

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ УСТАНОВКА ВЫСОКОЙ ТОЧНОСТИ ДЛЯ ПОВЕРОЧНОЙ СХЕМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗАТОРОВ

Еремеишвили Н.И., Кунелашвили Э.А., Николаишвили Н.Е.
Грузинский Технический Университет

Резюме

В течение последнего времени проводилась целенаправленная работа по созданию средств метрологического обеспечения электрохимических анализаторов состава. К настоящему времени разработаны и серийно выпускаются множество типов комплектов государственных стандартных образцов состава водных растворов. Появилась необходимость создания поверочной схемы для анализаторов состава жидких сред, а также разработки установки высокой точности для воспроизведения единицы молярной концентрации растворов.

Высокие метрологические характеристики и серийный выпуск полностью удовлетворяют потребности создания простейшего типа поверочной схемы электрохимических анализаторов состава жидких сред.

Ключевые слова: Поверочная схема. Электрохимический анализатор. Потенциостатический кулонометр. Программатор.

1. Введение

В аналитической практике широко используются анализаторы состава жидких сред (полярографические, вольтамперометрические, жидкостные и атомно-абсорбционные спектрофотометрические, ионометрические и др.). В течение последнего времени проводилась целенаправленная работа по созданию средств метрологического обеспечения подобных анализаторов состава. К настоящему времени разработаны более 20 и серийно выпускаются более 15 типов комплектов государственных стандартных образцов состава водных растворов ионов тяжелых, щелочных и щелочноземельных металлов [1].

Появилась насущная необходимость создания поверочной схемы для анализаторов состава жидких сред, а также разработки ее высшего звена - установки высшей точности (УВТ) для воспроизведения единицы молярной концентрации растворов. Подобная УВТ позволила бы также повысить точность и достоверность метрологической аттестации ГСО серийного выпуска.

2. Основная часть

Для разработки высшего звена поверочной схемы анализаторов состава жидких сред принципиально важное значение имеет выбор метода воспроизведения единицы молярной концентрации. Как было показано [2], наиболее приемлемым для этих целей является метод потенциостатической кулонометрии. Этот метод - абсолютен, то есть не требует предварительной калибровки по стандартным образцам состава. Метод потенциостатической кулонометрии достаточно селективен, характеризуется высокой точностью в сочетании с возможностью определения чрезвычайно низких концентраций. Данный метод легко поддается автоматизации. В атмосфере инертного газа и при использовании в качестве рабочего электрода донной ртути высокой степени чистоты, для более, чем 20 металлов реакции электрохимического восстановления их ионов проходят со 100 % выходом по току.

Структурная схема разработанной автоматизированной УВТ представлена на рис.1.

Потенциостат ПИ-50-1 совместно с программатором ПР-2 предназначен для поддержания с высокой точностью заданной величины потенциала рабочего ртутного электрода. В условиях постоянства потенциала через электрохимическую ячейку протекает ток электролиза, изменяющийся во времени по экспоненциальному закону (характер изменения аналитического сигнала во времени регистрируется с помощью графопостроителя типа КСП-4).

Ток электролиза протекает через эталонное сопротивление $R_{\text{эт}}$ (5), при этом на нем возникает падение напряжения U , которое подается на вход цифрового вольтметра (6), где преобразуется из аналоговой в цифровую форму.

