

式中: $|Z_i|$ 为电极测量获得的一组阻抗幅值; $|Z_i|$ 为这 一组阻抗幅值的平均值。式(15)的分子为样本标准差, 分母为平均值。变异系数 V越小,电极的可靠度越高。 由上述研究可知,电极材料在低频时极化动态过程有足 够时间进行,极化阻抗更大,因此在 50 Hz 下对 5 种电极 测量评价其变异系数。在电导率为 4 444 μ S/cm 的氯化 钠水溶液中,对 5 种电极分别测试 50 个阻抗值,计算其 变异系数。银、铂和玻碳电极的变异系数分别为 0.03%、 1.34% 和 0.10%, 金 和 铜 电 极 的 变 异 系 数 为 7.58% 和 1.81%。

4 讨 论

从应用角度而言, EIS 的频率范围为 60 Hz~ 20 kHz^[2], Dimas^[4]在其 EIT 系统中的测量频率选择的是 10 和 20 kHz 而戎舟^[5] 选择的测量频率是 5 和 10 kHz。 因此,银、铂和玻碳电极非常适用于 EIS 或 EIT,尤其银电 极还具有突出的灵敏度优势。IS 要求宽频带测量,因此 铂和玻碳电极更适合于 IS 应用。Bagnaninchi 等^[7]采用 金电极测 IS 进行干细胞分化实时监测,频率范围为 62.5 Hz~64 kHz。最终发现金电极在 64 kHz 测量的阻 抗检测干细胞分化最灵敏,这与本文得出的金电极测阻 抗适用频率为 50~100 kHz 的结论一致。从材料极化阻 抗讲,银、铂、玻碳、金、铜电极的极化阻抗依次增大。银、 铂、玻碳和金电极的极化阻抗仅在数值上存在显著差异, 极化特性类似。铜电极与以上四种电极极化特性完全不 同,极化阻抗不稳定,应用中应审慎评测。由于5种电极 的极化阻抗大小差异显著,因而银电极的测量灵敏度最 高,其他依次为铂、玻碳、金和铜电极。从测量可靠度指 标讲,银的指标最优,其他依次为玻碳、铂、铜和金电极。 如果5种电极的指标排序按5到1分赋值,综合准确度、 灵敏度和可靠度,银电极(13分)综合性能最优,其他依 次为铂(12分)、玻碳(11分)、金(5分)、铜电极(4分)。

本文使用盐水槽进行阻抗测量,这种情况下电极材料的极化是最为显著的。由于液体中的离子运动比固体中要迅速得多,因此液体中的极化远大于固体^[14]。因此,所使用的的电极如果用于人体组织测量,所获得的电极性能评测结果除结论整体一致以外,其评测性能应该会优于盐水槽的评测结果。

5 结 论

电极材料显著影响电极性能。在 50 Hz~100 kHz 频 率范围内测量电阻抗谱,铂和玻碳电极测量准确度最优, 银电极性能稍次于铂和玻碳电极,金电极仅在 50 kHz 以 上可以适用。银、铂、玻碳、金、铜电极的极化阻抗依次增 大,灵敏度依次降低。银的测量可靠度最优,依次为玻 碳、铂、铜和金电极。玻碳电极综合性能最优,其他依次 为银、铂、金、铜电极。铂和玻碳电极更适合于阻抗谱应 用,银、铂和玻碳电极非常适合于电阻抗扫描或断层成 像。单频电阻抗测量频率较低时可选择银、铂和玻碳电 极,频率较高时可选择金、铂和玻碳电极。

参考文献

[1] 张峰,罗立民,鲍旭东.基于电阻抗扫描成像的乳腺癌 自动诊断及参数提取[J].自动化学报,2012,38(5): 850-857.

> ZHANG F, LUO L M, BAO X D. Automatic diagnosis and complete parameters extraction algorithm for breast carcinoma based on electrical impedance scanning [J]. Acta Automatica Sinica, 2012, 38(5):850-857.

[2] 季振宇,史学涛,尤富生,等.用于乳腺普查的电阻抗 扫描系统的硬件设计[J]. 仪器仪表学报,2008, 29(6):1171-1175.

> JI ZH Y, SHI X T, YOU F SH, et al. Hardware design of electrical impedance scanning system for breast screening[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2008, 29(6):1171-1175.

[3] 吴阳,刘凯,陈柏,等. 自适应粒子群优化算法优化径向基函数神经网络用于电阻抗成像图像重建[J]. 仪器仪表学报,2020,41(6):240-249.

WU Y, LIU K, CHEN B, et al. Image reconstruction for electrical impedance tomography using radial basis function neural network optimized with adaptive particle swarm optimization algorithm [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2020,41(6):240-249.

- [4] DIMAS C, TSAMPAS P, OUZOUNOGLOU N, et al. Development of a modular 64-electrodes electrical impedance tomography system [C]. International Conference on Modern Circuits & Systems Technologies, 2017.
- [5] 戎舟,程大元,李若愚. 基于 LabVIEW 的微电阻抗成 像系统的设计[J]. 国外电子测量技术,2020,39(3): 98-103.

