

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

В результате анализа метода потенциометрии «фиксация напряжения» и исследования его динамических свойств предложена технология модуляции электрохимической реакции на рабочем электроде. Предложены алгоритмический и аппаратный методы потенциометрии, сводящие к минимуму влияние электрода сравнения при измерении активности растворенных веществ в рабочих условиях.

Одним из актуальных направлений в экологических исследованиях является количественное определение компонентов веществ и их распределение по глубине, растворенных в исследуемой среде, например, содержание сероводорода в Черном море, pH и содержание свинца во внутренних водоемах, токсичных элементов в придонной зоне с целью определения их источников. Поэтому для решения проблем определения состояния среды в областях экологии, геологии, гидробиологии гидрохимическим параметрам уделяется особое внимание.

Для решения проблем в современной гидрохимии широко распространены электрохимические измерители концентрации веществ в растворах, первичные измерительные преобразователи которых выполнены на базе рабочего и сравнивающего электродов. Традиционная особенность потенциометрического метода состоит в том, что измеряют ЭДС пары электродов – «рабочий электрод – электрод сравнения» и определяют активность веществ. Установлено, что основным источником ошибок при измерении ЭДС является именно электрод сравнения [1]. В литературе, посвященной этому вопросу, существует утверждение, что разделить ЭДС, измеренную электрометрическим устройством, на потенциалы рабочего электрода и электрода сравнения невозможно [1, 2]. Обзор наиболее применяемых за последнее время потенциометрических методов показывает, что методологических путей исключения погрешности измерения концентрации веществ, вызванной изменением потенциала электрода сравнения в рабочих условиях, пока нет.

Технологический путь развития потенциометрии привел к появлению нового качества – селективности рабочего электрода [1]. Работающие в природных средах в экстремальных условиях, с их помощью получены научные результаты, а вместе с ними и новые требования к качеству потенциометрии.

Метод измерения активности (концентрации) ионов, называемый «фиксацией напряжения» [3], разрешает не только проблему быстрого действия измерения активности, что весьма важно для зондирующего режима электродной системы, но и проблему разрешающей способности, так как связь между выходным сигналом и активностью ионов становится линейной.

Метод измерения активности ионов с использованием технологии прерывания управляемого тока разрешает проблему искажения информации, вызванную сопротивлением раствора между электродом сравнения и рабочим электродом и падением напряжения между ними при прохождении через раствор тока поляризации.

Однако проблемы, связанные с низкочастотными шумами и сложной эксплуатацией электродов сравнения всегда имеют место, с которыми связано 75% трудностей [1]. Слишком малый расход внутреннего электролита электрода сравнения приводит к весьма ощутимым диффузионным потенциалам – до 30 мВ, а увеличенный – к чрезмерно большому расходу электролита и солевому влиянию при измерениях в сравнительно малых объемах.

Цель статьи – предложить технологию получения измерительной информации при потенциометрии, определяемой лишь потенциалом рабочего электрода, сводя к минимуму все факторы, влияющие на его поляризацию, в том числе и нестабильность электрода сравнения.

На рисунке 1 изображена структурная схема устройства, реализующего метод «фиксация напряжения».

Коэффициенты $W_{обр}$ и $W_{пр}$ известны и определяются выражениями:

$$W_{обр} = K_2 \exp\left(-\frac{\beta z F}{RT} \varphi_{ps}\right), \quad (1)$$

$$W_{пр} = K_1 \exp\left(+\frac{\alpha z F}{RT} \varphi_{ps}\right).$$

Они отражают обратную и прямую электрохимические реакции согласно основным уравнениям электрохимической кинетики [2].

Здесь ЭДС – электродвижущая сила электродной системы «рабочий электрод – электрод сравнения», состоящая из потенциала рабочего электрода φ_{ps} и потенциала электрода сравнения φ_{sc} ; $U_{он}$ – опорное напряжение, с которым сравнивают эдс электродной системы; $K_{ус}$ – коэффициент усиления усилителя напряжения, охватывающего электродную систему в цепи обратной связи; $1/R_p$ – коэффициент, характеризующий преобразование напряжения с выхода усилителя в ток поляризации рабочего электрода i_n и определяется сопротивлением исследуемого раствора.

