

## **ПРОЕКТИРОВАНИЕ ВИРТУАЛЬНОГО ПОЛЯРОГРАФА**

**В.С. СОГОМОНЯН, А.С. МАТЕВОСЯН,  
Т.С. КОСТАНИЯН**

В настоящее время все большее распространение получают виртуальные приборы. Благодаря универсальности, простоте эксплуатации, прямому сопряжению с компьютером и другими достоинствами они с успехом заменяют традиционные измерительные приборы. В работе рассмотрена возможность использования виртуальных средств измерений для создания экономичного полярографа.

Структурная схема полярографа на основе традиционных средств показана на рис.1 [1]. Формирователь поляризующего напряжения формирует воздействующее напряжение, заданной формы и величины поступающее на один из входов потенциостата - устройства, поддерживающего заданный закон изменения напряжения на границе индикаторного электрода и электролита. На второй вход потенциостата идет сигнал с электрода сравнения. Усиленная разность этих сигналов поступает на ячейку. Ток индикаторного электрода, преобразованный в соответствующее напряжение, поступает на устройство обработки и после него на устройство отображения. Устройство формирования, обработки и отображения контролируются управляющим устройством.

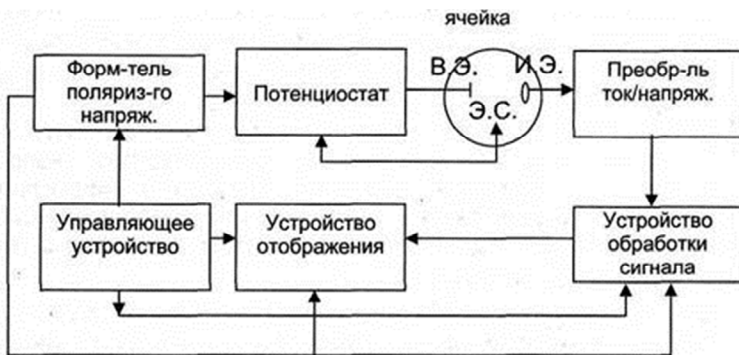


Рис. 1. Структурная схема полярнографа на базе традиционных средств измерений

В случае использования виртуальных средств структурную схему устройства можно преобразовать в показанную на рис. 2. Устройство управления, формирования, обработки и отображения могут быть реализованы на базе виртуальных средств, однако потенциостат и преобразователь могут быть только аналоговыми, так как они должны работать в реальном масштабе времени и напряжений. Но, кроме того, и сама электрохимическая ячейка может быть реализована на базе виртуальных средств измерений, что полезно для поверки полярнографа и получения эталонных характеристик.

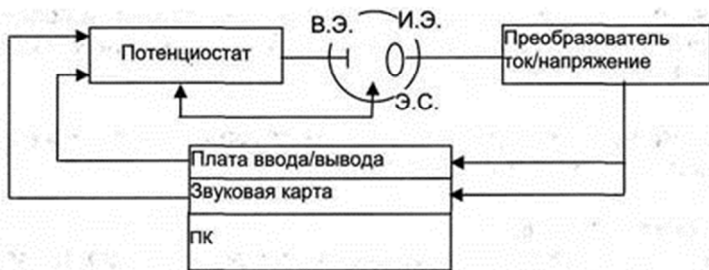


Рис. 2. Структурная схема виртуального полярнографа

Первый из них предусматривает получение динамической вольтамперной зависимости границы раздела индикаторный электрод-раствор при линейном (ступенчато-линейном)

изменении электродного потенциала, второй - получение зависимости амплитуды переменного фарадеевского тока при медленной развертке потенциала с наложенной на него гармонической составляющей малой амплитуды.