RONG ZH, CHENG D Y, LI R Y. Deign of microelectrical impedance tomography system based on LabVIEW [J]. Foreign Electronic Measurement Technology, 2020, 39(3):98-103.

- [6] SOREL E. D L, PUPOVAC A, MCARTHUR S L. Threedimensional (3D) cell culture monitoring: Opportunities and challenges for impedance spectroscopy [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2020, 117 (4): 1230-1240.
- [7] BAGNANINCHI P O, DRUMMOND N. Real-time labelfree monitoring of adipose-derived stem cell differentiation with electric cell-substrate impedance sensing [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, 108(16);6462-6467.
- [8] 张峰,张琛,李湘眷. 基于电阻抗谱的猪、牛肉新鲜度 快速无损评价[J]. 肉类研究,2019,33(10):51-56. ZHANG F, ZHANG CH, LI X J. Fast nondestructive

evaluation of meat freshness based on electrical impedance spectrum [J]. Meat Research, 2019, 33(10): 51-56.

- [9] 陈阳,薛彬. 基于阻抗突变测量的海水漏油监测方法 研究[J]. 电子测量与仪器学报,2020,34(5):23-28. CHEN Y,XUE B. Research on seawater oil spill monitoring based on impedance mutation measurement [J]. Journal of Electronic Measurement and Instrumentation, 2020, 34(5):23-28.
- [10] 王化祥,王超,陈磊. EIT 系统复合电极结构性能分析 及优化设计[J]. 仪器仪表学报,2002,23(2): 189-191.

WANG H X, WANG CH, CHEN L. Performance analysis and optimum design for the structure of the compound electrode used in the medical EIT system[J].
Chinese Journal of Scientific Instrument, 2002, 23(2): 189-191.

- [11] WANG X, WANG Y, LEUNG H, et al. Mechanism and experiment of planar electrode sensors in water pollutant measurement[J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2015, 64(2):516-523.
- [12] PLIQUETT U, FRENSE D, SCHÖNFELDT M, et al. Testing miniaturized electrodes for impedance measurements within the β-dispersion: A practical approach [J]. Journal of Electrical Bioimpedance, 2010(1):41-55.
- SCHWAN H P. Electrode polarization and biological impedances [C]. International Conference of the IEEE Engineering in Medicine & Biology Society, IEEE, 2002.
- GRIMNES S, MARTINSEN Ø G. Bioimpedance & bioelectricity basics [M]. 3rd Edition. London: Academic Press, 2015. 179-196, 209-219.
- [15] 冉鹏,何为,徐征,等. 基于数字处理的频差电阻抗成像系统设计[J].仪器仪表学报,2013,34(2):448-454.
 RAN P, HE W, XU ZH, et al. Design of frequency difference electrical impedance imaging system based on digital processing [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2013,34(2):448-454.
 [16] MIRTAHERI P, GRIMNES S, MARTINSEN G.
- [16] MIRTAHERI P, GRIMNES S, MARTINSEN G. Electrode polarization impedance in weak NaCl aqueous solutions [J]. IEEE Transactions on Biomedical Engineering, 2005, 52(12):2093-2099.
- [17] 张峰,姚佳佩,童维媛,等.应用于电阻抗测量的表 面微电极研究[J].电脑知识与技术,2018,14(33): 250-251.

ZHANG F, YAO J P, TONG W Y, et al. Study on

surface micro-electrode applied to electrical impedance measurement[J]. Computer Knowledge and Technology, 2018, 14(33);250-251.

作者简介



张峰,分别在2002年、2005年于西安电 子科技大学获得学士学位、硕士学位,2012 年于东南大学获得博士学位,现为西安石油 大学计算机学院讲师,主要从事电阻抗扫描 成像、阻抗谱测量及评价、阻抗信号检测 研究。

E-mail:zhangfeng@xsyu.edu.cn

Zhang Feng received his B. Sc. degree and M. Sc. degree both from Xidian University in 2002 and 2005, Ph. D degree from Southeast University in 2012, respectively. He is currently a lecturer at Xi' an Shiyou University. His main research interests include electrical impedance scanning, impedance spectrum measurement and evaluation, and impedance signal detection.



杨文阳,2005年于河南师范大学获得 学士学位,2007年于华中科技大学硕士学 位,2012年于陕西师范大学获得博士学位, 现为西安石油大学副教授,主要从事数字媒 体技术及应用、数字化学习研究。 E-mail;ywy80910@163.com

Yang Wenyang received his B. Sc. degree from Henan Normal University in 2005, M. Sc. degree from Huazhong University of Science and Technology in 2007, and a doctorate degree from Shaanxi Normal University in 2012. He is currently an associate professor at Xi' an Shiyou University. His main research interests include digital media technology and application, and digital learning research.