

Witold HOLICZER

Politechnika Białostocka

Katedra Telekomunikacji i Aparatury Elektronicznej

KULOMETRYCZNY MIERNIK STĘŻENIA JONÓW CHLORKOWYCH – WYKONANIE I BADANIA MODELU

Streszczenie. W pierwszej części opracowania przedstawiono rezultaty rozważań teoretycznych, w szczególności z zakresu opracowania modelu matematycznego obwodu elektrod detekcyjnych. Przedstawiono także budowę jednozakresowego modelu miernika XCl 990 oraz wyniki badań wstępnych. Część drugą poświęcono założeniom do konstrukcji nowego modelu trójzakresowego miernika XCl 001 oraz badaniom jego podstawowych parametrów metrologicznych.

COULOMETRIC CHLORIDE IONS CONCENTRATION METER – REALIZATION AND TESTING

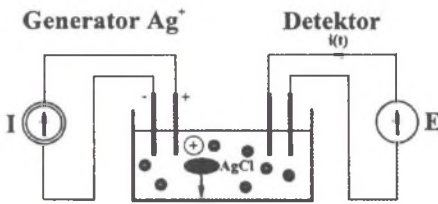
Summary. The first part of the paper presents the results of theoretical speculations, concerning particularly the mathematical model of detector electrode circuit. The model of a single-range meter, called XCl 990, and the results of the tests are presented. The second part deals with the brief foredesign concerning the construction of a new 3-range meter called XCl 001. The basic metrological parameters of the meter are given.

1. WPROWADZENIE

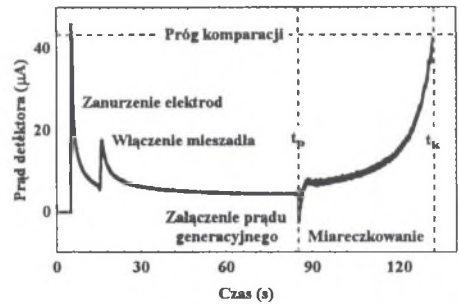
Metody kulometryczne polegają na pomiarze ładunku elektrycznego, który przepływając przez roztwór elektrolitu wywołuje reakcje elektrochemiczne. Są one wykorzystywane bezpośrednio do oznaczania związków elektrochemicznie aktywnych albo też pośrednio do przeprowadzenia miareczkowania kulometrycznego, w którym elektrolitycznie generowany jon reaguje z substancją oznaczaną [1], [2]. Istotę miareczkowania kulometrycznego na przykła-

dzie jonu chlorkowego przedstawiono na rys.1. Źródło prądowe I wymusza przepływ prądu przez elektrolit poprzez parę elektrod srebrnych (rys.1). Na powierzchni anody powstają jony srebrne Ag^+ , które przechodzą do elektrolitu, tworząc z jonami Cl^- nierozpuszczalny kompleks $AgCl$. Ubytek jonów Cl^- w roztworze powoduje zwiększanie napięcie spolaryzowanego ogniwa $Ag | AgCl | Cl^-$ i wzrost prądu detektora $i(t)$. W praktyce badaną próbkę dodaje się do określonej objętości tak zwanego elektrolitu podstawowego, który między innymi stabilizuje konduktancję między elektrodami generatora jonów srebrnych oraz tworzy względnie stałą siłę jonową roztworu. Jako elektrolitu podstawowego użyto roztworu wodnego 0,1 mol/l HNO_3 , 1,75 mol/l CH_3COOH .

W trakcie procesu pomiarowego elektrolit podstawowy wraz z próbką jest mieszany. Fazy przebiegu prądu detektora w cyklu pomiarowym przedstawiono na rys.2.



Rys.1. Układ przetwornika kulometrycznego z elektrodami srebrnymi
Fig.1. Coulometric transducer circuit with silver electrodes



Rys.2. Przebieg prądu detekcyjnego w cyklu pomiarowym
Fig.2. Detection current run during measurement cycle

2. OPIS DOTYCHCZASOWEGO STANU BADAŃ

Szczegóły dotyczące rozważań teoretycznych oraz opisu dotychczas przeprowadzonych badań przedstawiono w [4], [5].