Требования к аппаратной части виртуального устройства, определяются указанными режимами работы. В ХВАМ-режиме основным параметром является скорость развертки воздействующего сигнала  $V$ , которая, очевидно, определяется как:  $v = u_p/t_p = \Delta_{KB}/\Delta_d = \Delta_{KB}f_d$ , где  $u_p$  и  $t_p$  - ее амплитуда и длительность,  $\Delta_d$  и  $\Delta_{KB}$  - шаги дискретизации и квантования соответственно,  $f_d$  - частота дискретизации. Требования к плате ввода/вывода заключаются в обеспечении заданной скорости развертки аналогового сигнала, что можно описать выражением:  $v = \Delta_{KB}f$ , которая в этом режиме составляет доли- единицы вольт в секунду.

В ПТ-режиме основное требование к плате ввода/вывода заключается в достаточно точном формировании гармонического напряжения, что достигается правильным выбором частоты дискретизации и шага квантования. Минимальное значение амплитуды гармонического сигнала 5 мВ, максимальная частота 500 Гц, при этом  $f_d$  должна быть не менее 5 кГц, а  $\Delta_{KB}$ , не менее 0,5 мВ.

В качестве программного обеспечения был выбран LabVIEW [3]. С его помощью были написаны программы формирования и вывода сигналов в обоих режимах; программы обработки сигналов с полярографического датчика и вывода результатов на экран; программа, моделирующая полярографический датчик - электронный эквивалент; а также предприняты меры по сопряжению двух независимых устройств ввода/вывода.

В ХВАМ для повышения разрешающей способности и упрощения обработки полярограммы используется операция полудифференцирования.

Таким образом, операция полудифференцирования преобразуется в последовательность следующих действий: прямое преобразование Фурье исходного сигнала, полудифференцирование его спектральных составляющих и обратное преобразование Фурье, результатом которого является полудифференциал исходного сигнала.

Для проверки и отладки виртуальных средств была разработана виртуальная модель электрохимического датчика. Модель представляет собой параметрический датчик, на вход которого поступает воздействующее напряжение  $E(t)$ , в результате на выходе возникает ток. Общее интегральное уравнение для нахождения всех гармоник тока ячейки имеет для обратимой электрохимической реакции следующую форму [2]:

$$\int_0^t \frac{\Psi_k(t-k)dk}{\pi\sqrt{k}} = e^{-\xi} \frac{(\sin \omega t)^k}{k!} - \sum_{r=0}^k \left[ e^{-\xi} \frac{(\sin \omega t)^r}{r!} \int_0^t \frac{\Psi_{k-r}(t-k)dk}{\sqrt{\pi k}} \right], \quad (1)$$

где

$$\Psi(t) = i(t)/(nFAc_{ox}\sqrt{D_{ox}}),$$

$$\xi = \frac{nF}{RT}[E(t) - E_{1/2}].$$

В этих выражениях:  $q=0, 1, 2, \dots; N$  – порядковый номер гармоники;  $n$  - число электронов, приходящихся на одну молекулу деполаризатора при протекании электродной реакции;  $F$  - число Фарадея;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$ - абсолютная температура;  $D_{ox}$  – коэффициент диффузии;  $c_{ox}$  – концентрация раствора;  $A$  - активная поверхность поляризующего электрода;  $\omega$  – круговая частота;  $E(t)$  – текущее значение постоянной составляющей напряжения на электроде.

На основании уравнения (1), уравнение для тока второй гармоники имеет вид

$$i(2\omega t) = \frac{\sqrt{2}n^3 F^3 A c_{ox} \sqrt{\omega D_{ox}} \Delta E^2 \sinh(\xi/2)}{16R^2 T^2 \cosh(\xi/2)} \sin(2\omega t - \pi/4). \quad (2)$$

В обычной переменноточковой полярографии основным сигналом ячейки является первая гармоника, которая дает полярограмму, имеющую вид первой производной от классической полярограммы. Если выделить из сигнала ячейки какую-нибудь гармонику, то мы получим сигнал, закон изменения которого при изменении потенциалов электродов будет иметь вид производной такого порядка, что и выбранная гармоника.

Преимущества, полученные при использовании второй гармоники, заключается в возможности получить большую разрешающую способность полярографического метода и уменьшить уровень емкостного тока [2].

