ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1980

Seria: ELEKTRYKA z. 71 Nr kol. 656

Krzysztof ZIOŁO

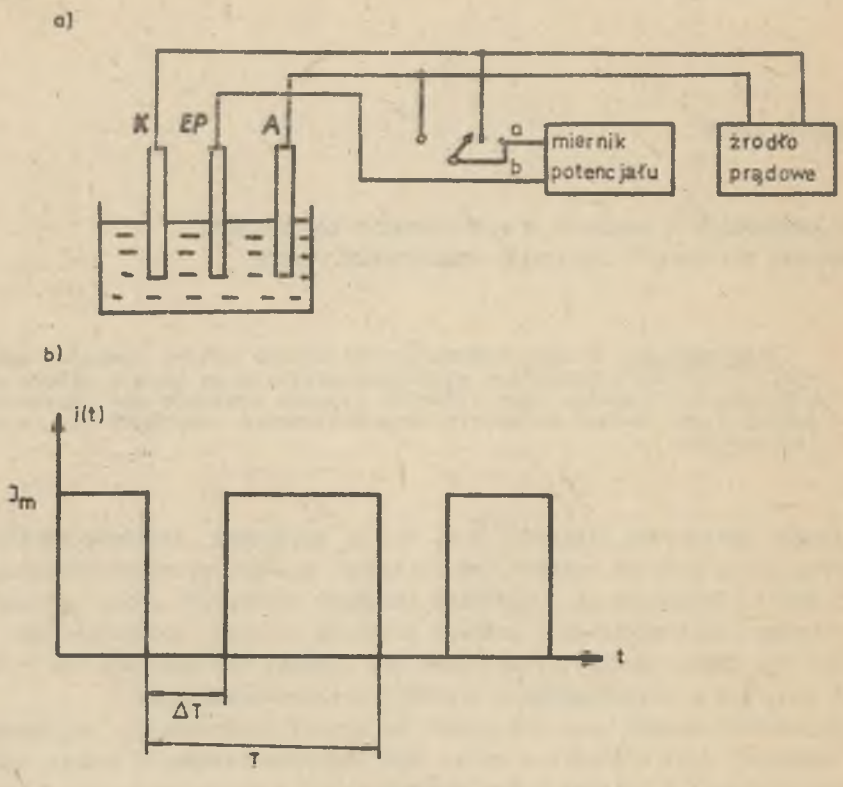
# UKŁAD PRÓBKUJĄCY Z PAMIĘCIĄ W ZASTOSOWANIU DO POMIARU POTENCJAŁU ELEKTROD W PROCESACH ELEKTROCHEMICZNYCH

Streszczenie. W opracowaniu przedstawiono metodę pomiaru potencjału elektrod w procesach elektrochemicznych za pomocą układu próbkującego z pamięcią, przy krótkich czasach pomiarów nie przekraczających 5 μs. Podano parametry skonstruowanego przyrządu i sposób ich pomiaru.

Pomiary potencjału elektrod (rys. 1a) w procesach elektrochemicznych stanowią jedną z metod badania tzw. kinetyki zjawisk przyelektrodowych. Pomiary takie dokonywane są w krótkich okresach przerw $\Delta T$ prądu płynącego przez wannę elektrolityczną, którego przebieg czasowy przedstawiono na rysunku 1b. Okresy przerw $\Delta T$ nie mogą być dłuższe niż 5μs, aby nie spowodować zaburzeń w przebiegającym procesie elektrochemicznym.

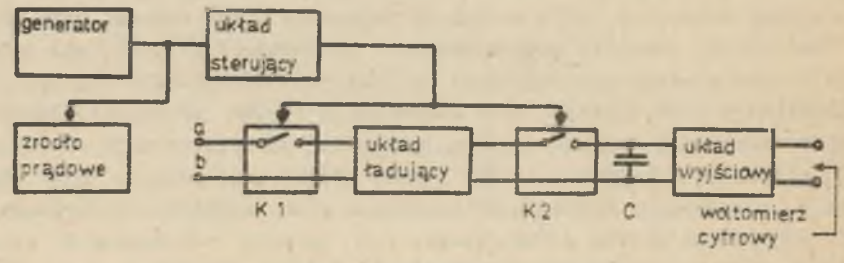
Bezpośredni pomiar tego potencjału za pomocą woltomierzy analogowych lub cyfrowych jest niemożliwy wobec zbyt krótkiego czasu, w którym należy dokonać pomiaru. W związku z tym zaproponowano wykorzystanie do przeprowadzenia pomiarów układu próbkującego z pamięcią. Zadaniem tego układu jest pobranie w czasie nie większym od $\Delta T$ próbki badanego potencjału, a następnie zapamiętanie jej na przeciąg czasu T równego 1 ms, który to czas umożliwia pomiar zapamiętanego napięcia za pomocą woltomierza cyfrowego lub rejestrację przy pomocy odpowiednich przyrządów.