Суть метода состоит в том, что ЭДС пары электродов «рабочий электрод – электрод сравнения» сравнивают с опорным напряжением $U_{он}$ с помощью дифференциального усилителя с высоким входным сопротивлением, нагрузкой которого является сопротивление исследуемого раствора R_p между вспомогательным и рабочим электродами. Преобразуют разницу между ЭДС и опорным напряжением в ток i_n , который поляризует рабочий электрод так, чтобы ЭДС стала равной $U_{он}$, тем самым фиксируя потенциал рабочего электрода на постоянном

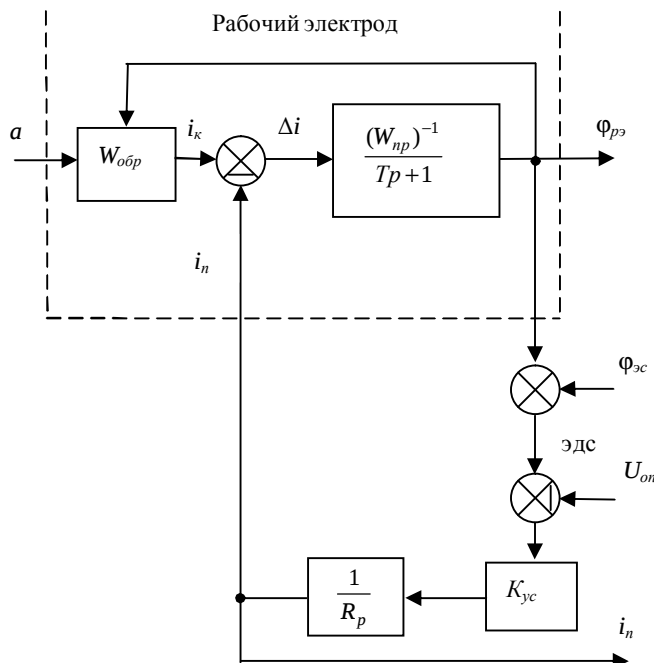


Рисунок 1 – Структурная схема устройства, реализующего метод «фиксация напряжения»

электродный потенциал Φ_{pz} , а T – его постоянная времени, выведенная в этой же работе. Там же, как результат практических исследований, показано, что без применения метода «фиксация напряжения», при изменении активности вещества в широких пределах, постоянная времени, например, для сульфид-селективного электрода, изменяется от (1,0...2,4) с при возрастании и до (150...240) с при убывании активности сульфидов

Определим, во сколько раз изменяется постоянная времени рабочего электрода, применяя метод «фиксация напряжения».

Для анализа быстродействия примем некоторые допущения. Пусть потенциал электрода сравнения равен нулю, например, как у водородного электрода. Сопротивление раствора между рабочим электродом и электродом сравнения настолько мало, что падением напряжения на нем можно пренебречь [2], а $U_{on} = 0$.

С учетом допущений и правил преобразования структурных схем, на рисунке 2 изображены структурные схемы звеньев, отражающих преобразование информационного тока i_k в ток поляризации рабочего электрода i_n и реакцию потенциала рабочего электрода Φ_{pz} на изменение опорного напряжения U_{on} .

Из структурной схемы, изображенной на рисунке 2,а, можно определить динамический коэффициент передачи звена, преобразующего i_k в i_n , т.е.

$$W(p)_{i_k \rightarrow i_n} = \frac{i(p)_y}{i(p)_x} = \frac{K \cdot K_{yc}}{1 + K \cdot K_{yc}} \cdot \frac{1}{\frac{T}{1 + K \cdot K_{yc}} p + 1},$$

где $K = (W_{np})^{-1}/R_p$.