W zakresie modelowania matematycznego procesów elektrodowych wyprowadzono:

- statyczne równanie przetwarzania w obwodzie elektrod generacyjnych oparte na prawach Faradaya:

$$t_k - t_p = -\frac{V_p F}{I} c_{Cl} \quad (1)$$

$(t_k - t_p)$ – czas miareczkowania, F – stała Faradaya (96487 C/mol), I – prąd generacyjny, V_p – dozowana objętość próbki, c_{Cl} – stężenie molowe jonów chlorkowych w próbce.

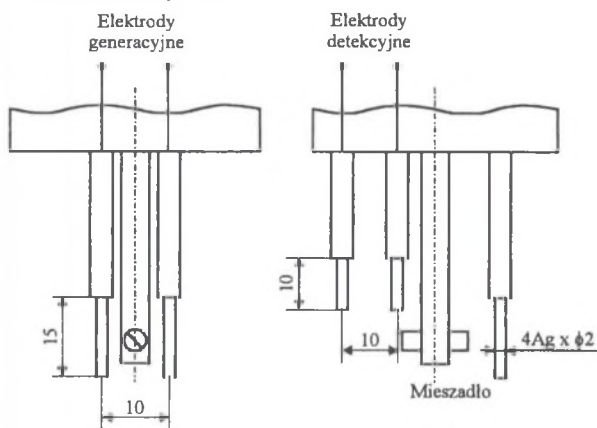
- kinetyczne równanie przetwarzania w układzie polaryzacji elektrod detektora ze źródła napięciowego uwzględniające równanie Nernsta [5]:

$$i(t) = G_0 \left\{ \left[E_{AgCl}^0 - \frac{RT}{z \cdot F \log(e)} \log \left(\frac{V_p}{(V_p + V_e)} c_{Cl} - \frac{I}{F(V_p + V_e)} t \right) \right] - E - E_x \right\} \quad (2)$$

$i(t)$ – prąd w obwodzie elektrod detekcyjnych, t – czas, E_{AgCl}^0 – siła elektromotoryczna odniesienia półogniwa chlorosrebrowego zależna od temperatury roztworu i niezależna od aktywności jonów chlorkowych, R – uniwersalna stała gazowa, T – temperatura roztworu, z – wartościowość jonu tworzącego potencjał półogniwa, F – stała Faradaya, V_e – objętość elektrolitu podstawowego, I – prąd w obwodzie elektrod generacyjnych, E – siła elektromotoryczna zewnętrznego źródła w obwodzie elektrod detekcyjnych, E_x – suma pozostałych sił elektromotorycznych sił niezależnych od stężenia jonów chlorkowych.

W celu przeprowadzenia weryfikacji modeli matematycznych zaprojektowano i wykonano model miernika stężenia jonów chlorkowych XCl 990, składający się z:

- przetwornika pomiarowego, którego budowę pokazano na rys.3,
- układu elektronicznego z systemem mikroprocesorowym, którego schemat blokowy przedstawiono na rys.4.



Rys.3. Konstrukcja mechaniczna przetwornika pomiarowego

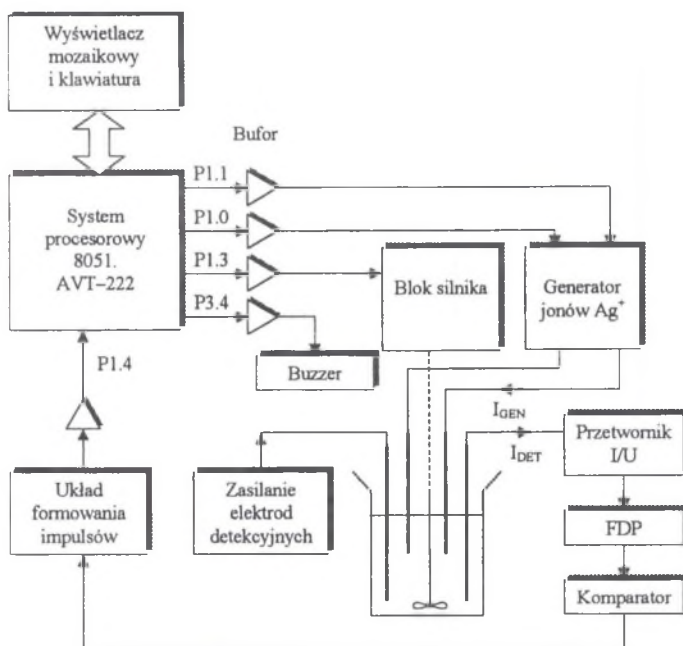
Fig.3. Mechanical design of measuring transducer