W porównaniu z typowymi układami próbkującymi z pamięcią czas próbkowania nie jest dobierany, gdyż został on narzucony przez warunki pomiaru. Typowe rozwiązania układowe przedstawione w literaturze [1], [2] nie nadają się do bezpośredniego wykorzystania, a niniejsze opracowanie stanowi pewną modyfikację tych układów. Duża rezystancja warstw przyelektrodowych w badanych roztworach pociąga za sobą wymaganie, aby rezystancja wejściowa układu nie była mniejsza od $10^7\Omega$. Bardzo krótki czas pomiaru (nie większy od 5 μs) powoduje konieczność uzyskania dużej szybkości narastania napięcia na wyjściu układu próbkującego, jak również minimalnych czasów przełączania układu ze stanu pamiętania do próbkowania i odwrotnie. Z tej samej przyczyny należy dążyć do uzyskania możliwie małych wartości przeskoku i czasu jego trwania (w porównaniu z czasem próbkowania). Zgodnie z koncepcją pomiaru układ próbkujący z pamięcią powinien też zapewnić uzy-




Rys. 1

a) pomiar potencjału elektrody dodatkowej EP względem anody A lub katody B stosowany w procesach elektrochemicznych. b) przebieg czasowy prądu płynącego przez wannę elektrolityczną

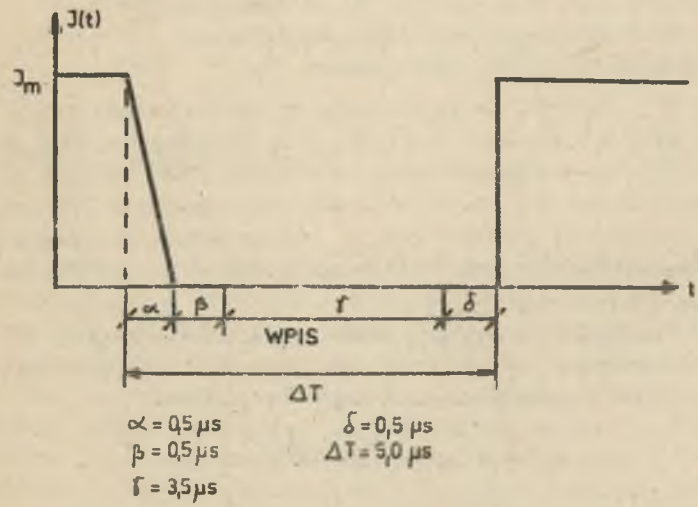



Rys. 2. Układ próbkujący z pamięcią

skanie stosunkowo długiego czasu pamiętania (T=1 ms) przy błędzie pamiętania nie większym od setnych części procentu. Wartość mierzonego potencjału powinna mieścić się w granicach od -4 do 0 oraz od 0 do +4 V (wymaganie przyjęte w opracowanym układzie).

Schemat blokowy proponowanego układu, realizującego postawione wyżej wymagania, przedstawiono na rys. 2. Układ próbkujący z pamięcią składa się z: przełączników analogowych $K_1$ i $K_2$ zwartych w czasie próbkowania, natomiast rozwartych przy pamiętaniu; układu sterującego, włączającego w odpowiednich momentach czasowych dany rodzaj pracy; kondensatora pamięciowego C; układu ładującego, którego zadaniem jest szybkie naładowanie kondensatora C oraz układu wyjściowego, mającego zapobiegać zbyt szybkiemu rozładowywaniu się tego kondensatora.

Skończone wartości czasów włączania i wyłączania przełączników $K_1$ i $K_2$, oraz opóźnienie wnoszone przez elementy układu sterującego mogą być przyczyną zapamiętania błędnej wartości potencjału (tak zwany błąd opóźnienia [1]) w związku z czym postanowiono skrócić czas wpisywania wartości mierzonego potencjału do 3,5 $\mu$s, pozostawiając 0,5 $\mu$s przed i po wpisie. Tym samym łączna wartość wymienionych czasów przełączania i opóźnienia nie może przekraczać 0,5 $\mu$s. Ponadto przed wpisem dodano czas 0,5 $\mu$s w celu uniknięcia wpływów opadania tylnego zbocza impulsu prądowego, zwłaszcza przy dużych prądach - 5A (rys. 3).




