

Аналіз результатів комп'ютерного симулювання показав, що струм навантаження за формою є близьким до синусоїдної. Порівнявши криві струму навантаження (рис. 2, 4), бачимо, що при $K_F=8$ відзначається амплітудна модуляція, тобто нижча гармоніка, а при $K_F=0,5$ присутні вищі гармоніки.

Висновки. Запропонована модель перетворювача частоти дає можливість виконувати аналіз перехідних і усталених режимів його роботи, досліджувати вплив

параметрів на характер струму навантаження, а також оцінювати його гармонічний спектр.

1. *Самотий В.В., Луковський Т.І. Математичне моделювання ферорезонансних явищ в мостових паралельних тиристорних інверторах // Вісн. ДУ "Львівська політехніка" – Львів. – 1999. – №366. – С. 131 – 134.* 2. *Samotyj V., Shakya S. Mathematical Model of Frequency Multiplier "Symmetric Scheme of Rectification with Voltage Doubling – Bridge Parallel Thyristor Chopper" // Technology (Journal of Engineering). – Kathmandu, 2000. – V. 9. – P. 58 – 62.*

УДК 541.135+543.7

ІОНОМЕТРИЯ: СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ

© Євген Поліщук, Роман Сушко, Віктор Резнік, 2001

Національний університет "Львівська політехніка", кафедра "Інформаційно-вимірювальна техніка",
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

Розглянуто сучасний стан іонометрії, подано класифікацію іоноселективних електродів, наведені залежності потенціал-концентрація для іоноселективних вимірювальних кіл

Рассмотрено современное состояние ионометрии, представлено классификацию ионоселективных электродов, приведены зависимости потенциал-концентрация для ионоселективных измерительных цепей

Present-day state of ion measurement is examined, classification of ion selective electrode is represented, functional dependence of potential-concentration for selective of ion measuring circuit is listed.

Розвиток іонометрії, який почався понад 10 років тому, привів до створення нового виду електродних сенсорів – іоноселективних електродів (ІСЕ). І якщо початковий етап розвитку іонометрії був пов'язаний з інтенсивним пошуком нових електродних матеріалів і нових конструкцій, то згодом основна увага приділялась глибокому вивченню іонної селективності, механізму електродних реакцій, розширенню практичного використання іонних сенсорів, особливо в клінічній практиці та для дослідження довкілля.

Поява нових аналітичних методів, основаних на використанні ІСЕ, пояснюється широкими можливостями цих сенсорів для дослідження активності іонів натрію, калію, кальцію, фторид-, хлорид-, нітрат- та сульфідіонів. ІСЕ можуть застосовуватися для дослідження органічних сполук, таких, як амігдалін, холестерин, сечовина тощо, а також при визначенні концентрації розчинних газів, наприклад, аміаку, оксидів азоту, діоксиду вуглецю.

Іонометрія відрізняється від інших методів фізико-хімічних досліджень порівняно простою, а завдяки портативним варіантам ІСЕ та спеціальній іонометричній апаратурі дослідження можна проводити не лише в лабораторних умовах, але і на підприємствах, в клініках, зокрема для післяопераційного контролю рН, рNa, рК – показників крові.

Отже, використання ІСЕ у різних галузях діяльності стає дедалі ширшим. На жаль, в Україні такі прилади не випускаються, хоча для цього є відповідна науково-теоретична база, створена відомим вченим Б.П. Нікольським [5].

Оскільки основними вимірювальними елементами в іонометрії є іоноселективні електроди, зупинимось на їх сучасному стані та можливостях використання в іонометрії.

Іоноселективний електрод – це електрохімічний перетворювач, призначений для потенціометричного визначення активності певних іонів, здебільшого у вод-

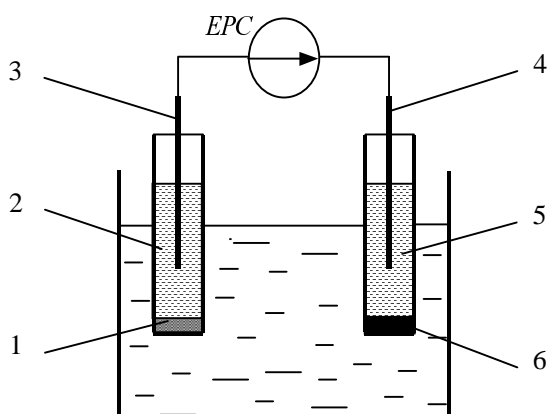


Рис. 1. Типова електродна система

них розчинах, а в окремих випадках і у неводних середовищах (в останньому випадку є необхідність введення так званого індиферентного електроліту [3]).