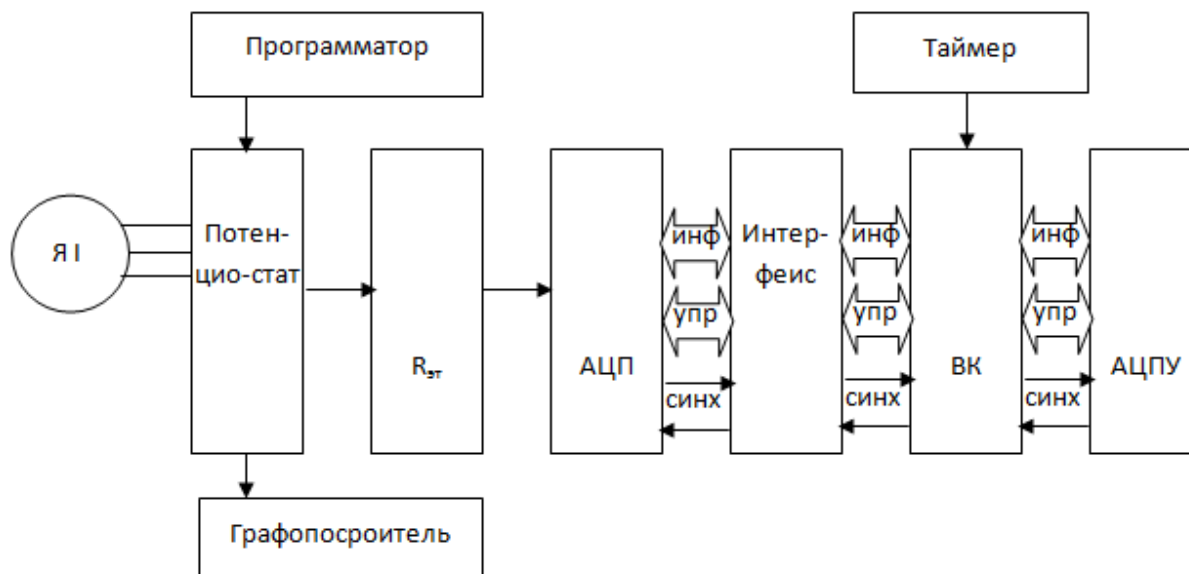


Рис.1. Структурная схема автоматизированной УВТ для воспроизведения единицы молярной концентрации электроактивных веществ:

1 - трехэлектродная электрохимическая ячейка с рабочим ртутным электродом большой поверхности; 2 - программатор ПР-2; 3 - потенциостат ПИ-50-1; 4 - графопостроитель в координатах «ток-время» типа КСП-4; 5 - эталонное сопротивление; 6 - аналого-цифровой преобразователь; 7 - интерфейс сопряжения; 8 - мини-вычислительный комплекс; 9 - таймер (блок интерфейсный); 10 - печатающее устройство

Вычислительный комплекс (8) через интерфейс сопряжения (7) с определенным интервалом времени осуществляет дистанционный запуск вольтметра и изменение входной величины U . Результаты измерения заносятся в ЭВМ для обработки. ЭВМ производит вычисление в реальном масштабе времени количества прошедшего электричества в виде интеграла:

$$Q = \int_{t=0}^{t_{\text{эл}}} I dt \quad (1)$$

где I - ток электролиза, A ; $t_{\text{эл}}$ - время электролиза, с.

Вычисление интеграла производится по формуле парабол (формуле симпсона):

$$Q = \int_{t=0}^{t_{\text{эл}}} I dt = \frac{t_m}{3} (I_0 + 4I_1 + 2I_2 + \dots + 4I_{n-1} + I_n), \quad (2)$$

где t_m - шаг интегрирования, с; n - число четное.

Шаг интегрирования задается с помощью таймера «Искра 015-99» (9) и может меняться от 1,5 с и выше. Кроме того, таймер фиксирует полное время прохождения аттестационного анализа до момента автоматического останова.

В ходе аттестационного анализа осуществляются отсчет и фиксация на цифropечатающем устройстве (10) текущих значений времени t и тока электролиза I , а также расчет по формуле (2) и фиксация количества электричества Q , Кл, проходящего через раствор.

Критерием автоматического останова хода анализа является многократное повторение следующего условия:

$$\frac{\overline{I_k} - \overline{I_{k-1}}}{\overline{I_k}} < \varepsilon, \quad (3)$$

где - $\overline{I_k}$ и $\overline{I_{k-1}}$ - соответственно средние значения тока электролиза для k - и $k-1$ -ой групп измерений, ε - заданная бесконечно малая величина.

По окончании анализа фиксируются: вычисленная средняя величина остаточного тока $\overline{I_{OCT}}$; A ; вычисленное остаточное количество электричества $Q_{OCT} = \overline{I_{OCT}} \cdot t_{эл}$, Кл, а также концентрация ионов металла в растворе, $C_{M...}$, моль/дм³, которая предварительно рассчитывается по формуле:

$$C_M = \frac{1000(Q - \overline{I_{OCT}} t_{эл}) \rho}{n F g} \quad (4)$$

где 1000 – коэффициент пересчета; ρ - плотность раствора, г/см³; n – число электронов, участвующих в элементарном акте электронной реакции; $F=96486,17$ Кл/моль [3] – постоянная фарадея; g – масса пробы ГСО в электрохимической ячейке, г; обозначение Q , $\overline{I_{OCT}}$ и $t_{эл}$ даны по тексту ранее.

На основании формулы (4) можно выделить ряд источников неисключенной систематической погрешности (НСП). Θ аттестации ГСО. При определении значения Q и Θ_Q можно выделить три составляющих:

$$\Theta_Q = 1,1 \sqrt{\Theta_x^2 + \Theta_t^2 + \Theta_\Delta^2} = 0,02\%$$

где Θ_x - погрешность определения величины Q , обусловленная классом аналого-цифрового преобразователя, не превышающая 0,02%;

Θ_t - погрешность, возникающая за счет замены точного интеграла исходной функции его приближенным значением. Как показано в работе [2], для формулы Симпсона при шаге интегрирования $t_m \leq 10$ с, значение $\Theta_t \leq 1 \cdot 10^{-4}$ %.