Rys. 3. Sposób wykorzystania czasu, w którym wyłączony jest prąd płynący przez wannę elektrolityczną

Błąd próbkowania wynikający z niedoładowania kondensatora C zależy od wartości stałej czasowej ładowania tego kondensatora:

$$\tau_1 = (R'_{K2} + R_{WY})C \tag{1}$$

gdzie:

$R_{WY}$ - rezystancja wyjściowa układu ładującego,
$R'_{K2}$ - rezystancja zwartego przełącznika $K_2$

oraz od szybkości narastania napięcia wyjściowego i maksymalnego prądu wyjściowego układu ładującego. Wartość stałej czasowej powinna być jak najmniejsza (np. dla $\tau_1 = 0{,}5\ \mu s$, błąd próbkowania wynosi 0,006%), co pociąga za sobą wymagania odpowiednio małych wartości wymienionych rezystancji i pojemności. Minimalna szybkość narastania napięcia wyjściowego powinna wynosić $1{,}20\ V\mu s^{-1}$.

Błąd pamiętania wynika z rozładowania się kondensatora C w okresie pamiętania (T=1ms) i zależy od stałej czasowej rozładowania $\tau_2$, określonej zależnością:

$$\tau_2 = \frac{R''_{K2}\ R_{WE}\ R_V}{R''_{K2}\ R_{WE} + R_{WE}\ R_V + R''_{K2}\ R_V} \tag{2}$$

gdzie:

$R''_{K2}$ - rezystancja przełącznika $K_2$ w stanie rozwarcia,
$R_{WE}$ - rezystancja wejściowa układu wyjściowego,
$R_V$ - rezystancja upływu kondensatora C.

W równaniu (2) przyjęto, że rezystancja wyjściowa układu ładującego jest pomijalnie mała w porównaniu z $R''_{K2}$, $R_{WE}$, $R_V$. Założona wartość błędu pamiętania (0,01%) przy wymaganym czasie pamiętania (1ms) pociąga za sobą wymaganie dużej wartości tej stałej czasowej (nie mniej niż 150 ms).

Wartość pojemności kondensatora C należy dobrać kompromisowo, biorąc pod uwagę sprzeczne wymagania wynikające z żądanych wartości stałych czasowych $\tau_1$ i $\tau_2$.

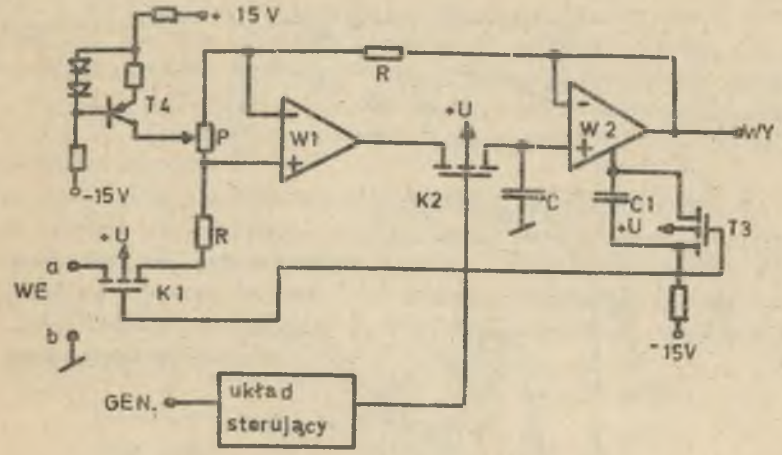
Schemat ideowy proponowanego układu przedstawiono na rys. 4. Układ ten przy zwarciu przełączników $K_1$ i $K_2$ jest wtórnikiem napięciowym, co wynika z równania opisującego wzmocnienie napięciowe układu:

$$K_S = \frac{1-\exp(-t/RC)}{\frac{1}{K'}\left[1 + \frac{1}{K''}\right] + \left[1 - \exp(-t/RC)\right]} \tag{3}$$

gdzie:

K' - wzmocnienie napięciowe wzmacniacza $W_1$ przy otwartej pętli sprzężenia zwrotnego,

K'' - wzmocnienie napięciowe wzmacniacza $W_2$ przy otwartej pętli sprzężenia zwrotnego.




