



УКРАЇНА

(19) UA (11) 83693 (13) C2
(51) МПК (2006)
G01N 27/333

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ПЕРЕТВОРЮВАННЯ АКТИВНОСТІ ІОНІВ РЕЧОВИНИ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ

1

(21) а200605869

(22) 29.05.2006

(24) 11.08.2008

(46) 11.08.2008, Бюл.№ 15, 2008 р.

(72) КІРЮЩЕНКО ІГОР ГЕОРГІЙОВИЧ, UA

(73) МОРСЬКИЙ ГІДРОФІЗИЧНИЙ ІНСТИТУТ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, UA

(56) WO 2006/046066 A1, 04.05.2006

JP 60225056, 09.11.1985

JP 56030640, 27.03.1981

(57) 1. Спосіб перетворювання активності іонів речовини у водному розчині у вихідний сигнал шляхом керування струмом поляризації робочого електрода, який полягає в тому, що струмом поляризації підтримують потенціал робочого електрода відносно потенціалу електрода порівняння рівним опорній напрузі, перетворюючи різницю між потенціалом робочого електрода і опорною напругою в струм поляризації із заданим коефіцієнтом перетворювання, який **відрізняється** тим, що здійснюють модуляцію швидкості потенціалотвірної реакції шляхом модуляції опорної напруги з постійними амплітудою і частотою за високочастот-

2

ним діапазоном зміни активності іонів, подають додатковий струм поляризації робочого електрода, струм поляризації робочого електрода підсумовують з додатковим струмом поляризації робочого електрода, перетворюють сумарний струм поляризації робочого електрода в проміжний сигнал і фільтрують його, виділяючи модульовану та немодульовану складові, демодулюють модульовану складову і перетворюють у вихідний сигнал із заданим коефіцієнтом перетворювання, причому як робочий електрод використовують електрод з іон-селективними властивостями, подають додатковий опорний сигнал з постійною амплітудою і нульовою частотою, керують додатковим струмом поляризації робочого електрода так, щоб виділена немодульована складова проміжного сигналу наближалася до заданого значення додаткового опорного сигналу.

2. Спосіб перетворювання за п. 1, який **відрізняється** тим, що здійснюють переривання сумарного струму поляризації робочого електрода з частотою не менше подвійної частоти модуляції швидкості потенціалотвірної реакції.

Винахід відноситься до техніки вимірів гідрохімічних параметрів водних середовищ в океанографічних і гідрографічних дослідженнях і може бути використаний в різних технологічних процесах, зв'язаних з контролем концентрації (активності) іонів розчинених речовин.

В даний час широко поширені електрохімічні вимірники активності іонів речовин у водних розчинах, побудовані на базі вимірювального й опорного електродів як первинний вимірювальний перетворювач (ПВП) і інструментального підсилювача [1] з наступним антилогарифмічним перетворюванням як вторинний вимірювальний перетворювач (ВВП). Поява електродів з високою іоно-селективністю, у яких вихідний сигнал практично не залежить від сторонніх іонів [2], робить їх практично незамінними в процесі автоматизації електрохімічного аналізу розчинів. У паспорті на кожний з цих електродів додають електродну характеристику, близьку до нернстовської. Відмінно-

сті складаються лише в крутості електродної характеристики, що залежить від конструктивно-технологічних особливостей виконання конкретних вимірювальних електродів [3, с.18]. Антилогарифмічний аналоговий перетворювач встановлюють у тому випадку, якщо надається можливість здійснювати виміри в сталому режимі, наприклад, у лабораторних умовах.

Однак для рішення проблем визначення стану середовища при динамічних вимірах активності розчинених речовин, наприклад, зондувальними приладами в морських умовах, метод, закладений у вищезгадані прилади, не підходить, тому що він заснований на вимірі рівноважного електродного потенціалу [4, с.27]. Зонд, на якому установлена вимірювальна електродна система, пронизує середовище, яке аналізують, із середньою швидкістю 1м/с [5, с.189]. Світовий океан, прибережна його зона і внутрішні водойми мають досить мінливу структуру по своєму складу.

(13) C2

(11) 83693

(19) UA

При дослідженні мікроструктури аналізованого середовища необхідно визначати розміри градієнтних прошарків до сантиметрів і зондувальні системи повинні мати метрологічні характеристики, що дозволяють реєструвати зазначені відхилення [5, с.211]. У [6] відзначено, що при використанні вимірювального каналу сульфідів у сульфід-селективного електрода несиметрична інерційність: при зростанні - $(3 \div 5)$ с і спаданні активності сульфідів - $(3 \div 5)$ хв. У зображенні там же ілюстрації зондування (приблизно до 1000м) чітко видний гістерезис при опусканні і підйомі приладу в зонах зі ступінчастою структурою профілю активності сульфідів. Видно, що тонка структура профілю сульфідів сильно відфільтрована, а гістерезис свідчить про розбіжність профілів активності сульфідів при опусканні і підйомі приладу. Тому в електрохімічних перетворювачах керують електрохімічною реакцією в процесі перетворювання активності іонів речовини у вихідний сигнал, форсуючи швидкість електрохімічної реакції і підвищуючи швидкість перетворювання.

Відомий спосіб перетворювання активності іонів, який називають «фіксацією напруги» [7,с.362], що полягає в неперервному наближенні спаду напруги U_{pe-en} на ланцюзі «робочий електрод - електрод порівняння» до еталонної напруги U_{et} шляхом неперервної поляризації робочого електрода керованим струмом, що при заданому коефіцієнті перетворювання різниці напруги між U_{pe-en} і U_{et} у керований струм є інформативним. Перетворюють цей струм у вихідну напругу $U_{вих}$ через масштабуючий резистор R_0 . По вихідній напрузі роблять висновок про активність іонів.