Из полученного выражения видно, что устройство, построенное по методу «фиксация напряжения», уменьшает постоянную времени электрода в $1 + KK_{yc}$ раз. Современные технологии изготовления микросхем позволяют выполнить коэффициент усиления интегрального усилителя более 10^6 , например, у 153УД5А. Пусть $K = 1$, тогда, установив усилитель с реальным коэффициентом передачи, равным $0,5 \cdot 10^6$, постоянную времени 240 с

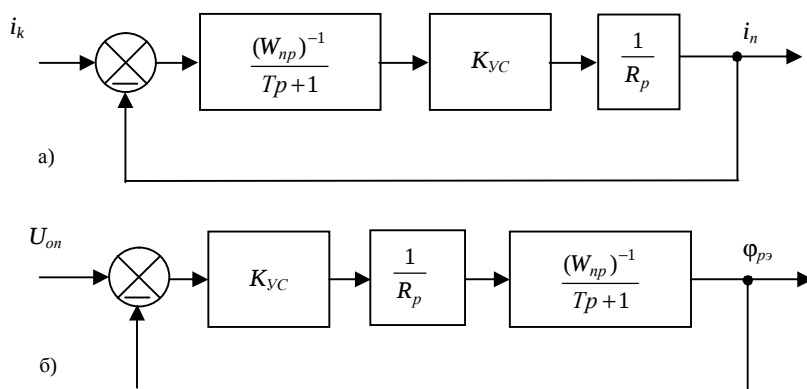


Рисунок 2 – Структурные схемы звеньев, отражающие динамику преобразования тока i_k в ток поляризации рабочего электрода i_n и опорного напряжения U_{on} в потенциал рабочего электрода Φ_{pz}

уровне. Ток при этом согласно основным уравнениям электрохимической кинетики [2] пропорционален активности растворенного вещества.

Учитывая, что ток через электрод сравнения практически не проходит из-за высокого входного сопротивления дифференциального усилителя, можно считать, что рабочий электрод и электрод сравнения находятся в разных условиях, при этом первый поляризуется, а второй – нет.

С учетом модели ионоселективного электрода, приведенной в работе [4], дробное выражение, стоящее между сигналами Δi и Φ_{pz} , отображает динамику звена, преобразующего ток обратной электрохимической реакции i_k в

при измерении сульфидов можно уменьшить в $0,5 \cdot 10^6$ раз, т.е. до 0,48 мс. Согласно оценке быстродействия системы, можно определить полосу пропускания замкнутой системы. Пусть $A(\omega_n)$ – амплитудно-частотная характеристика системы, а ω_n – полоса частот пропускания, тогда в соответствии с условием $A(\omega_n) = 0,707$, $\omega_n = 2\pi f$, откуда $f = 1/2\pi T = (6,28 \cdot 0,48 \text{ мс})^{-1} = 332 \text{ Гц}$, что вполне приемлемо в рабочих условиях, например, условиях зондирования, так как максимальная частота пульсаций гидрофизических параметров при средней скорости зондирования 1 м/с, составляет 100

Гц.

Убедившись в хорошем быстродействии электрохимической системы при использовании метода «фиксация напряжения», исследуем поведение системы при изменении опорного напряжения U_{on} . В традиционном варианте

метода оно всегда поддерживалось постоянным. Структурная схема, отображающая реакцию системы на изменение опорного напряжения, показана на рисунке 2,б.

Из структурной схемы видно, что потенциал рабочего электрода $\varphi_{рз}$ при изменении опорного напряжения стремится за ним с тем же быстродействием, что и ток i_n за током i_k . Однако от потенциала $\varphi_{рз}$ согласно выражению (1) зависит коэффициент $W_{обр}$, характеризующий информационную электрохимическую реакцию, и изменится на величину $\Delta W_{обр}$, изменив ток этой реакции на величину Δi_k , равную

$$\Delta i_k = (W_{обр1} - W_{обр2}) a = \Delta W_{обр} a,$$

где $W_{обр1}$ – коэффициент преобразования активности ионов в ток i_k до изменения потенциала рабочего электрода; $W_{обр2}$ – коэффициент преобразования активности ионов в ток i_k после изменения потенциала рабочего электрода.