Θ_Δ - динамическая погрешность измерения, связанная с изменением тока электролиза за время измерения его значения с помощью аналого-цифрового преобразователя, $\Theta_\Delta \leq 4 \cdot 10^{-4}$ % [2].

При определении величины C_M существуют также следующие источники Θ : при определении $\overline{I_{OCT}}$ - не более 0,1 %; при измерении ρ - не более 0,01 %; при измерении g - не более 0,002 %; при измерении t - не более 0,001 %; что определяется классом используемых для этих целей соответствующих измерительных приборов.

Кроме того, к источникам Θ следует отнести также относительную систематическую погрешность за счет неполного участия анализируемого иона в электродной реакции $\Theta_n \leq 0,01\%$, а также относительную систематическую погрешность справочного значения постоянной Фарадея $\Theta_f \leq 0,0003$ %.

Доверительная граница НСП аттестации с помощью УВТ, Θ_n , вычисленная по формуле:

$$\Theta = 1,1 \sqrt{\sum_{i=1}^n \Theta_i^2} \quad (6)$$

не превышает 0,11 %.

При проведении метрологической аттестации УВТ экспериментально был установлен ряд ее метрологических характеристик. Так, было установлено, что при подаче на вход АЦП постоянного напряжения, относительная погрешность интегрирования УВТ находится в пределах 0,0001 – 0,001 % в диапазоне значений Q от 2 до 0,002 Кл.

Экспериментальная оценка значения относительной систематической погрешности УВТ была произведена в условиях поддержания постоянной величины – I , проходящего через эквивалент электрохимической ячейки. Показано, что в рабочем диапазоне значений $Q = 2 - 0,02$ Кл, значения относительной систематической погрешности УВТ находятся в пределах 0,001 - 0,04 %.

Среднее квадратическое отклонение (СКО) результата измерений определялось для всего рабочего диапазона концентраций УВТ (1-0,001 ммоль/дм³) с использованием ГСО состава водных растворов ионов кадмия (комплект № 8) ГСО 3668-87÷3671-87.

Расчет СКО, S_x^- , производился по формуле:

$$S_x^- = \frac{100}{\bar{C}} \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2} \quad (7)$$

где C_i - i -тое значение концентрации ионов кадмия в ГСО, ммоль/дм³, \bar{C} - установленное среднее значение концентрации ионов кадмия в ГСО, ммоль/дм³, n - число параллельных измерений, $n \geq 5$.

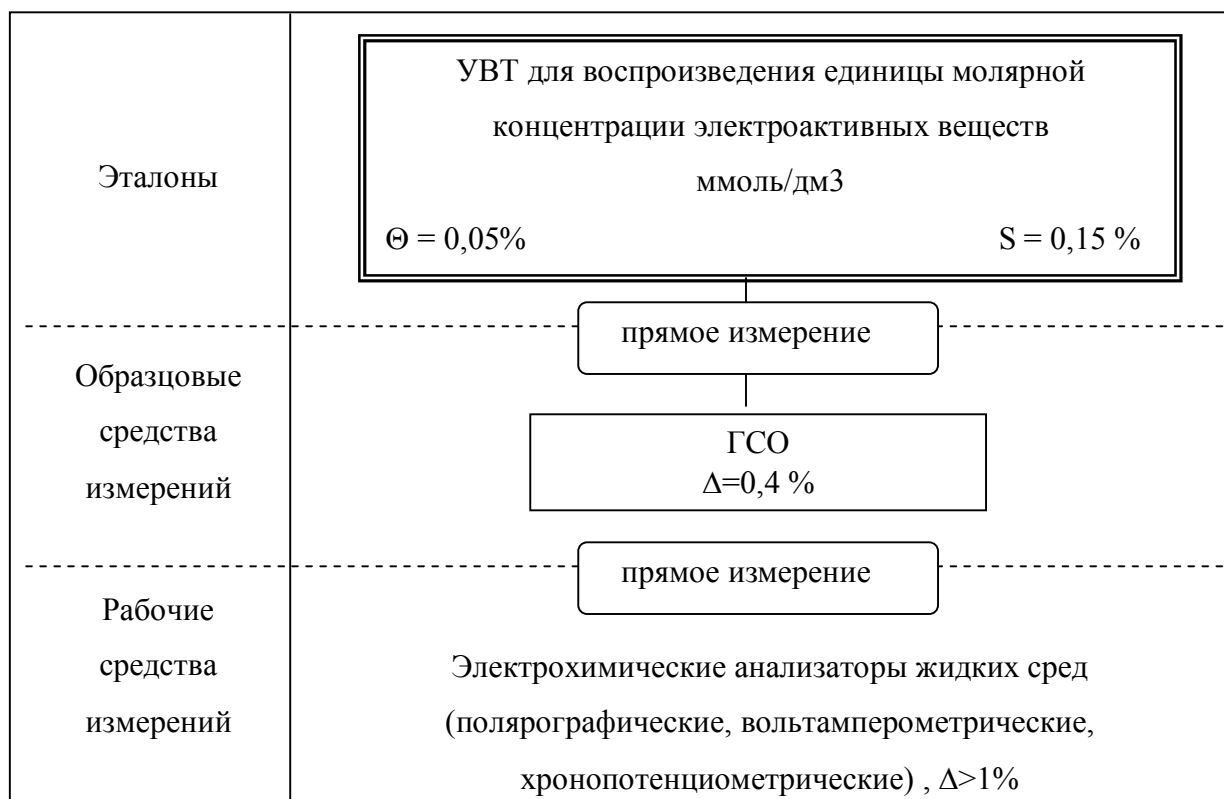
Было установлено, что в диапазоне концентраций 1 - 0,001 ммоль/дм³ значения S_x^- находятся в пределах 0,07-0,15 %.