Недоліком цього способу є неперервність поляризації робочого електрода, який вносить похибку від спаду напруги на омичному опорі «робочий електрод-електрод порівняння».

Відомий спосіб перетворювання активності іонів [8] з використанням переривання керованого струму для виміру омичної напруги, у якому на мить зупиняють проходження струму через електродну систему, вимірюють потенціал робочого електрода перед перериванням струму, обчислюють різницю між цими потенціалами, що по суті є омичним спадом напруги, записують в елементи активного ЗП, значення яких використовують для обчислення поправок, після чого передають на вхід стабілізатора напруги як iR - компенсацію. Однак дії, зв'язані з обчисленням поправок, приводять до громіздких технічних рішень - застосуванням ряду аналогових запам'ятовувань, а також втраті інформації через утрату вимірюваного заряду в ранній стадії експерименту, що приводить до невизначеної точності перетворювання, позначеної в [8] як «достатньої».

Відомий спосіб перетворювання активності іонів [9] з використанням переривання керованого струму на час перетворювання різниці між заданим рівнем і різницею потенціалів між робочим електродом і електродом порівняння. При цьому під час імпульсу керованого струму здійснюють поляризацію робочого електрода. Імпульси поляризації подають доти, поки різниця потенціалів між зазначеними електродами не встановиться рівною

заданому рівню. По кількості накопичених імпульсів роблять висновок про активність іонів речовини.

Недоліком способу є керування електрохімічною реакцією імпульсом незмінного по амплітуді керованого струму. Виникає протиріччя: якщо для досягнення необхідного розрізнення застосовувати імпульси струму з малою амплітудою, то можна не ввійти в коридор заданої похибки. У [9] так і зазначено - поліпшення сталої часу в 10 разів можливо за рахунок 10- кратного погіршення розрізнення.

Відомий спосіб вивчення кінетики електродних процесів, за допомогою якого можна одержати залежність струму поляризації, як вихідного сигналу, не тільки від потенціалу робочого електрода, але й активності іонів речовини в розчині, підтримуючи потенціал електрода постійним [10, с.405]. Цей спосіб дозволяє конструктивним шляхом зменшити вплив омичного спаду напруги в розчині електроліту. Однак йому властивий недолік вищезгаданих аналогів - залежність струму поляризації від потенціалу електрода порівняння, стосовно якого здійснюють потенціометрію.

Найбільш близьким до запропонованого по сукупності ознак є спосіб перетворювання активності іонів речовини, реалізований в схемі [7,с.362], тому він обраний як прототип. Прототип і спосіб, що заявляється, мають наступні загальні істотні ознаки: підтримують потенціал робочого електрода щодо потенціалу електрода порівняння рівним опорній напрузі шляхом поляризації робочого електрода керованим струмом, перетворюють різницю між потенціалом робочого електрода й опорною напругою в струм поляризації із заданим коефіцієнтом перетворювання, а керований струм поляризації перетворюють у вихідний сигнал.

Сутність способу-прототипу полягає в наступному.

Керують струмом поляризації робочого електрода, цим струмом підтримують потенціал робочого електрода за допомогою електрода порівняння рівним опорній напрузі, перетворюючи різницю між потенціалом робочого електрода на фоні потенціалу електрода порівняння й опорною напругою в цей струм із заданим коефіцієнтом перетворювання, рівень струму поляризації перетворюють у напругу, що є вихідним сигналом.

Для оцінки цього способу скористаємося формою математичного опису елементів [11, с.36], що відображує різні фізичні процеси в електрохімічному перетворювачі [7,с.362], де реалізований спосіб - прототип.

Уявимо іон-селективний електрод, занурений у розчин речовини, аналізованої цим електродом, як електрохімічну систему електрод-середовище, елементи якої є з'єднані між собою направлені ланки, що перетворюють сигнал в одному напрямку, а кожна окрема ланка описується своїм коефіцієнтом перетворення, що відображує перетворення вхідного сигналу у вихідний [11,с.110]. При висновку використовуємо основні рівняння електрохімічної кінетики в спрощеному вигляді [10,с.394]:

$$i_a = K_1 \exp\left(+\frac{\alpha \varphi Z E}{RT}\right), \quad (1)$$

$$i_k = K_2 a \exp\left(-\frac{\beta \varphi Z E}{RT}\right), \quad (2)$$

де

$$K_1 = k_1 \exp\left(-\frac{W_0}{RT}\right), \quad a \quad K_2 = k_2 \exp\left(-\frac{W_0}{RT}\right);$$

i_a - струм, що характеризує швидкість прямої реакції [10, с.401] (перехід іонів чуттєвої частини вимірювального електрода в розчин) [10, с.389];

i_k - струм, що характеризує швидкість зворотної реакції (перехід іонів розчиненої речовини, концентрація якої вимірюється, до чуттєвої частини вимірювального електрода - у даному випадку це потенціалотвірні іони).

W_0 - постійна частина енергії активації реакційно-здатних (активних) часток;

α і β - постійні частки від різниці рівнів енергії між іонами на поверхні електрода й у розчині, сума яких дорівнює одиниці [10, с.392, 398];

φ - електродний потенціал;

R - газова стала;

T - абсолютна температура;

z - заряд (валентність іона);

F - стала Фарадея.

Позначки струмів, що відображають напрямки електродної реакції, але не збігаються з її аббревіатурою в індексах - a і k , уведені з тією метою, щоб виключити фактор впливу, з якого матеріалу виконана чуттєва частина електрода - металу, неметалу, 1^{го} роду, 2^{го} роду і т.д.

З урахуванням електродної ємності, що істотно впливає на динаміку перетворювання, структурна схема, яка відображає перетворення активності іонів в електродний потенціал, зображена на фіг. 1.