Типова електродна система іонметра складається з вимірювального ІСЕ та електрода порівняння (рис.1).

Вимірювальний іоноселективний електрод – це гальванічний перетворювач (напівелемент), що складається з іоноселективної мембрани 1, внутрішнього контактного розчину 2 (або твердого контакту – повністю твердофазна конструкція) та внутрішнього вимірювального електрода 3. Другий напівелемент утворений зовнішнім електродом порівняння 4, що занурений в стандартний електроліт (сольовий місток) 5, котрий контактує з досліджуванним розчином через діафрагму 6.

Метою визначення ІСЕ звичайно є наявність іонів, що заважають в зразку, забруднення домішками реагентів, вимивання іонів з мембрани тощо.

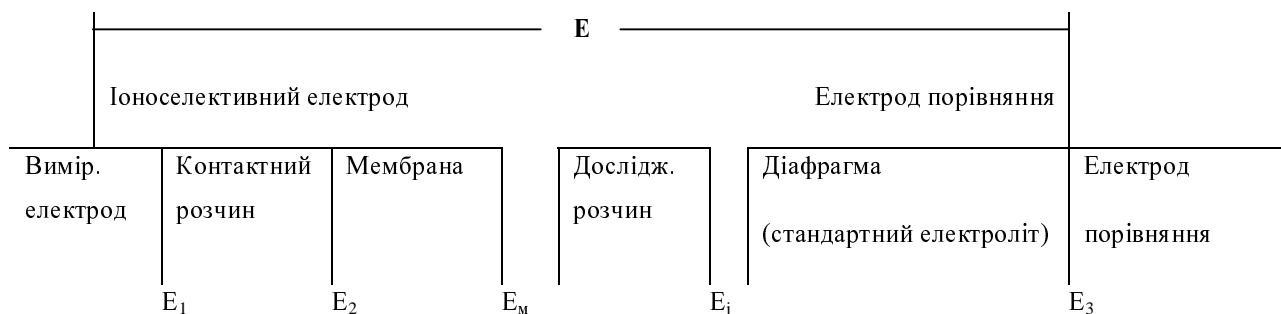
Відтворюваність функції перетворення є в межах $\pm 0,1$ мВ. Отже, точність визначення активностей не часто буває кращою, ніж 1%. Але, хоч пряма потенціометрія не може вважатись дуже точним аналітичним методом, переваги її широко відомі.

ІСЕ можна класифікувати відповідно до природи електродно активного матеріалу мембрани на такі типи:

- електроди з твердою мембраною, для виготовлення яких використовуються кристалічні матеріали;
- скляні мембранні електроди, виготовлені з літійового, алюмосилікатного або багатокомпонентного скла;
- електроди на основі рідких іонообмінників, мембрана яких складається з незмішуваної з водою органічної фази; вона містить рухомі іони або іонні сполуки (основи, солі, гідрофобні кислоти);
- електроди з рідкими мембранами на основі нейтральних носіїв; мембрана являє собою електронейтральний розчин специфічних комплексоутворюючих реагентів (іонофорів), які утворюються в інертній полімерній матриці;
- іоноселективні польові транзистори, які є гібридними пристроями, що містять іоноселективний електрод і польовий транзистор на основі системи метал-оксид металу (МОПТ).

Неочікуваний успіх використання транзисторного ІСЕ дає поштовх у напрямку розвитку дешевої технології і ставить нові і цікаві питання перед теорією ІСЕ, яка ще далеко не закінчила свій розвиток [6].

Часткові потенціали електродної системи з іоноселективним мембранним вимірювальним електродом можна подати у такому вигляді:



Очевидно, що ЕРС електродної системи

$$E = (E_1 + E_2 + E_3) + E_j + E_M. \quad (1)$$

Існування так званого потенціалу рідинного стану E_j приводить до певного зміщення електродної функції іоноселективної мембрани. В практиці іонометрії вибирають таку комбінацію електродів, для якої $E_j = 0$. Тоді

$$E = (E_1 + E_2 + E_3) + E_M = E_0 + E_M. \quad (2)$$

Зупинимось на електродній функції іоноселективної мембрани.