Rys. 4. Schemat ideowy układu próbkującego z pamięcią

(wartości K' i K'' powinny być nie mniejsze niż $10^4$). Pozwala to na spełnienie warunku dużej rezystancji wejściowej układu.

Pętla sprzężenia zwrotnego, łącząca wzmacniacze $W_1$ i $W_2$ powoduje uniezależnienie czasu ładowania kondensatora C od stałej czasowej $\tau_1$ ładowania ; wniosek ten wynika z równania (3) i (4).

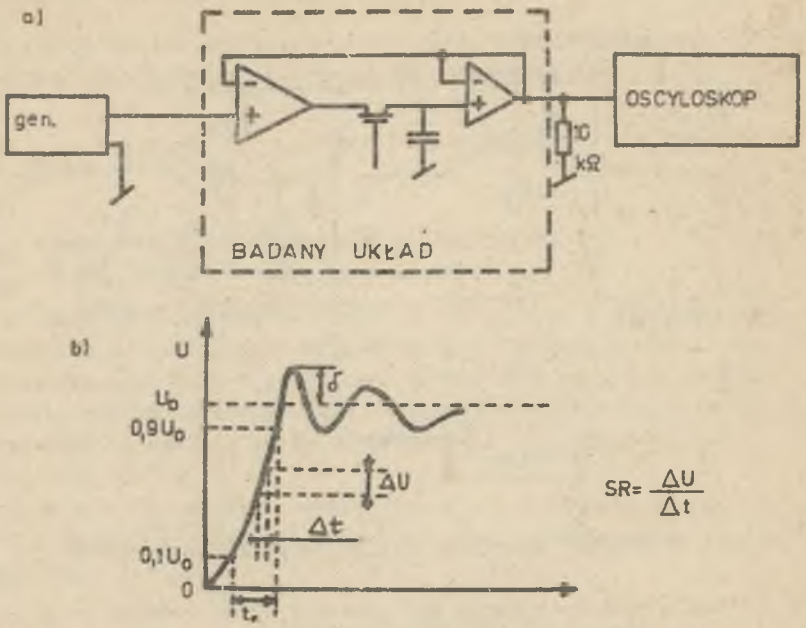
$$t = \tau_1 \ln \left[1 - \frac{1}{K'} \cdot \frac{B}{1-B}\right]^{-1} \qquad (4)$$

gdzie:

t - czas ładowania kondensatora C

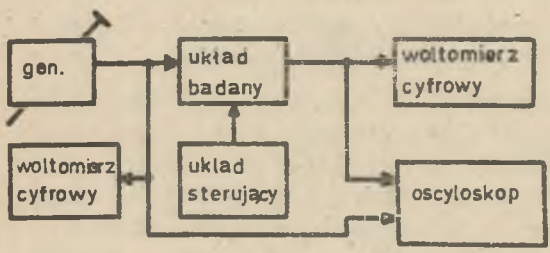
$B = \frac{U_{WY}}{U_{WE}}$.

Funkcję przełączników analogowych $K_1$ i $K_2$ spełniają tranzystory MOSFET typu P. Układ ładujący zbudowano wykorzystując wzmacniacz operacyjny $W_1$, dobierany pod względem minimalnego wejściowego prądu polaryzacji, w celu zapewnienia odpowiednio dużej rezystancji wejściowej. W układzie wyjściowym zastosowano wzmacniacz $W_2$ o rezystancji wejściowej i szybkości narastania napięcia wyjściowego nastawialnej za pomocą obwodu z tranzystorem $T_3$. Kondensator $C_1$ służy do filtracji zakłóceń związanych z przełączaniem tranzystora $T_3$. W czasie próbkowania prąd wyjściowy wzmacniacza $W_2$ ma wartość 50 nA, natomiast w stanie pamiętania maleje do wartości 0,75nA. Obwód zbudowany na tranzystorze $T_4$ służy do zerowania wzmacniacza $W_1$, jednocześnie zapewniając dopływ prądu do baz tranzystorów stopnia wejściowego tego wzmacniacza w stanie pamiętania, co zapobiega nasycaniu się układu.




Rys. 5

a) pomiary szybkości i czasu narastania napięcia wyjściowego oraz wartości przeskoku, b) definicje SR i δ




Rys. 6. Układ do pomiaru błędu próbkowania, czasu opóźnienia i błędu pamiętania

Układ sterujący zaprojektowano wykorzystując przerzutniki monostabilne UCY 74 121 i komparator μA 710.

