

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ УСТАНОВКА ПОВЕРОЧНОЙ СХЕМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗАТОРОВ

Еремеишвили Н.И., Гарсеванишвили И.Г, Кунелашвили Э.А.

Грузинский Технический Университет

Резюме

В течение последнего время проводилась целенаправленная работа по созданию средств метрологического обеспечения электрохимических анализаторов состава. К настоящему времени разработаны и серийно выпускаются много типов комплектов государственных стандартных образцов состава водных растворов. Появилась необходимость создания поверочной схемы для анализаторов состава жидких сред, также разработки установки высшей точности для воспроизведения единицы молярной концентрации растворов. Высокие метрологические характеристики и серийный выпуск, полностью удовлетворяет потребности создания простейшего типа поверочной схемы электрохимических анализаторов состава жидких сред.

Ключевые слова: метрологическое обеспечение. Электрохимические анализаторы. Жидкие среда.

1. Введение

В аналитической практике широко используются анализаторы состава жидких сред (полярографические, вольтамперометрические, жидкостные и атомно-абсорбционные спектрофотометрические, ионометрические и др.). В течение последнего десятилетия проводилась целенаправленная работа по созданию средств метрологического обеспечения подобных анализаторов состава. К настоящему времени Объединением 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 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).

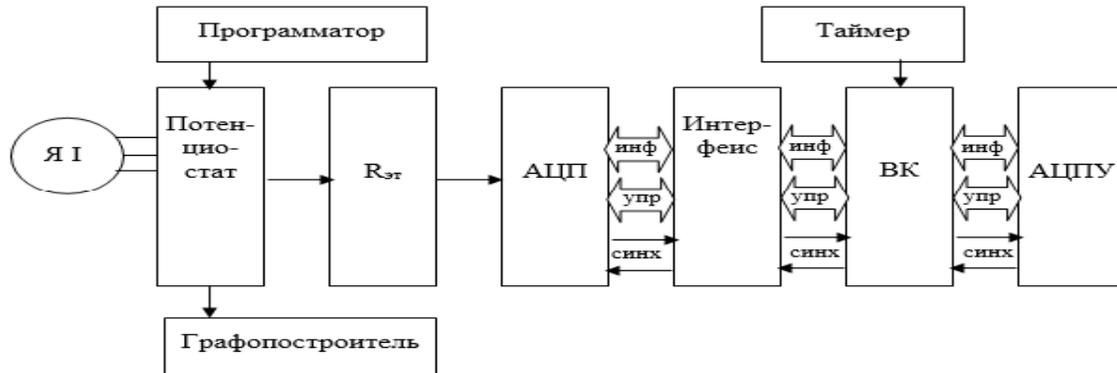


Рис.1. Структурная схема автоматизированной УВТ для воспроизведения единицы молярной концентрации электроактивных веществ.

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

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

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

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

Вычисление интеграла производится по формуле парабол (формуле симпсона):

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

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

Шаг интегрирования задается с помощью таймера (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 - \bar{I}_k и \bar{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 \bar{I}_{OCT} ; A ; вычисленное остаточное количество электричества $Q_{OCT} = \bar{I}_{OCT} \cdot t_{Эл}$, Кл, а также концентрация ионов металла в растворе, $C_{M...}$, моль/дм³, которая предварительно рассчитывается по формуле:

$$C_M = \frac{1000(Q - \bar{I}_{OCT} t_{Эл}) \rho}{n F g} \quad (4)$$

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 в электрохимической ячейке, г; обозначение Q , \bar{I}_{OCT} и $t_{Эл}$ даны по тексту ранее.

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

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

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

При определении величины C_M существуют также следующие источники Θ при определении \bar{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 использующихся 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 находятся 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 ISO состава водных растворов ионов кадмия (комплект № 8) ISO 3668-07÷3671-07.