Для ідеальної мембрани, яка вважається селективною лише до іонів i одного виду, мембранний потенціал за відсутності зовнішнього струму є специфічною функцією відповідних активностей іонів i в контактуючих розчинах по обидві сторони мембрани

$$E_M = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_i'}{a_i''} = 2,303 \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \lg \frac{a_i'}{a_i''}, \quad (3)$$

де a_i' і a_i'' – відповідно активність іонів досліджуваного та внутрішнього (для ІСЕ) розчинів; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура, n – валентність іона; F – число Фарадея.

Оскільки a_i'' підтримується сталим, то електродну функцію Нернста можна подати у вигляді

$$E = E_i^0 \pm 2,303 \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \lg a_i, \quad (4)$$

а ввівши поняття показника активності іонів i -го елемента $pM_i = -\lg a_i$, матимемо

$$E = E_i^0 \mp 2,303 \cdot \frac{RT}{nF} pM_i = E_i^0 \mp SpM, \quad (5)$$

де

$$E_i^0 = E_0 + E_j - S \cdot \lg a_i'' = \text{const}. \quad (6)$$

Значення сталого потенціалу E_i^0 визначається властивостями внутрішнього до ІСЕ розчину. Нернстівський нахил (фактор Нернста) $S = 2,303 \cdot \frac{RT}{nF}$ визначається валентністю n досліджуваного іона і становить при температурі 25°C для одновалентних іонів $\approx 59,2$ мВ, а для двовалентних $\approx 29,6$ мВ при зміні концентрації в 10 разів. Знак перед фактором Нернста в формулі для мембранного потенціалу залежить від заряду іонів (катіонів чи аніонів).

На практиці здебільшого не досягається ідеальної селективності (чутливості лише до досліджуваних іонів). Тому доводиться враховувати вплив на функцію Нернста і сторонніх іонів, які можуть знаходитись в досліджуваному розчині. Напівемпіричним, але досить вдалим наближенням, що описує поведінку мемб-

раних електродів у реальних системах, є розширене рівняння Нікольського-Ейзенмана [1]

$$E = E_i^0 + S \cdot \lg \left[a_i' + \sum k_{ij} (a_j')^{\frac{n_i}{n_j}} \right], \quad (7)$$

де K_{ij} – коефіцієнт селективності (відносної чутливості ІСЕ до сторонніх іонів); a_j – активність сторонніх іонів; n_i та n_j – валентності відповідних іонів.

Типові криві потенціал – концентрація для іоноселективних вимірювальних кіл наведені на рис. 2. Очевидно, що нижня межа вимірюваних концентрацій обмежена лінійною ділянкою електродної функції.

Зауважимо також, що нернстівський нахил іоноселективного електрода є також функцією температури. Його зміна при зміні температури досліджуваного розчину на 10°C, а, отже, відповідна температурна похибка, можуть сягати до 4 %. Отже, і результувна ЕРС електродної системи іонометрів залежатиме від температури. В загальному випадку характер цієї залежності має вигляд, як на рис. 3. В точці i , що носить назву ізопотенціальної точки, ЕРС не залежить від температури. В цій точці вплив температури розчину на часткові потенціали електродної системи взаємно скомпенсований.

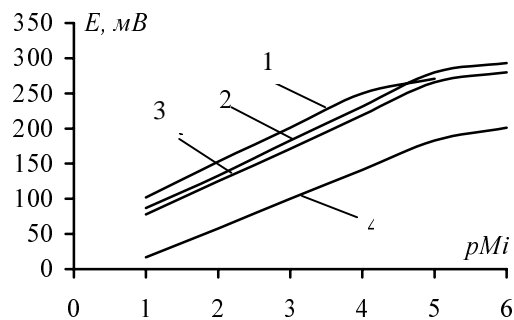


Рис. 2. Калібрувальні графіки для: 1 – натрію; 2 – калью; 3 – хлориду; 4 – фторидселективних електродів американської фірми "Orion"