Увеличение разрешения близких по потенциалу восстановления ионов происходит за счет того, что полярограмма состоит из двух пиков, ширина которых почти в два раза меньше ширины пика на основной частоте. Причем каждый из пиков пропорционален концентрации. Следовательно, для двух близких по потенциалу восстановления ионов можно вести определение по пикам разной полярности.

Увеличение чувствительности происходит за счет меньшего уровня емкостного тока, так как при достаточно малой амплитуде наложенного напряжения нелинейность дифференциальной емкости двойного слоя мала, особенно в области потенциалов более отрицательных, чем электрокапиллярный максимум.

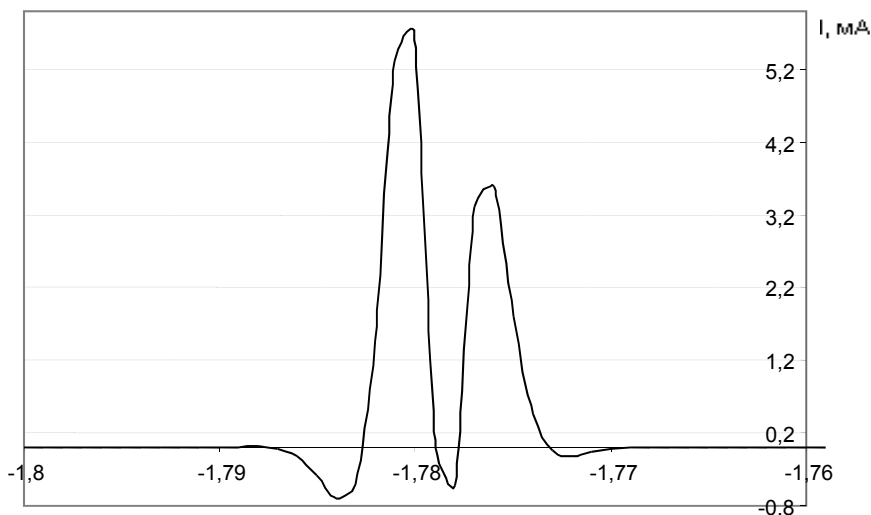
При использовании второй гармоники необходимо обеспечить хорошее отделение ее от всего остального спектра частот и в первую очередь от сигнала основной частоты, амплитуда которого на порядок выше.

Задачу фильтрации второй гармоники выполняет усилитель полярографа. Причем заграждение основной частоты осуществляется на входе усилителя, так как в

процессе усиления сигнала неизбежно появление нелинейных искажений. Емкостного ток основной частоты может быть больше динамического диапазона усилителя.

Переменное напряжение, подаваемое на электрохимическую ячейку, не должно содержать вторую гармонику.

При  $D_{\text{ox}}=10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $n=1$ ,  $S=0,035 \text{ см}^2$ ,  $\omega = 4000 \text{ с}^{-1}$ ,  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ , то при потенциале  $E=-1,8 \text{ В}$ , для обратимых реакции ток электрохимической ячейки имеет вторую гармонику рис.3.



*Рис. 3. Полярограмма на второй гармонике*

Для работы виртуального полярографа с реальными объектами необходим потенциостат, электрическая схема используемого потенциостата показана на рис. 4. Кроме основных функций он осуществляет суммирование составляющих воздействующего напряжения: начального смещения, развертывающего напряжения и переменной составляющей.

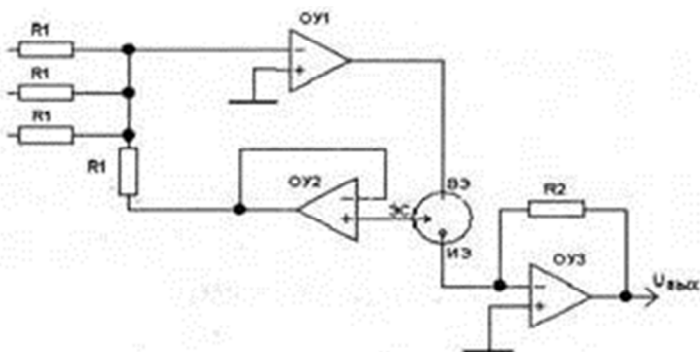


Рис. 4. Электрическая принципиальная схема потенциостата

Для проверки работы виртуального полярографа в качестве объекта исследования был выбран аналоговый эквивалент электрохимического датчика, способный воспроизводить в реальном масштабе времени и в широких пределах основные электрические свойства реального датчика. Полученные с его помощью полярограммы показывают правильную воспроизводимость качественно-количественного состава раствора. Откуда можно сделать вывод о корректной работе виртуального полярографа в ХВАМ- и ПТ-режимах и целесообразности использования виртуальных средств в полярографии для значительного уменьшения стоимости полярографа.