generacyjnych wynosi $I = 54,4$ mA, natomiast napięcie na elektrodach detekcyjnych $E = 150$ mV [4, 5]. Wielkością wyjściową z przetwornika pomiarowego jest prąd detekcyjny $i(t)$.

Cykl pomiarowy jest inicjowany z klawiatury po zanurzeniu elektrod w elektrolicie podstawowym i dodaniu próbki. W tym momencie system mikroprocesorowy włącza silnik mieszadła. Po wymieszaniu próbki jest załączany prąd w układzie generatora jonów Ag^+ . Jednocześnie system mikroprocesorowy rozpoczyna odliczanie czasu. Prąd detekcyjny jest prze-

W modelu użyto czterech elektrod z drutu srebrnego o czystości 99,9%, średnicy 2 mm i czynnej długości 15 mm (elektrody generacyjne) i 10 mm (elektrody detekcyjne). Mieszadło wykonane z tworzywa sztucznego napędza silnik sterowany napięciem stałym. Elektrody są zanurzone w naczynku pomiarowym o objętości 25 ml. Dozowana objętość elektrolitu podstawowego wynosi 20 ml. Do elektrolitu podstawowego dodaje się próbkę o objętości V_p zależnej od zakresu pomiarowego. Prąd w układzie elektrod

tworzony na napięcie przez przetwornik I/U. Napięcie to jest poddane filtracji w dolnoprzepustowym filtrze aktywnym FDP. Napięcie wyjściowe z filtru $u(t)$ jest podawane na komparator i porównywane z napięciem progu komparacji U_K . Informacja o zmianie stanu na wyjściu komparatora – poprzez układ formowania impulsów – jest wprowadzana do systemu mikroprocesorowego; jest wyłączany prąd w układzie generatora Ag^+ oraz silnik miersadła. Kończy się także pomiar czasu miareczkowania zapoczątkowany włączeniem prądu generatora jonów Ag^+ .



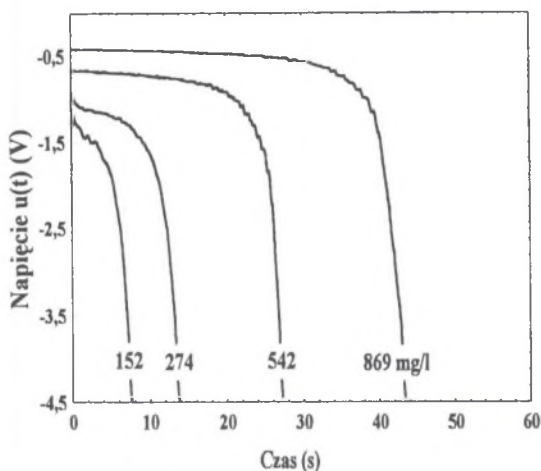
Rys.4. Schemat blokowy układu elektronicznego modelu miernika XC1 001
 Fig.4. Block diagram of chloride ions concentration meter

Systemem sterującym i przetwarzającym informacje w mierniku jest mikroprocesor pcb 80c652 posiadający zaimplementowaną szynę szeregową i^2c . Stężenie jonów chlorkowych w badanym roztworze jest wyznaczane z zależności odwrotnej do (1).

Zakończeniem realizowanych wcześniej prac była weryfikacja:

- statycznego równania przetwarzania określonego równaniem (1),
- kinetycznego równania przetwarzania w układzie polaryzacji elektrod detektora ze źródła napięciowego (2).