Из вышесказанного следует, что модулируя опорное напряжение с постоянной амплитудой $\Delta U_{оп}$ и частотой выше, чем частота изменения активности вещества, появилась возможность модулировать скорость электрохимической реакции за пределами частотного диапазона пульсаций гидрофизических величин, например, 200 Гц, как было показано выше.

Согласно структурной схеме, изображенной на рисунке 2, сигнал i_n отследит сигнал Δi_k с той же точностью и быстродействием, что и i_k .

Это приведет к тому, что в токе поляризации i_n появятся, как немодулируемые (низкочастотные) так и модулируемые (высокочастотные) составляющие

$$i_n = i_k + i_{cc} + i_{ад} + \Delta i_k + \Delta i_n,$$

где i_k и Δi_k – соответственно немодулируемый и модулируемый токи обратной электрохимической реакции; i_{cc} и $i_{ад}$ – немодулируемые токи, вызванные уходом электрода сравнения и аддитивным смещением электронной (управляющей) части, которые поляризуя рабочий электрод, добавляют неинформационную составляющую; Δi_n – модулируемая составляющая тока поляризации рабочего электрода, равная постоянной величине, так как вызвана постоянной величиной $\Delta U_{оп}$.

Преобразуя ток поляризации рабочего электрода Δi_n в выходной сигнал и выделяя модулируемую и немодулируемую части с помощью соответствующей фильтрации, получаем

$$N_m = K_{np1}(\Delta i_k + \Delta i_n),$$

$$N_{nm} = K_{np2}(i_k + i_{cc} + i_{ад}),$$

где K_{np1} – коэффициент преобразования при получении составляющей выходного сигнала, соответствующей высокочастотным изменениям тока поляризации электрода, вызванным модуляцией опорного напряжения; K_{np2} – коэффициент преобразования при получении составляющей выходного сигнала, соответствующей немодулируемым токам поляризации рабочего электрода, вызванным низкочастотным уходом электрода сравнения и аддитивным смещением управляющего электронного устройства.

Через звенья с коэффициентами K_{np2} , $1/R_p$ и K_{yc} немодулируемые факторы всегда присутствуют в потенциале рабочего электрода, поэтому коэффициент $W_{обр}$ в выражении (1) можно представить в виде:

$$W_{обр} = K_2 \exp\left[-\frac{\beta z F}{RT} (\varphi_m + \varphi_{nm})\right] = K_2 W_m W_{nm}. \quad (2)$$

Полученное выражение позволяет предложить два метода потенциометрии, сводящие к минимуму немодулируемую часть измеренного сигнала в рабочих условиях, применив в качестве электрода сравнения любой, удобный для конкретных условий, проводник. На оба метода поданы заявки Украины № 2006 00295 и № 2006 05869.

Учитывая, что структурная схема устройства, реализующего элементы известного метода показана на рисунке 1, проиллюстрируем только новые элементы предложенных методов.

Алгоритмический метод потенциометрии состоит из следующих последовательных операций:

- ток поляризации рабочего электрода, подают на вход токового усилителя, преобразуя в промежуточный сигнал U_{np} ;
- подают промежуточный сигнал U_{np} на фильтры низкой и высокой частоты, разделяя этот сигнал на два – низкочастотный U_{nm} , обусловленный немодулированными составляющими тока поляризации, в том числе и дрейфом электрода сравнения, и высокочастотный U_m , обусловленный модуляцией скорости электрохимической реакции;
- демодулируют высокочастотную составляющую и оба полученных сигнала подают на АЦП, преобразуя в цифровые N_{nm} и N_m ;
- информацию об активности ионов растворенного вещества получают путем смещения составляющей выходного сигнала N_m , обусловленной модуляцией скорости электрохимической реакции, на величину $N_{см}$, равную $K_{np1} \Delta i_n$, полученную при градуировке;
- компенсируют влияние потенциала электрода сравнения путем деления информационной составляющей выходного сигнала на величину, равную $\exp\left[-\frac{\beta z F}{RT} \varphi_{nm}\right]$, где β – постоянная доля от разности уровней энергии между ионами на поверхности рабочего электрода и в растворе; z – заряд (валентность иона); F – постоянная Фарадея; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; φ_{nm} – немодулируемая составляющая промежуточного сигнала, приведенная к выходу рабочего электрода.