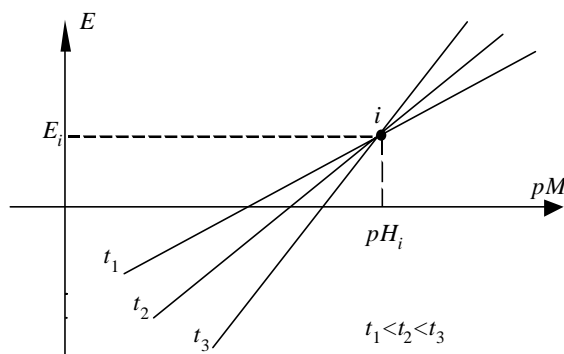


Рис. 3. Залежність ЕРС електродної системи іонометра від pM при різних температурах

Іонометри (рІон-метри) практично повністю за своєю структурою і за принципом дії аналогічні рН-метрам. Основними елементами рІон-метрів є електродна система, блок узгодження та вихідний вимірювальний прилад (мілівольтметр). Блок узгодження повинен забезпечувати спряження електродної системи з вторинним вимірювальним приладом (мілівольтметром), можливість автоматичної корекції температурної похибки, можливість введення значень координат ізопотенціальної точки, тобто виконувати ті ж функції, що й блок узгодження рН-метра. Тому прилади для вимірювань рН чи з аналоговою, чи з цифровою формою індикації з однаковою успіхом можуть бути використані як в рН-метрах, так і в іонометрах при наявності градуовальних діаграм, котрі складають, використовуючи розчини з відомою концентрацією відповідних іонів. Що ж стосується основних технічних та метрологічних характеристик іонометрів, то вони головним чином визначаються характеристиками електродної системи.

Іонометрія відрізняється від інших методів фізико-хімічних досліджень відносною простотою, а завдяки портативним варіантам ІСЕ та спеціальній іонометричній апаратурі дослідження можна проводити не лише в лабораторних умовах, але і в промисловості, зокрема для контролю вмісту сульфідів на різних етапах очистки від сірки нафтопродуктів, вмісту натрію при контролі чистоти води котельних установок та інше, а також в клініках, зокрема для післяопераційного контролю рН, рNa, рК – показників крові.

1. Eizenmann G. *Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations*, New York 1970. 2. *Измерения в промышленности: Пер.с нем. Справочник*. М., 1990. 3. Камман К. *Работа с ионоселективными электродами: Пер.с нем. М., 1980*. 4. Морф В. *Принципы работы ионоселективных электродов: Пер.с англ. М., 1985*. 5. Никольский Б.П., Матерова Е.А. *Ионоселективные электроды*. Л., 1980. 6. IM 9319, IM 9305, IM 09232, IM 9409, IM 9411, IM 9417, *Electrode Instructions Manual*. Orion Research.

УДК 621.317.73

ЗМЕНШЕННЯ ПОХИБОК ЄМНІСНИХ ВИМІРЮВАЛЬНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ

© Євген Походило, 2001

Національний університет "Львівська політехніка", кафедра "Метрологія, стандартизація та сертифікація",
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

Розглянуто спосіб вимірювання інформативного параметра ємнісних сенсорів, що забезпечує інваріантність результату до ємності з'єднувального кабелю.

Рассматривается способ измерения информативного параметра емкостных сенсоров, который обеспечивает инвариантность результата к емкости соединительного кабеля.

Independent to the wares capacitance capacitor sensor informative parameter measurement is described in this paper.

Вступ. Вимірювальні схеми з ємнісними сенсорами дуже різноманітні, однак вони мають одну загальну частину, а саме під'єднання сенсора до схеми. Таке узагальнення зумовлене спільною проблемою, яку незалежно від схеми необхідно вирішувати. Полягає вона у впливі ємності з'єднувальних дротів на результат вимірювання. Якщо значення параметрів з'єднувальних дротів стали, їхній вплив при вимірюваннях високоомних об'єктів усувають, використовуючи тризатискачеве з'єднання та корегуючи його вплив на сам вимірювальний перетворювач [1]. Однак в багатьох

випадках при дистанційних вимірюваннях неелектричних величин ємність кабелю не завжди залишається сталою. Значення її змінюється під впливом зовнішніх та внутрішніх полів, від невеликих переміщень (багатоканальні системи), а інколи залежить від значення вимірюваної величини (деякі прилади для вимірювання лінійних розмірів) [2]. Це не дає змоги використовувати відомі способи корегування похибок.

Суть способу зменшення похибок. Запропонований в роботі спосіб робить вимірювальний перетворювач інваріантним до неінформативної ємності.