Dla wzorca $354,5 \pm 0,9$ mg/l błąd bezwzględny wyniósł $+1,1$ mg/l, natomiast dla wzorca o wartości $991,6 \pm 5,0$ mg/l błąd ten był równy $+3,4$ mg/l. Uzyskane rezultaty potwierdzają możliwość stosowania z dobrym skutkiem równania Faradaya w zaprojektowanym i wykonanym mierniku stężenia jonów chlorkowych.

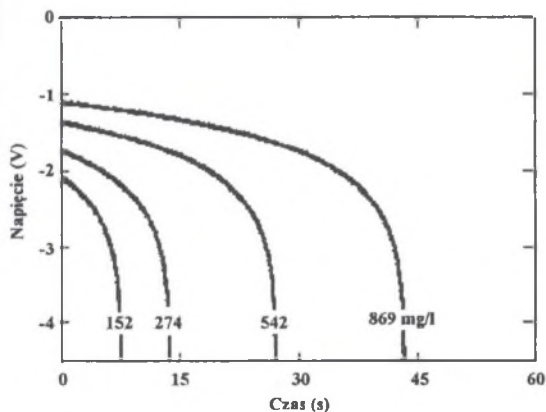


Rys.5. Eksperymentalne przebiegi miareczkowania jonów chlorkowych

Fig.5. Experimentally obtained chloride ions titration curves

$$k = -\frac{U_{FDP}}{I_{DET}} \quad (3)$$

U_{FDP} – napięcie na wyjściu filtra dolnoprzepustowego, I_{DET} – prąd w obwodzie elektrod detekcyjnych.



Rys.6. Teoretyczne przebiegi miareczkowań jonów chlorkowych (2)

Fig.6. Theoretically obtained, from equation (2), chloride ions titration curves

W celu jakościowego sprawdzenia kinetycznego równania przetwarzania (2) zarejestrowano przebiegi napięcia na wyjściu filtra dolnoprzepustowego FDP (rys.5).

Parametrem rejestrowanych krzywych jest stężenie jonów chlorkowych w badanej próbce ($c_{Cl} = 152, 274, 542, 869 \text{ mg/l}$). Na rys.6 przedstawiono ich teoretyczne odpowiedniki wynikające z modelu matematycznego opisanego zależnością (2).

Do obliczeń przyjęto: $z = 1$, $F = 96487 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$, $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $E^0_{AgCl} = 230 \text{ mV}$, $I = 54,4 \text{ mA}$, $E = 150 \text{ mV}$, $E_X = 200 \text{ mV}$, $k = -218 \text{ V/mA}$, $G_0 = 0,1 \text{ mS}$, $V_p = 1 \text{ ml}$, $V_c = 20 \text{ ml}$; wielkość k jest stałą przetwarzania toru analogowego:

Rezultaty dotychczas prowadzonych prac można streścić następująco:

- zaproponowano i wstępnie zweryfikowano model matematyczny zjawisk zachodzących w obwodzie elektrod generacyjnych i detekcyjnych,
- zaprojektowano i wykonano model miernika stężenia jonów chlorkowych XCl 990,
- przeprowadzono wstępne badania parametrów metrologicznych modelu w zakresie 100 do 1200 mg/l [5].

Przeprowadzone badania pozwalają na sformułowanie założeń technicznych do konstrukcji miernika stężenia jonów chlorkowych funkcjonującego w trzech zakresach pomiarowych: 10 do 120 mg/l, 100 do 1200 mg/l, 1,00 do 12 g/l. Model miernika oznaczono symbolem XCI 001.

3. ZAŁOŻENIA TECHNICZNO-EKSPLOATACYJNE I WYKONANIE MODELU MIERNIKA STĘŻENIA JONÓW CHLORKOWYCH XCI 001

Podstawą do określenia parametrów techniczno-eksploatacyjnych jest zależność (1), którą po przekształceniach można doprowadzić do postaci:

$$t_m = - \frac{V_p F}{I M_{Cl}} c_w \quad (4)$$

t_m – czas miareczkowania (załączenia prądu I w obwodzie elektrod generacyjnych), V_p – objętość próbki o stężeniu wagowym c_w , F – stała Faradaya, M_{Cl} – masa cząsteczkowa chloru.