На структурній схемі зображені чотири ланки електрохімічної системи: $a \rightarrow i_k$; елемент порівняння; $\Delta i \rightarrow \varphi$ і $\varphi \rightarrow i_a$.

$a \rightarrow i_k$; - ланка, що перетворює активність вимірюваних іонів у струм зворотної реакції. Коефіцієнт перетворювання, що характеризує перетворення a в i_k , має вигляд:

$$W_{звр} = K_2 \exp\left(-\frac{\beta \varphi Z E}{RT}\right), \quad (3)$$

Ланка, яка зображена у вигляді кола, розділеного на чотири сектори, відображає перетворення струмів i_a та i_k у їхню різницю Δi .

$\Delta i \rightarrow \varphi$ - ланка, що перетворює різницевий струм в електродний потенціал, відображає ємнісну модель електрода, у якому ця ланка зображена у вигляді інтегратора зі статичним коефіцієнтом передачі K_i , який залежить не тільки від ємності подвійного електричного шару, діелектричної проникності середовища, що заповнює простір між обкладками конденсатора подвійного електричного шару - ε , відстані між ними - δ_0 , яка обумовлена розмірами іонів, але і властивостей селектив-

ності електрода, що визначають тільки наявних у розчині іонів, які заряджають цю ємність. Незалежно від цього коефіцієнта при настанні рівноваги $\Delta i = 0$ і потенціал φ на виході інтегратора більше

не змінюється, стаючи рівним $\varphi_{рівн}$.

З урахуванням вищевикладеного коефіцієнт перетворювання ланки $\Delta i \rightarrow \varphi$ в операторній формі набуває вигляду:

$$W(p) = \frac{K_i}{p}, \quad (4)$$

де p - параметр перетворювання Лапласа.

$\varphi \rightarrow i_a$ - ланка, яка перетворює електродний потенціал у струм прямої електрохімічної реакції, що, згідно [12, с. 81], визначає витік конденсатора подвійного електричного шару. Коефіцієнт перетворювання, який характеризує перетворення φ в i_a , має розмірність [Ом] і має вигляд:

$$W_{пр} = K_1 \exp\left(+\frac{\alpha \varphi Z E}{RT}\right), \quad (5)$$

З огляду на те, що спосіб-прототип фіксує потенціал робочого електрода та він мало відхиляється від фіксованого схемою значення коефіцієнта $W_{звр}$ і $W_{пр}$ стають лінеаризовані [14, с.136], та що $\alpha + \beta = 1$ й $\alpha = \beta = 0,5$ $a = p = 0,5$ [10, с.с.392, 408], зі структурної схеми можна визначити коефіцієнт перетворювання робочого електрода в операторній формі:

$$W(p)_{pe} = \frac{\varphi(p)}{C(p)} = \frac{K_2}{K_1} \exp\left(-\frac{zF}{RT} \varphi(p)\right) \varphi(p) \times$$

$$\times \frac{1}{\frac{1}{K_i K_1 \exp\left(-\frac{\alpha zF}{RT} \varphi(p)\right)} \frac{\alpha zF}{RT} p + 1}, \quad (6)$$

який дуже ілюстративний. Дробовий вираз, що стоїть після статичного коефіцієнта відображає

динаміку перетворювальної ланки $i_k \rightarrow \varphi$, яка є аперіодичною ланкою першого порядку, що підтверджено в [13]. Причому його стала часу $T = 1 / K_i K_1 \exp(\alpha z \varphi / RT) \alpha z / RT$ змінюється при

зміні φ , що обумовлює несиметричну інерційність при зростанні та спаданні активності іонів, як згадувалося вище - [6].

Визначивши математичний опис фізичних процесів у робочому електроді, з урахуванням вищевикладеного зображено структурну схему, що відображає спосіб-прототип, на фіг.2.

У зображеній структурній схемі використані наступні позначення:

i_n - керований струм поляризації робочого електрода;

φ_{pe} - потенціал робочого електрода;

U_{pe-en} - е.р.с. електродної системи «робочий електрод - електрод порівняння»;

$U_{оп}$ - опорна напруга, з якою порівнюють напругу U_{pe-en} ;

R_p - опір розчину струму поляризації i_n ;

R_0 - масштабуючий резистор;

$U_{вих}$ - вихідна напруга.

Через те, що за допомогою способу - прототипу система «електрод-середовище» стає лінійною до зображеної структурної схеми можна застосувати правила перетворювання - поміняти місцями елементи порівняння [14, с. 179]. Звідси випливає, що при досить великому коефіцієнті перетворювання електродного потенціалу в струм поляризації i_n по ньому можна судити про інформаційний струм i_k .

З урахуванням виразу (2) і масштабуючого резистора R_0 вихідний сигнал при застосуванні способу - прототипу має вигляд:

$$U_{\text{вих}} = R_0 K_2 \exp p(-\beta z F \varphi / RT) a \quad (7)$$

Для аналізу швидкодії беремо деякі припущення. Беремо потенціал електрода порівняння рівним нулю, наприклад, як у водневого електрода. Опір розчину між робочим електродом і електродом порівняння настільки малий, що спадом напруги на ньому можна зневажити [10, с.405]. $U_{\text{оп}} = 0$. Визначимо, у скільки разів зменшує сталу часу цей спосіб перетворювання. З урахуванням припущень і правил перетворювання структурних схем [14, с.179], зображено структурну схему ланки $i_k \rightarrow i_n$ на фіг.3.

У зображеній структурній схемі використані наступні позначення:

$(W_{\text{пр}})^{-1}$ - статичний коефіцієнт передачі ланки

$i_k \rightarrow \varphi$, рівний $1/K_1 \exp(\alpha z F / RT)$;

T - стала часу ланки $i_k \rightarrow \varphi$;

$K_{\text{підс}}$ - коефіцієнт перетворювання підсилювача;

i_n - керований струм поляризації.