На рисунке 3 изображена структурная схема устройства, реализующего алгоритмический метод потенциометрии с компенсацией влияния электрода сравнения.

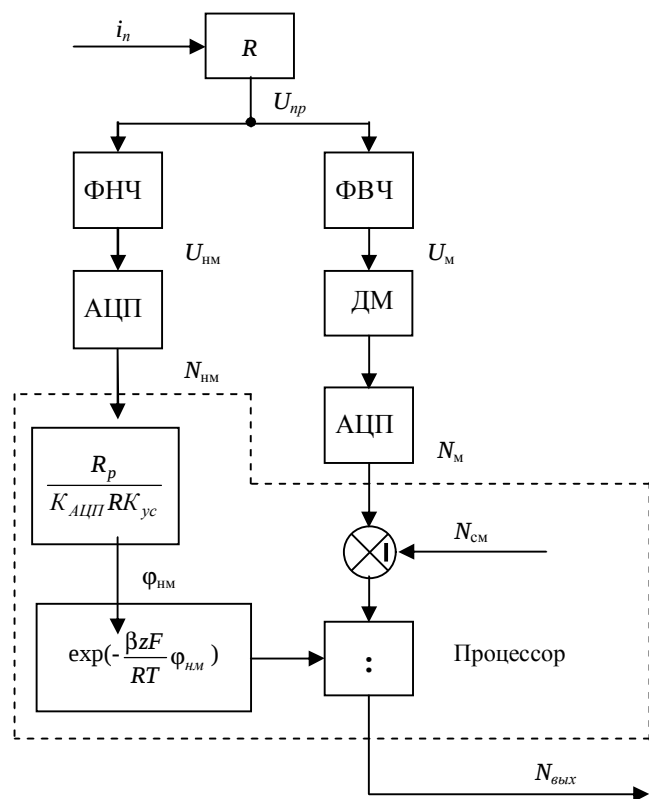


Рисунок 3 – Структурная схема устройства, реализующего алгоритмический метод потенциометрии с компенсацией влияния электрода сравнения

Аппаратный метод потенциометрии состоит из следующих последовательных операций:

- ток поляризации рабочего электрода, подают на вход токового усилителя, преобразуя в промежуточный сигнал U_{np} ;
- подают промежуточный сигнал U_{np} на фильтры низкой и высокой частоты, разделяя этот сигнал на два – низкочастотный $U_{нм}$, обусловленный немодулированными составляющими тока поляризации, в том числе и дрейфом электрода сравнения, и высокочастотный $U_м$, обусловленный модуляцией скорости электрохимической реакции;
- сигнал $U_{нм}$, обусловленный немодулированными составляющими тока поляризации, сравнивают с заданным значением дополнительного опорного сигнала

сигнала $U_{оп\ доп}$, имеющего постоянную амплитуду и нулевую частоту и обеспечивающего при необходимости точку нулевого заряда [2];

- полученную разницу от сравнения подают на вход управляющего устройства, нагрузкой которого является сопротивление R_p исследуемого раствора вещества, и которое преобразует эту разницу в дополнительный ток поляризации рабочего электрода $i_{н\ доп}$;
- основной и дополнительный токи поляризации рабочего электрода суммируют;
- управляют дополнительным током поляризации рабочего электрода так, чтобы выделенная немодулируемая составляющая промежуточного сигнала приближалась к заданному значению дополнительного опорного сигнала. Последней операцией обеспечивается постоянство коэффициента $W_{обр}$ описываемого выражением (2).