Доверительная граница случайной составляющей погрешности аттестации ГСО, ε , рассчитывалась по формуле:

$$\varepsilon = t \cdot S_x^- \quad (8)$$

где t - коэффициент Стьюдента, для нашего случая пяти измерений равный 2,78 при доверительной вероятности 0,95. Установлено, что значения ε не превышают 0,42 %.

Граница погрешности аттестации ГСО состава водных растворов ионов тяжелых металлов, Δ , определялась в соответствии с [4] по формуле (9).



Значения Δ не превышают 0,40 %.

Высокие метрологические характеристики ГСО, с одной стороны, а также их серийный выпуск, полностью удовлетворяющий потребности народного хозяйства страны, с другой, привели к возможности создания простейшего типа поверочной схемы электрохимических анализаторов состава жидких сред:

3. Заключение

Можно сделать вывод о том, что поверочная схема аналогичного типа может быть создана и для оптико-аналитических анализаторов (атомно-абсорбционных и жидкостных спектрофотометрических), также используемых для определения содержания тяжелых металлов в водных объектах.

Литература:

1. Атанов А.Н., Муджири Я.Н., Тарсаидзе М.Г., Данилов А.И., Кременецкая Б.Л., Нанобашвили К.Т.. – Измерит. техника, 1992, №7
2. Фейгенбаум А. Контроль качества продукции Сок.пер. с англ.-М.: Экономика. 1988
3. Зедгинидзе И.Г. Метрология и метрологическое обеспечение – Тбилиси, Изд-во Технический университет «Центр информатизации». 2006
4. ГОСТ Р ИСО 10011-2-93 Руководящие указания по проверке систем качества. Часть 1.

მაღალი სიზუსტის ავტომატიზებული მოწყობილობა ელექტროქიმიური ანალიზატორების შესამოწმებელი სქემებისათვის

ნაზიბროლა ერემეიშვილი, ეთერ კუნელაშვილი, ნათელა ნიკოლაიშვილი
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

რეზიუმე

უკანასკნელი პერიოდის განმავლობაში ტარდებოდა მიზანმიმართული მუშაობა სითხის შემადგენლობის ელექტროქიმიური ანალიზატორების მეტროლოგიური უზრუნველყოფის საშუალებების შექმნაზე. დღეისათვის დაამუშავებული და სერიულად წარმოებულია ბევრი სახის თხევადი ნარევის სახელმწიფო სტანდარტების ნიმუშების კომპლექტები. დღის წესრიგში დადგა თხევადი ნივთიერების შემადგენლობის ანალიზატორების შესამოწმებელი ავტომატიზებული სქემის შექმნისა და ნარევის კონცენტრაციის წარმოებული ერთეულის მაღალი სიზუსტით შესამოწმებლად მოწყობილობის შემუშავების აუცილებლობა. მაღალი მეტროლოგიური მაჩვენებლები და სერიული გამოშვება მთლიანად აკმაყოფილებს თხევად ნივთიერებათა შემადგენლობის ელექტროქიმიური ანალიზატორების მარტივი ტიპის შესამოწმებელი ავტომატიზებული სქემების შექმნის მოთხოვნებს.

THE AUTOMATED INSTALLATION OF THE HIGHER ACCURACY FOR THE TESTING SCHEME OF ELECTROCHEMICAL ANALYZERS

Eremeishvili N.I., Kunelashvili E.A., Nikolaishvili N.E.
Georgian Technical University

Summary

During the last times the great efforts were addressed for the creation of means of metrological maintenance of structure electrochemical analyzers. As of today, types of complete sets of the state standard samples of structure of water solutions are being developed and serially issued. There was a necessity to create the testing scheme for analyzers of structure of liquid environment along with the installation of the higher accuracy for reproduction of painting concentration solutions. High metrological characteristics and serial issuance completely satisfies requirements related to the creation of the elementary type of the testing scheme of electrochemical analyzers of structure of liquid environments.