Система исследования состоит из компьютера со звуковой картой с установленным пакетом программ LabVIEW, платы USB 6008, потенциостата и электронного эквивалента электрохимической ячейки. Компьютер формирует сигнал соответствующий выбранному режиму измерения и выводит его при помощи платы USB 6008 либо совместно USB 6008 и звуковой карты. Принятые либо звуковой картой, либо USB 6008 сигналы обрабатываются и выводятся на экран при помощи пакета LabVIEW.

В результате исследования была показана возможность создания полярографа на базе дешевой платы USB 6008 и

звуковой карты. Проверка работы устройства на эквиваленте электрохимической ячейки показала возможность определения качественно-количественного состава веществ концентрациями порядка  $10^{-6}$  моль/литр. Также была создана виртуальная модель электрохимической ячейки, которую можно использовать для получения эталонных зависимостей и в учебных целях. Результаты, достигнутые при использовании данной системы.

**Ключевые слова:** *переменный ток, электронный эквивалент, электрохимическая ячейка, обратимость электрохимической реакции.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хенце Г. С. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика. – М.:Бином, 2006. – 552 с.
2. Каплан Б. Я., Пац Р. Г. Вольтамперометрия переменного тока. –М.: Энергоатомиздат, 1985. -339 с.
3. Тревис Д. LabVIEW для всех. М.:ДМК Пресс, 2005.

**Վ.Ս. ՍՈՂՈՍՈՆՅԱՆ, Ա.Ս. ՄԱԹԵՎՈՍՅԱՆ,  
Տ.Ս. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ  
ՎԻՐՏՈՒԱԼ ԲԵՎԵՌԱԳՐՉԻ ՆԱԽԱԳԾՈՒՄ**

## ՀԱՍՏԱՌՈՏԱԳԻՐ

Նախագծվել է էլեկտրաքիմիական բջջի միջով անցնող հոսանքը գրանցող վիրտուալ բևեռագրիչ, որտեղ կիրառվել է փոփոխական լարում: Ուսումնասիրվել են էլեկտրաքիմիական բջջի միջով անցնող հոսանքի մաթեմատիկական մոդելը և էլեկտրաքիմիական բջջի համարժեք էլեկտրոնային սխեման:

LabVIEW ծրագրային ապահովման միջոցով նախագծվել է վիրտուալ բևեռագրիչ, որի փորձարկման ժամանակ

օգտագործվել են իրականում կատարված փորձի տվյալները: Իրական և վիրտուալ բևեռագրիչների փորձերի արդյունքում ստացված տվյալները բավականին մոտ են եղել միմյանց:

*Առանցքային բառեր. փոփոխական հոսանք, էլեկտրոնային համարժեք, էլեկտրաքիմիական բջիջ, էլեկտրաքիմիական ռեակցիայի դարձելիություն:*

**V.S. SOGHOMONYAN, A.S. MATEVOSYAN,  
T.S. KOSTANYAN  
DESIGNING OF VIRTUAL POLAROGRAPH**

**Summary**

Was designed the virtual polarograph of the current passing through the electrochemical cell, where alternating current was used. Investigated by the mathematical model and the current passing through the electrochemical cell of the electronic equivalent scheme.

Designed a virtual polarograph by LabVIEW software and during test where used the data of a real experience. The results of the experiments of real and virtual polarographs were quite close to each other.

***Key Words:** alternating current, electronic equivalent, electrochemical cell, reversibility of the electrochemical reaction.*