W poprzednim modelu miernika XCI 990 [4], [5], pracującym w zakresie 100 do 1200 mg/l przyjęto następujące wartości: $V_p = 1$ ml, $I = 54,4$ mA. Dla górnej wartości zakresu pomiarowego (1200 mg/l) czas miareczkowania wynosił $t_p = 60,0$ s. Dla modelu XCI 001 wstępnie przyjęto, że wartość prądu w obwodzie elektrod generacyjnych pozostanie niezmienną, podobnie jak i maksymalny czas miareczkowania. W tej sytuacji z zależności (4) należy obliczyć objętości V_p dla maksymalnej wartości zakresów pomiarowych; tak obliczone wartości wynoszą odpowiednio 10 ml oraz 0,100 ml. Zastrzeżenia może budzić dodawana objętość próbki $V_p = 10$ ml w zakresie 10 do 120 mg/l.

Ustalona wcześniej nominalna pojemność naczynka pomiarowego wynosząca 25 ml oraz dozowana objętość elektrolitu podstawowego $V_e = 20$ ml nie zezwalają na umieszczenie w naczynku próbki o objętości $V_p = 10$ ml. W omawianym zakresie przyjęto zatem $V_p = 5$ ml. W konsekwencji powoduje to skrócenie maksymalnego czasu miareczkowania do $t_m = 30$ s.

W praktyce w jednej objętości elektrolitu podstawowego można dokonać kilku pomiarów stężenia jonów chlorkowych. Istotnym elementem cyklu pomiarowego jest także cykl przygotowania elektrolitu podstawowego do pomiarów. Zagadnienie to opisano szczegółowo w [4], [5]. Z rozważań tamże zawartych wynika, że w objętości $v_e = 20$ ml można dokonać 5 pomiarów w zakresach 100 do 1200 mg/l i 1,2 do 12 g/l oraz 1 pomiaru w zakresie 10 do 120 mg/l (ograniczenie objętościowe).

Przy przedstawionych wyżej założeniach otrzymujemy parametry techniczno-eksploatacyjne przetwornika pomiarowego XCI 001 pokazane w tabeli 1.

Jak widać, zmiana zakresu pomiarowego wymaga zmiany objętości dozowanej, co sprzeczne jest z użyciem innej pipety laboratoryjnej. W związku z pomiarami stężenia jonów chlorkowych w trzech zakresach pomiarowych znacząco zmieniło się – względem modelu XCI 990 – oprogramowanie systemu mikroprocesorowego, natomiast nie dokonywano zmian w budowie zarówno części elektronicznej, jak i mechanicznej. Zatem schemat blokowy przedstawiony na rys.4 jest aktualny również dla modelu XCI 001.

Tabela 1

Zakres	Objętość elektrolitu	Objętość próbki	Krotność pomiaru	Czas miareczkowania	Elektrody generacyjne (prąd)	Elektrody detekcyjne (napięcie)	Napięcie komparacji
10,0 do 120 mg/l	20 ml	5,0 ml	1	30 s	54,4 mA	150 mV	- 4,5 V
100 do 1200 mg/l		1,0 ml	5	60 s			
1,00 do 12,0 g/l		0,1 ml	5	60 s			

4. BADANIA PODSTAWOWYCH PARAMETRÓW METROLOGICZNYCH MODELU MIERNIKA STĘŻENIA JONÓW CHLORKOWYCH W WERSJI XCL 001

4.1. Narzędzia i wzorce

Badania przeprowadzono w następujących warunkach odniesienia: temperatura 18,0 do 24,5 °C; wilgotność względna 50 do 75 %; napięcie zasilające 190 do 240 V, 50 Hz.

W badaniach wykorzystano narzędzia i wzorce przedstawione w tabeli 2.