Зі структурної схеми, зображеної на фіг.3, можна визначити коефіцієнт передачі ланки $i_k \rightarrow i_n$:

$$W(p) i_k \rightarrow i_n = \frac{i(p)_n}{i(p)_k} = \frac{(W_{\text{пр}})^{-1} \cdot K_{\text{підс}} \cdot \frac{1}{R_p}}{1 + \frac{(W_{\text{пр}})^{-1} \cdot K_{\text{підс}} \cdot \frac{1}{R_p}}{T}} \cdot \frac{1}{K_{\text{підс}} \rightarrow \infty} \quad (8)$$

$$= \frac{K \cdot K_{\text{підс}}}{1 + K \cdot K_{\text{підс}}} \cdot \frac{1}{\frac{T}{1 + K \cdot K_{\text{підс}}} + 1},$$

де $K = (W_{\text{пр}})^{-1} / R_p$. З отриманого коефіцієнта передачі видно, що приведений спосіб перетворювання іонів в інформаційний сигнал зменшує сталу часу електрода в $1 + K K_{\text{підс}}$ разів. Нехай $K=1$, тоді, установивши підсилювач з реальним коефіцієнтом передачі, рівним 10^5 , сталу часу ($3 \div 5$ хв) при вимірі сульфідів можна зменшити в 10^5 разів, тобто до $(1,8 \div 3)$ мс, що вже цілком прийнятне в умовах зондування. В аналогу [9] показано, що сталу часу електрода при керуванні електрохімічною реакцією вдалося зменшити до 10мкс, що не межа, однак задача подальшого зменшення сталої часу не ставилася. Це говорить про те, що ланки, описувані коефіцієнтами передачі $W_{\text{звр}}$ і $W_{\text{пр}}$, практично безінерційні, тому оператор p у їхніх позначеннях опущений.

Зі способу-прототипу видно, що стабільність підтримки електродного потенціалу залежить в основному від стабільності потенціалу електрода

порівняння. На стандартній гідрологічній станції прилад можуть опускати до 2000 -6000м [15], тому для дослідження гідрохімічних параметрів до електрода порівняння ставлять такі вимоги, щоб його потенціал не залежав від гідростатичного та механічного тиску і щоб він був простий в експлуатації в морських умовах [16]. Цей електрод являє собою конструктивно дуже складний пристрій, тому що при високому тиску слід забезпечувати примусове протікання внутрішнього розчину назовні через сольовий місток у досліджуване середовище. Застосування непротічного електрода порівняння полегшує його експлуатацію, однак дифузійні потенціали можуть досягати значної величини - до 30мВ.

Занадто мала витрата внутрішнього електроліту електрода порівняння приводить до дуже відчутних дифузійних потенціалів, а збільшена - до надмірно великої витрати електроліту і сольовому впливу при вимірах у порівняно малих обсягах [16,с.24,25].

В основу винаходу поставлена задача створення способу перетворювання активності іонів речовини, у якому за рахунок частотного рознесення сигналів робочого електрода та електрода порівняння і стабілізації неінформаційної частини сигналу, одержуваного від електродної системи «робочий електрод-електрод порівняння», забезпечується технічний результат - усунення фактора впливу зміни потенціалу електрода порівняння на результат перетворювання. Вказаний технічний результат підвищує точність перетворювання.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі перетворювання активності іонів речовини у водному розчині у вихідний сигнал шляхом керування струмом поляризації робочого електрода, який полягає в тому, що цим струмом підтримують потенціал робочого електрода щодо потенціалу електрода порівняння рівним опорній напрузі, перетворюючи різницю між потенціалом робочого електрода й опорною напругою в цей струм із заданим коефіцієнтом перетворювання, новим є те, що здійснюють модуляцію швидкості потенціалотвірної реакції шляхом модуляції опорної напруги з постійними амплітудою і частотою за високочастотним діапазоном зміни активності іонів, подають додатковий струм поляризації робочого електрода, струм поляризації робочого електрода підсумовують з додатковим струмом поляризації робочого електрода, перетворюють сумарний струм поляризації робочого електрода в проміжний сигнал і фільтрують його, виділяючи модульовану та не модульовану складові, демодулюють модульовану складову і перетворюють у вихідний сигнал із заданим коефіцієнтом перетворювання, причому як робочий електрод використовують електрод з іон-селективними властивостями, подають додатковий опорний сигнал з постійною амплітудою і нульовою частотою, керують додатковим струмом поляризації робочого електрода так, щоб виділена не модульована складова проміжного сигналу наближалася до заданого значення додаткового опорного сигналу.

Залежність коефіцієнта перетворювання активності іонів речовини від потенціалу робочого еле-

ктрода (вираз (2)) надала можливість модулювати швидкість потенціалотвірної реакції, а зменшення сталої часу робочого електрода за рахунок керування поляризуючим струмом із заданим коефіцієнтом перетворювання - модулювати коефіцієнт перетворювання ланки $a \rightarrow i_k$ з високою частотою.

Пояснимо запропонований спосіб перетворювання активності іонів речовини у вихідний сигнал, використовуючи структурну схему можливої реалізації запропонованого способу, зображену на фиг. 5, за умові, коли електродна система «робочий електрод - електрод порівняння» знаходиться в досліджуваному розчині.

Для зручності міркувань скористаємося правилами перетворювання структурних схем [14, с.179], згідно з якими суматори переставлені місцями, внаслідок чого контур із струмом поляризації i_n став зовнішнім контуром, а контур із струмом прямої реакції i_a - внутрішнім.