На рисунке 4 изображена структурная схема устройства, реализующего аппаратный метод потенциометрии с компенсацией влияния электрода сравнения.

Новизной предложенных методов потенциометрии является модуляция электрохимической реакции рабочего электрода, благодаря которой появилась возможность разделить ЭДС электрохимической электродной системы на информационную и неинформационную составляющие, что до сих пор считалось невозможным [1].

Перспективы дальнейших исследований в данном направлении позволят не только повысить точность электрохимических измерительных систем и отказаться от применения традиционных электродов сравнения с буферным жидкостным наполнителем, но и опробовать другие способы модуляции потенциала рабочего электрода, например, способ модуляции расширяющий частотный диапазон измерения активности растворенных веществ, что позволит изучать более тонкую структуру распределения гидрохимических параметров в природных средах. Поиск способов модуляции потенциала рабочего электрода и способов его выделения является задачей дальнейшего совершенствования предложенных методов потенциометрии

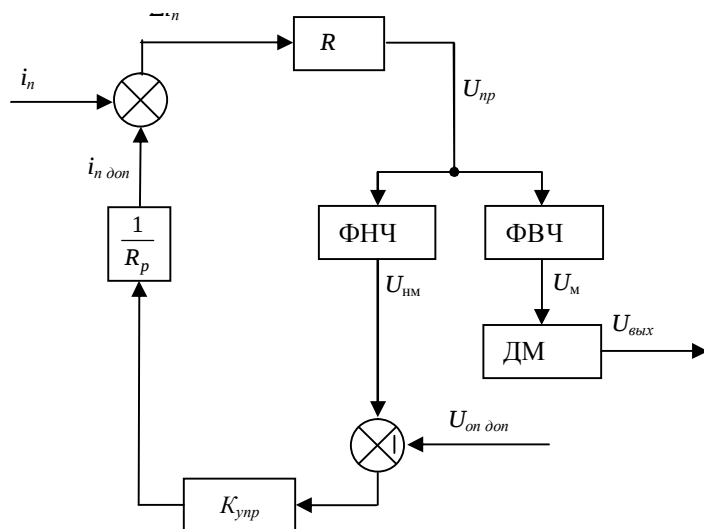


Рисунок 4 – Структурная схема устройства, реализующего аппаратный метод потенциометрии с компенсацией влияния электрода сравнения

Выводы

1. Исследования устройства, реализующего метод «фиксация напряжения» установили, что рабочий электрод и электрод сравнения находятся в разных условиях, при этом первый поляризуется, а второй – нет.

2. Предложена технология проведения потенциометрии с использованием модуляции потенциала рабочего электрода.

3. Предложены два метода потенциометрии: алгоритмический и аппаратный, сводящие к минимуму погрешности измерения не только от изменения потенциала электрода сравнения, но и от других

неинформационных факторов, поляризующих рабочий электрод.

4. Предложенные методы потенциометрии позволяют значительно упростить электрод сравнения.

Библиографический список

1. Камман К. Работа с ионселективными электродами / К. Камман; Под ред. О.М. Петрухина. — М.: Мир, 1980. — 283 с.
2. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия / В.В. Скорчеллетти. — Л.: Химия, 1970. — 608 с.
3. Хоровиц П. Искусство схемотехники / П. Хоровиц, У. Хилл; Под ред. М.В. Гальперина. — М.: Мир, 1984. — Т. 2. — 590 с.
4. Кирюшенко И.Г. Модель измерительного электрода как электрохимического преобразователя концентрация – потенциал / И.Г. Кирюшенко // Збірник наукових праць Севастопольського національного університету ядерної енергії та промисловості 17(1): Сб. науч. тр. СЧУ ЯЭиП — Севастополь, 2006. — Вып. 17 (1). — С. 147–153.

Поступила в редакцию 26.05.2006