Tabela 2

Rodzaj narzędzia lub wzorca	Typ	Producent	Zakresy lub wartości nominalne	Wartości poprawne Przedziały błędów
Pipety miarowe	MLPetteV	Medlab Polska	100 µl, 1 ml, 5 ml	99,2±0,8 µl; 1009±5 µl; 5015±10 µl
Waga analityczna	4SKW	Ohaus USA	0 do 1600 g Rozdzielczość 0,01 g	Waga wzorcowana odważnikiem 50,000±0,005 g
Waga analityczna	WPE 60	Radwag Polska	0 do 60 g Rozdzielczość 0,001 g	Waga wzorcowana odważnikiem 50,000±0,005 g
Wzorce stężenia jonu chlorkowego	C20c: 280, 270, 250	Radiometer Dania	35,45; 354,5; 3545 mg/l	± 1,5 %, ± 0,25 %, ± 1,0 %
Wzorce stężenia jonu chlorkowego	–	Autor, metoda wagowa	100; 1000 mg/l	100,2 ± 0,5 mg/l; 991,6 ± 12 mg/l

Jak to wynika z zależności (1), błąd dozowania pipety przenosi się bezpośrednio na wynik pomiaru czasu miareczkowania. Stąd też metodą wagową dokonano pomiaru objętości dozowanych przez poszczególne pipety; rezultaty przedstawiono w kolumnie piątej tabeli 2. Do badań niedokładności niezbędna jest większa niż trzy liczba roztworów wzorcowych. Mając do dyspozycji wzorce stężenia firmy Radiometer oraz wodę dejonizowaną wykonano metodą wagową pośrednie wzorce stężenia jonu chlorkowego o wartościach podanych w tabeli 2.

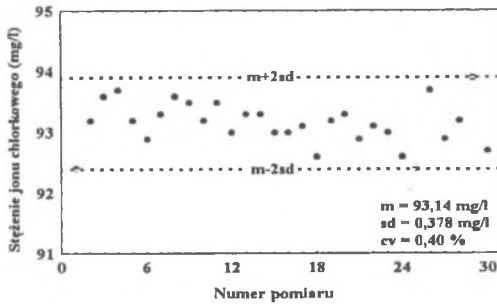
4.2. Badania niepowtarzalności pomiarów

Za miarę niepowtarzalności przyjęto współczynnik zmienności definiowany jako:

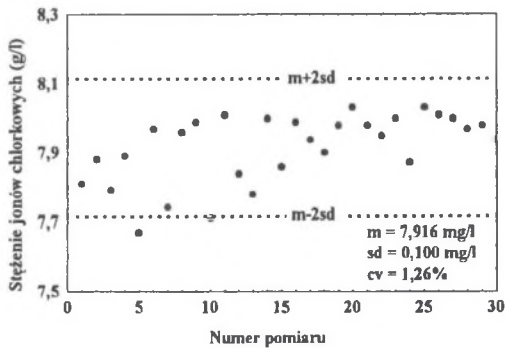
$$cv = \frac{sd}{m} \cdot 100\% \quad (5)$$

sd – odchylenie standardowe w próbie; m – wartość średnia z próby.

Przyjęto liczebność próby $n = 30$. Oprócz współczynnika zmienności wyników pomiarów stężenia wyznaczano współczynnik zmienności dozowanej objętości próbki. Badania współczynnika zmienności wyników pomiarów przeprowadzono w zakresach 12 g/l, 1,2 g/l oraz 120 mg/l. Współczynnik zmienności dozowanej objętości V_p wyznaczono wagowo, używając do pomiarów wodę destylowaną. Na rys.7–8 pokazano przykładowe rezultaty pomiarów w zakresie 120 mg/l oraz 12 g/l.



Rys.7. Niepowtarzalność pomiaru stężenia w zakresie 120 mg/l
Fig.7. Repeatability of concentration measurements at 120 mg/l range



Rys.8. Niepowtarzalność pomiaru stężenia w zakresie 12 g/l
Fig.8. Repeatability of the concentration measurements at 12 g/l range

W tabeli 3 pokazano wyniki obliczeń współczynnika zmienności.