Перетворюють різницю е.р.с. електродної системи «робочий електрод - електрод порівняння» та опорною напругою в струм поляризації робочого електрода - i_n . Нехай електронний пристрій, що реалізує цю операцію, так само, як і в прототипі, складається з операційного підсилювача з коефіцієнтом передачі $K_{\text{підс}}$ і опору розчину R_p між допоміжним електродом (електродом для інжекції струму) і робочим електродом.

Знаючи частотний діапазон перетворюваного сигналу - активності іонів речовини, визначають частоту генератора опорної напруги $\Delta U_{\text{оп}}$, яка, відповідно до запропонованого способу, повинна бути вищою за максимальну частоту зміни перетворюваного сигналу, і з постійною амплітудою подають на порівнюючий вхід операційного підсилювача (замість опорної $U_{\text{оп}}$ в прототипі).

Як було показано вище - в прототипі зворотний зв'язок з високим коефіцієнтом перетворювання, що охоплює робочий електрод, істотно збільшує його швидкодію. Структурна схема

перетворювальної ланки $\Delta U_{\text{оп}} \rightarrow \Phi_{\text{ре}}$ зображена на фиг.4, звідки видно, що потенціал робочого електрода $\Phi_{\text{ре}}$ при впливі змінної напруги $\Delta U_{\text{оп}}$ прагне за нею з тією ж швидкодією, що й i_k до i_n . Від $\Phi_{\text{ре}}$, відповідно до виразу (2), залежить коефіцієнт передачі $W_{\text{звр}}$, що характеризує потенціалотвірну реакцію.

З огляду на те, що між робочим електродом і підсилювачем напруги стоять суматори, будь-яке значення потенціалу електрода порівняння, відмінне від нуля, приводить до появи додаткового струму $i_{\text{еп}}$ на вході ланки $i_k \rightarrow \Phi$, який поляризує робочий електрод так, щоб е.р.с. електродної системи залишалася рівною опорній напрузі.

При модуляції опорної напруги в запропонованому способі перетворювання з'явиться ще один

струм Δi_n , який моделює потенціал робочого електрода і залежить тільки від опорної напруги та коефіцієнтів передачі $K_{\text{підс}}$ і $1/R_p$.

Модуляція потенціалу робочого електрода приводить до модуляції потенціалотвірної реакції

на частоті зміни опорної напруги $\Delta U_{\text{оп}}$, оскільки, згідно (2), від зміни $\Phi_{\text{ре}}$ змінюється коефіцієнт передачі $W_{\text{звр}}$, що стоїть перед активністю іонів речовини. Таким чином, на вході ланки $i_k \rightarrow \Phi$ з'яв-

ляється ще один струм Δi_k , який несе інформацію про активність іонів речовини в модульованому вигляді через приріст коефіцієнта передачі $\Delta W_{\text{звр}}$.

Після обліку всіх дій вираз для струму поляризації набуває наступного вигляду:

$$i_n = i_k + i_{\text{еп}} + \Delta i_k + \Delta i_n \quad (9)$$

де $i_{\text{еп}}$ - складова струму поляризації, що формується потенціалом електрода порівняння.

Формують додатковий струм поляризації робочого електрода i_n дод та підсумовують його зі струмом поляризації i_n .

Перетворюють сумарний струм поляризації

$\sum i_n$ робочого електрода за допомогою масштабуючого резистора R_0 в проміжний сигнал - $U_{\text{пр}}$. Фільтрують цей сигнал, виділяючи модульовану U_m і не модульовану $U_{\text{нм}}$ складові проміжного сигналу, демодулюють модульовану складову, перетворюючи її у вихідний сигнал із заданим коефіцієнтом перетворювання.

Немодульовану складову проміжного сигналу порівнюють з додатковим опорним сигналом $U_{\text{оп дод}}$ постійної амплітуди. За результатами порівняння сигналів $U_{\text{нм}}$ і $U_{\text{оп дод}}$ керують додатковим струмом поляризації робочого електрода так, щоб виділена немодульована складова проміжного сигналу $U_{\text{нм}}$ прагнула заданого значення додаткового опорного сигналу $U_{\text{оп дод}}$.

Нехай сумарний струм поляризації $\sum i_n$ перетворюють у проміжний сигнал $U_{\text{пр}}$ за допомогою операційного підсилювача із струмовим входом і резистором R_0 в ланцюзі зворотного зв'язку, як і в прототипі. Тоді модульовану частину проміжного сигналу U_m можна отримати, наприклад, за допомогою звичайного фільтра, який перепускає сигнали на частоті вище за високочастотний діапазон зміни активності іонів речовини, як в [17, с.58]. Демодуляцію модульованої частини проміжного сигналу U_m можна здійснити, наприклад, шляхом детектування і фільтрації в смузі частот зміни активності іонів речовини [17, с.108].

Нехай коефіцієнти передачі фільтра, що виділяє модульовану складову проміжного сигналу та демодулятора є такими, що дорівнюють одиниці, тоді вираз для демодульованого сигналу $U_{\text{вих}}$, з урахуванням виразів (2) і (9), набуває вигляду:

$$U_{\text{вих}} = R_0 K_2 \exp \left[-\frac{\beta z F}{RT} (\Phi_{\text{ре}} + \Delta \Phi_{\text{ре}}) \right] a + R_0 \Delta i_n = \quad (10)$$

$$= R_0 W_{\text{звр}} a + R_0 \Delta i_n.$$

З виразу (10) видно, що якщо складова $R_0 \Delta i_n$ залежить лише від коефіцієнта перетворювання різниці е.р.с. електродної системи й опорної напруги в струм і від резистора R_0 , що можна врахувати, то демодульований сигнал залежить не тільки від активності іонів речовини, але і від множника $W_{\text{звр}}$, який завжди змінюється від немо-

дульованої частини потенціалу робочого електрода, куди входить потенціал електрода порівняння.