Zaproponowany układ poddano pomiarom sprawdzającym, z których ważniejsze omówiono poniżej.

Szybkość narastania napięcia wyjściowego SR (rys. 5b) równą 4 $V\mu s^{-1}$ mierzono w układzie przedstawionym na rys. 5a. Na wejście układu podawano impuls o kształcie skoku jednostkowego o amplitudzie od -4 do +4 woltów, na wyjściu załączone było obciążenie o wartości 10 kΩ. W tym samym układzie zmierzono czas narastania napięcia wyjściowego $t_r$ otrzymując wartość 3 μs, przy takim samym sygnale wejściowym oraz wartość przeskoku równą 50 mV (przy czasie trwania 100 ns).

Błąd próbkowania i czas opóźnienia wnoszony przez układ sterujący i przełączniki analogowe określono w układzie przedstawionym na rys. 6. Na wejście układu próbkującego z pamięcią podawano impuls w kształcie skoku

jednostkowego, wyzwalając jednocześnie za jego pomocą układ sterujący. Przy pomocy oscyloskopu dwustrumieniowego określono wartość czasu opóźnienia wynoszącą 250 ns. W przedstawionym układzie dokonano również pomiaru błędu próbkowania, stwierdzając jego wartość równą 0,2%. Podając na układ sterujący przebiegi prostokątne o bardzo małej częstotliwości określono błąd pamiętania po czasie 1 ms od momentu przełączenia w stan pamiętania. Otrzymano wartość -0,005%.

Rezystancję wejściową układu określono według schematu na rys. 7, [3]. Jest to rezystancja nieróżnicowa wtórnika napięciowego, jakim jest badany układ, w czasie zwarcia przełączników $K_1$, $K_2$. Woltomierz cyfrowy mierzy na wyjściu układu napięcie, w momentach zwarcia, a następnie rozwarcia rezystora R, przy pomocy przełącznika P. Wartość rezystancji wejściowej określono korzystając z równania (5).

$$R_{WE} = \frac{U^*_{WY}}{U_{WY} - U^*_{WY}} R \tag{5}$$

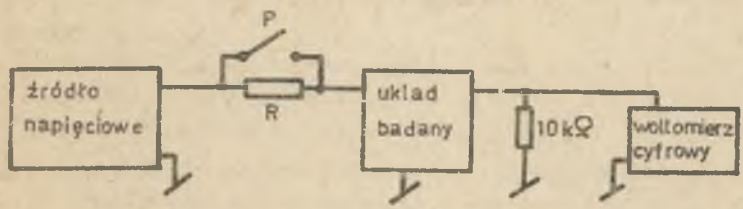
gdzie:

$U_{WY}$ - napięcie wyjściowe przy rozwarciu przełącznika P,

$U^*_{WY}$ - napięcie wyjściowe przy zwarciu przełącznika P.

Wartość badanej rezystancji wynosi około 10 MΩ.

Przedstawiony układ (rys. 4) w połączeniu z woltomierzem cyfrowym na wyjściu umożliwia pamiar zmian potencjału elektrod w warunkach podanych na wstępie.




Rys. 7. Układ do pomiaru rezystancji wejściowej

LITERATURA

[1] Kulka Z., Nadachowski M.: Liniowe układy scalone i ich zastosowania. WKŁ, Warszawa 1977.

[2] Libura A.L., Nadachowski M.: Przetworniki analogowo-cyfrowe. WNT, 1973.

[3] Spiralski L.: Miernictwo układów scalonych. WKŁ, 1974.

ПРИМЕНЕНИЕ ИСПЫТЫВАЮЩЕГО И ЗАПОМИНАЮЩЕГО УСТРОЙСТВА
ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОД В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ВАННАХ

Р е з ю м е

В статье рассматривается метод измерения потенциала электрод в электрохимических процессах, при помощи испытывающего и запоминающего устройства, при коротких промежутках времени измерений, не превышающих $5 \cdot 10^{-6}$ сек. Приводятся параметры разработанного прибора и способы их измерения.

**ADOPTION OF SAMPLE AND HOLD CIRCUITS' FOR MEASURING THE ELECTRODES POTENTIAL IN THE ELECTROCHEMICAL TANKS**

S u m m a r y

In this article the method of measurement the electrodes' electrochemical potential in electrochemical processes, owing to application of sample and hold circuit at short measuring times, no moer than 5 μs is shown. The parameters of the circuit's are also published.

KT 17