Расчет СКО, S_x^- , производился по формуле:

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

где C_i - i -тое значение концентрации ионов кадмия в ISO, ммоль/дм³, \bar{C} - установленное среднее значение концентрации ионов кадмия в ISO, 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 ISO, 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 состава водных растворов ионов тяжелых металлов, Δ , определялась в соответствии с [4] по формуле:

$$\Delta = \frac{\varepsilon + \Theta}{S_x^- + \Theta / \sqrt{3}} \sqrt{\Theta^2 / 3 + S_x^{-2}}, \quad (9)$$

Значения Δ не превышают 0,40 %.

Высокие метрологические характеристики ISO, 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 (Рис.2).

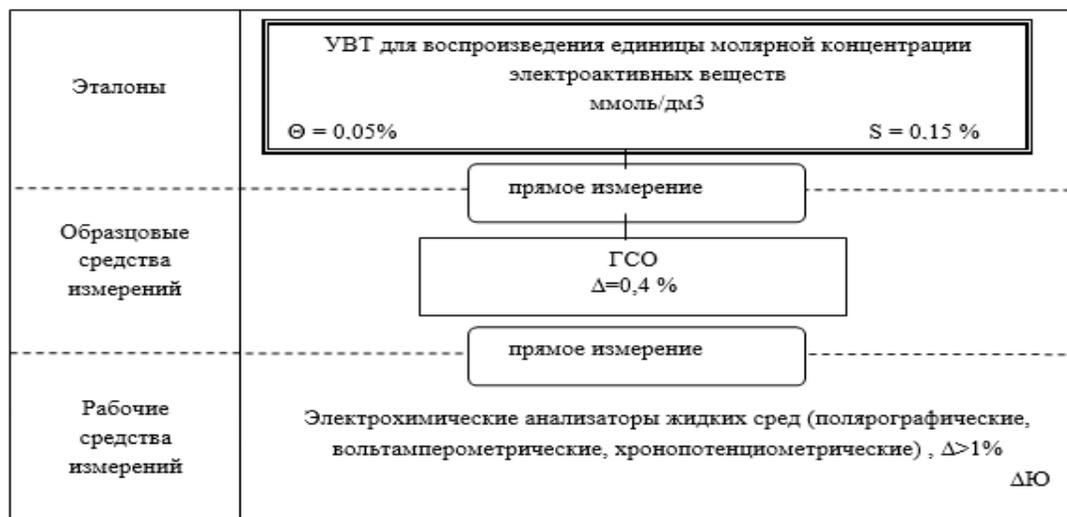


Рис.2

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. Карпов О.В., Кутовой В.Д. (2011). Электрохимические измерения. - Всесоюзный научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, изд-во «Измерительная техника».
2. Харатишвили Л.С.. Метрология и метрологическое обеспечение – Тбилиси, Изд-во Технический университет «Центр информатизации». (2013).
3. Атанов А.Н., Муджири Я.Н., Тарсаидзе М.Г., Данилов А.И., Кременецкая Б.Л., Нанобашвили К.Т. (2009). Измерит. техника, №7, с. 56..
4. РИСО 10011-2-93 Руководящие указания по проверке систем качества. Часть 1.

ავტომატიზებული მოწყობილობა ელექტროქიმიური ანალიზატორების შესამოწმებელი სემპლისათვის

ნაზიბროლა ერემეიშვილი, იზოლდა გარსევანიშვილი, ეთერი კუნელაშვილი
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

რეზიუმე

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

THE AUTOMATED INSTALLATION OF THE SCHEME OF ELECTROCHEMICAL ANALYZERS

Eremeishvili Nazi, Garsevanishvili Izolda, Kunelashvili Elene
Georgian Technical University

Summary

During the last time purposeful job on creation of means of metrological maintenance of electrochemical analyzers of structure was spent. By present time are developed and serially many types of complete sets of the state standard samples of structure of water solutions are issued. There was a necessity of creation of the testing scheme for analyzers of structure of liquid environments, also workings out of installation of the higher accuracy for reproduction of unit of painting concentration of solutions. High metrological characteristics and serial release, completely satisfies requirements of creation of the elementary type of the testing scheme of electrochemical analyzers of structure of liquid environments.