Нехай для перетворювання різниці е.р.с. і опорного сигналу в керований струм поляризації робочого електрода, як і в прототипі, застосований підсилювач напруги з високим коефіцієнтом передачі $K_{\text{підс}}$ а струм визначається напругою з виходу цього підсилювача і опором розчину між допоміжним електродом і робочим електродом $R_{\text{р1}}$.

Хай додатковий струм поляризації робочого електрода $i_{\text{п дод}}$ визначається вихідною напругою електронного керованого пристрою з коефіцієнтом передачі $K_{\text{кер}}$ і опором розчину між додатковим допоміжним електродом і робочим електродом $R_{\text{р2}}$ такої ж конструкції, як і основний, щоб опір розчину між кожним з цих електродів і робочим електродом був однаковим $R_{\text{р1}} = R_{\text{р2}}$. У принципі підсумовування сигналів можна проводити, використовуючи лише один допоміжний електрод, тоді умова рівності опорів $R_{\text{р1}}$ і $R_{\text{р2}}$ стане ідеальною. Другий допоміжний електрод вводиться для наочності, підкреслюючи, що вводиться додатковий струм поляризації робочого електрода.

Виділяють не модульовану частину проміжного сигналу за допомогою фільтра нижніх частот, який пропускає сигнали тільки в смузі частот зміни активності іонів речовини [17, с.108], і порівнюють з додатковою опорною напругою з постійною амплітудою $U_{\text{оп дод}}$. Нехай коефіцієнт передачі цього фільтра у вказаному діапазоні частот дорівнює одиниці, тоді вираз для не модульованого сигналу з урахуванням виразу (9) набуває вигляду:

$$U_{\text{нм}} = R_{\text{олк}} + R_{\text{олеп}} \quad (11)$$

За умові виконання, наприклад, коефіцієнта

передачі $K_{\text{кер}}$ дуже великим ($K_{\text{кер}} \rightarrow \infty$), або керування додатковим струмом поляризації за астатичним законом, наприклад, наділюючи коефіцієнт $K_{\text{кер}}$ інтегровальними властивостями, сигнал $U_{\text{нм}}$ завжди прагнучиме $U_{\text{оп дод}}$.

Хай $U_{\text{оп дод}} = 0$, тоді і не модульована складова прагнучиме нуля. А це значить, що множник $W_{\text{звр}}$, який завжди змінюється від не модульованої частини потенціалу робочого електрода, куди входить і потенціал електрода порівняння, завжди прагне одиниці.

$$W_{\text{звр}} = \exp\left[-\frac{\beta z F}{RT} \Phi_{\text{нм}}\right] \rightarrow 1 \quad (12)$$

Таким чином, вихідний сигнал стає рівним:

$$U_{\text{вих}} = R_0 K_2 \exp\left(-\frac{\beta z F}{RT} \Delta \Phi_{\text{ре}}\right) a = R_0 K_2 \Delta W_{\text{звр}} a \quad (13)$$

З виразу (13) виходить, що в запропонованому способі перетворювання активності іонів речовини у вихідний сигнал виключаються впливи не тільки від потенціалу електрода порівняння, але і не модульованого струму зворотної реакції i_k у виразі (9), тобто і від інших факторів, що поляризують робочий електрод в частотному діапазоні зміни активності іонів, бо в $\Phi_{\text{нм}}$ входять і інші складові, наприклад, адитивна складова електронних пристроїв, які також поляризують робочий електрод. Усунення впливу вказаних факторів на результат перетворення є додатковим технічним результатом винаходу.

Забезпечена винаходом незалежність вихідного сигналу від потенціалу електрода порівняння дозволяє при проектуванні вимірювальних перетворювачів активності іонів речовини відмовитися від застосування конструктивно і технологічно складних електродів порівняння, а застосувати, наприклад, будь-який, зручний для конкретних умов, провідник.

Порівняння не модульованої складової $U_{\text{нм}}$ з додатковим опорним сигналом $U_{\text{оп дод}}$ в запропонованому способі перетворювання активності іонів речовини у вихідний сигнал дозволяє вибрати самий оптимальний режим на кривій поляризації електрода установкою значення $U_{\text{оп дод}}$, наприклад, відносно крутизни цієї кривої, або вибрати таке значення $U_{\text{оп дод}}$, при якому електродна ємність мінімальна, а значить і інерційність електродної системи - мінімальна. Ця можливість є іншим додатковим технічним результатом винаходу.

У разі, коли спадом напруги на розчині між робочим електродом і електродом порівняння нехтувати не можна, наприклад, при вимірюванні активності речовин в прісних водах, спосіб дозволяє розв'язати вищезгадану суперечність в пристроях з перериванням струму поляризації - підвищити швидкодію без погіршення роздільної здатності, оскільки амплітуда керованого струму не залишається незмінною, як це виконане в [9], а залежить від потенціалу робочого електрода. Необхідно лише виконати умову - переривання сумарного струму поляризації проводити з частотою згідно теоремі Котельникова, тобто не менш подвійної частоти модуляції швидкості потенціалотвірної реакції.

Запропонований спосіб перетворювання активності іонів у вихідний сигнал дозволяє досягти вказані технічні результати і у разі здійснення потенціометрії робочими електродами без селективних властивостей, оскільки у будь-якому випадку вимірюють їх потенціал щодо електрода порівняння. Проте відсутність властивостей селективності робочого електрода вимагає додаткових умов, наприклад, забезпечення швидкодії і стійкості під час швидкої зміни активності відразу декількох видів іонів, тощо.

Використані джерела:

1. Linear Products, 1C Data Book / Burr - Brown (www.burr-brown.com/), 1996 / 1997. - С.4.109.
2. Сульфид-селективный электрод XC-S-001. Паспорт и инструкция по эксплуатации. Научно-внедренческая фирма «Аналитические системы» - С Петербург.
3. Савенко В.С. Введение в ионометрию природных вод (применение ионо-селективных электродов в гидрохимии) - Л.: Гидрометеиздат, 1986.
4. Камман К. Работа с ионселективными электродами / Пер.с нем., под ред. док. хим. наук О.М.Петрухина - М.: Мир, 1980.
5. Парамонов А.Н., Кушнir В.М., Забурдаев В.И. Современные методы и средства измерения гидрологических параметров океана - Киев.: Наукова думка, 1979.
6. Забурдаев В.И., Кирущенко И.Г., Иванов А.Ф., Клидзио А.Н., Нечесин Е.Г., Присекин В.А. К вопросу методики выполнения высокоточных из-

мерений гидрологических и гидрохимических элементов морской воды СТД - зондом «Исток-7»/ Морское и экологическое приборостроение: Сб. тр. международного НТС МГИ НАН Украины - Севастополь, 1995.

7. Хоровиц П., Хилл У. Искусство схемотехники - Под ред. канд. тех. наук М.В.Гальперина-М.: Мир, 1984. - Т.2 - 590 с. - прототип.

8. Richard Bezman. Sampled-Data Approach to the Reduction of Uncompensated Resistance Effects in Potentiostatic Experiments. // Analytical Chemistry, Vol.44, No.11, September 1972.

9. William W. Goldsworthy and Ray G. Clem. Bipolar Digipotentiostat for Electroanalytical Uses. Direct Conversion of Charge to a Digital Number.// Analytical Chemistry, Vol.44, No.8, July 1972. Ю.Скорчелетти В.В. Теоретическая электрохимия. 3-е изд., переработанное - Ленинградское отд.: Химия, 1970. - 608с.

11. Теория автоматического управления - 2-е изд., перераб. и доп. - Под ред. д.т.н. проф. А.В.Нетушила - М.:Высшая школа, 1976. - 400с.

12. Лопатин Б.А. Кондуктометрия. - Новосибирск.: Редакционно - издательский отдел Сибирского отделения АН СССР, 1964. - 280с.

13. Забурдаев В.Н., Кирющенко И.Г., Гайский П.В., Никитин А.В., Даниленко М.А., Овсяный Е.И. Результаты испытаний измерителей pH, концентрации сульфид-ионов и ионов свинца гидрохимического зонда / Системы контроля окружающей среды: Сб.науч.тр. МГИ НАН Украины - Севастополь, 2003. -С.34-43.

14. Воронов А.А., Титов В.К., Новогранов Б.Н. Основы теории автоматического регулирования и управления. - М.: Высшая школа, 1977. - 519с.

15. Гайский В.А., Гайский П.В. Оценка динамических погрешностей измерения профилей гидрологических параметров зондирующим прибором / Диагноз состояния экосистемы Черного моря и зоны сопряжения суши и моря: Сб. тр. науч. конференции МГИ НАН Украины под редакцией чл. корр. НАНУ В.Н.Еремеева - Севастополь, 1997, - С.185-187.

16. Рабинович М.Е., Внуков Ю.Л. Методы измерения гидрохимических параметров и их применение в зондирующих комплексах МГИ НАН Украины / Препринт МГИ НАН Украины - Севастополь.: СО «ЭКОСИ -Гидрофизика», 1995, - 76с.

17. Щербаков В.И., Грездов Г.И. Электронные схемы на операционных усилителях. - Киев: «Техніка», 1983. - 213с.

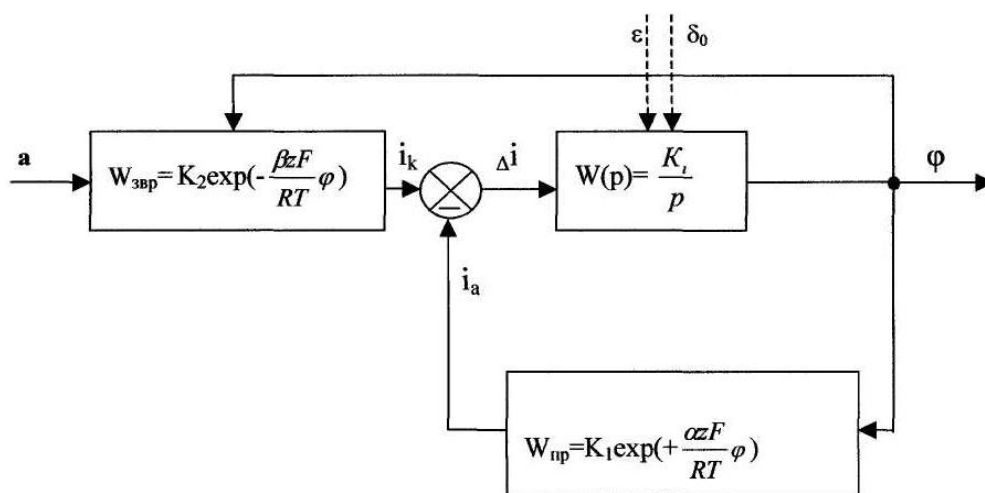
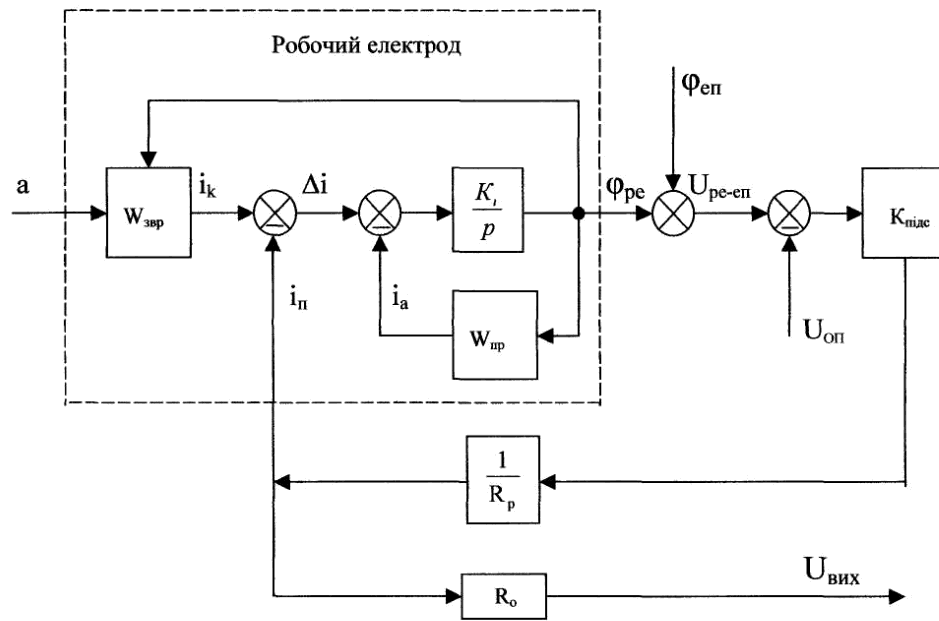
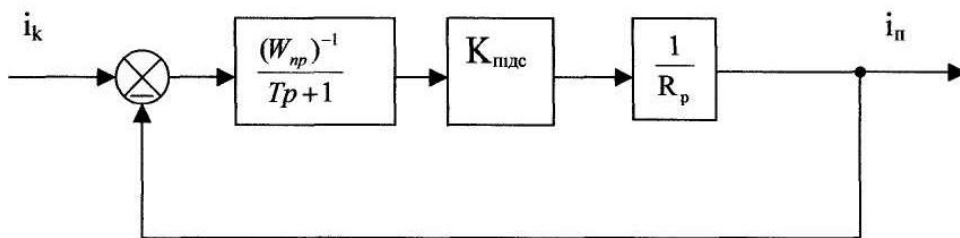


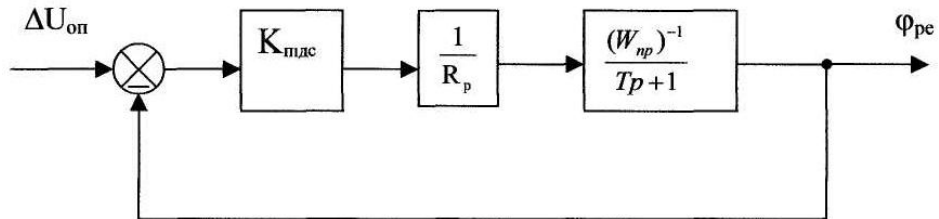
Fig.1



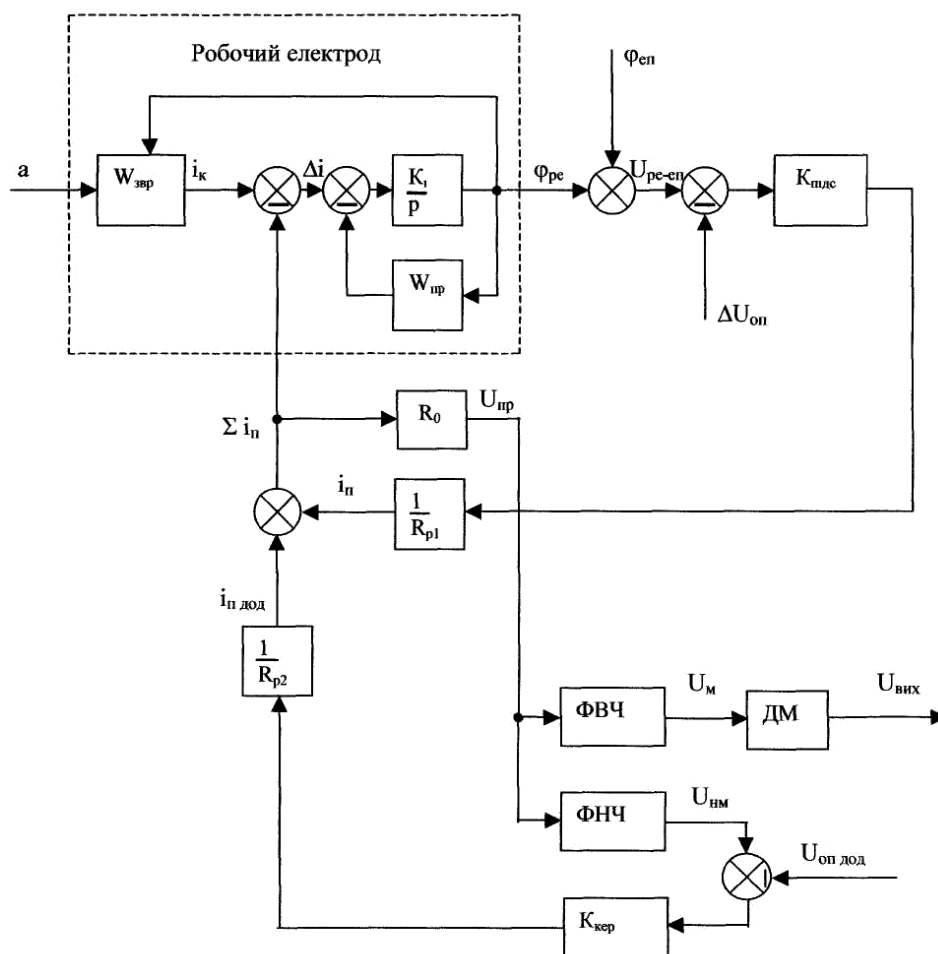
Фиг.2



Фиг.3



Фиг.4



Фіг.5