Tabela 3

	Zakres		
	10 do 120 mg/l	100 do 1200 mg/l	1,00 do 12,0 g/l
Pomiar stężenia – cv (%)	0,40	0,55	1,26
Pomiar objętości dozowanej – cv (%)	0,20	0,24	1,18

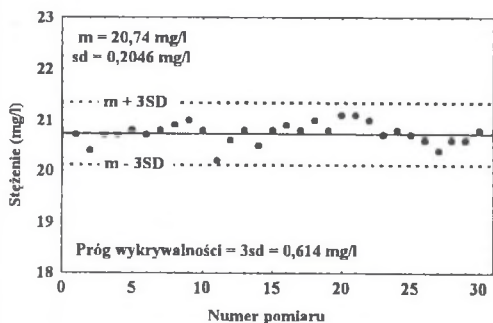
Jak widać, osiągnięte współczynniki zmienności są bardzo dobre; ich wartości są niewiele większe od współczynników zmienności objętości dozowanej, co oznacza, że dokładność dozowania próbki ma zasadniczy wpływ na dokładność procesu pomiarowego stężenia jonów chlorkowych.

4.3. Badania progu wykrywalności

Za miarę progu wykrywalności przyjęto wartość trzykrotnego odchylenia standardowego uzyskanego na najniższym zakresie i możliwie blisko dolnej granicy tego zakresu [3].

$$pw = 3sd \quad (6)$$

pw – próg wykrywalności; sd – odchylenie standardowe w próbce na najniższym zakresie.



Rys.9. Badania progu wykrywalności
Fig.9. Detection threshold tests

Przyjęto liczebność próby $n = 30$. Badania progu wykrywalności przeprowadzono na zakresie pomiarowym 10 do 120 mg/l. Do badań użyto roztworu o stężeniu jonu chlorkowego 20,7 mg/l. W każdym z pomiarów używano tej samej końcówki pipety o pojemności nominalnej 5000 μl . Wyniki pomiarów przedstawiono na rys.9.

Uzyskana wartość progu wykrywalności na poziomie 614 $\mu\text{g/l}$ jest wynikiem dobrym; stanowi ona bowiem 0,56% zakresu pomiarowego.

4.4. Badania nieliniowości

Przyjęto następującą definicję błędu nieliniowości:

$$\delta_n = \left| \frac{\Delta_{\max}}{Z} \right| \cdot 100\% \quad (7)$$

Δ_{\max} – maksymalny błąd bezwzględny, Z – zakres pomiarowy.

Do badań liniowości niezbędne było przygotowanie wzorców stężenia jonów chlorkowych w każdym zakresie pomiarowym. Wzorce wykonano według następującej procedury:

- przygotowano roztwory wzorcowe o stężeniach około 100, 1000, 10000 mg/l,
- w odpowiednim zakresie pomiarowym modelu miernika stężenia jonów chlorkowych XCl 001 wykonywano serię dziesięciu pomiarów; obliczano średnie wartości stężeń c_{wmax} przyjmując je za wzorcowe,
- rozcieńczano tak przygotowane roztwory wzorcowe metodą wagową używając do tego celu wody dejonizowanej; stopień rozcieńczenia wynosił $R = 4 : 5,3 : 5,2 : 5,1 : 5$,
- obliczano stężenia roztworów wzorcowych c_{wi} z zależności:

$$c_{wi} = c_{wmax} R \quad (8)$$

- przyjęto obliczone wartości $c_{wi} \pm 0,5\%$ za wzorcowe.

Procedura pomiarowa była następująca:

- wykonywano po dziesięć pomiarów dla każdego z roztworów wzorcowych,
- obliczano wartość średnią c_{mi} .

Wyniki obliczeń wartości wzorca i jego pomiarów przedstawiono w tabeli 4. Przykładową ilustrację w zakresie 10 do 120 mg/l pokazano na rys. 10.

Tabela 4

Zakres 10 do 120 mg/l		Zakres 100 do 1200 mg/l		Zakres 1,0 do 12,0 g/l	
c_{wi}	c_{mi}	c_{wi}	c_{mi}	c_{wi}	c_{mi}
20,54	22,07	204,4	207,2	1,874	1,870
41,08	43,17	408,8	412,0	3,748	3,738
61,62	63,32	613,2	613,6	5,621	5,612
82,16	83,27	817,6	819,6	7,495	7,502
102,7	102,7	1022	1022	9,369	9,369

Przyjęto następującą procedurę szacowania błędu nieliniowości:

- obliczenie parametrów prostej regresji:

$$c_m = a_0 + a_1 c_w \quad (9)$$

- obliczenie reszt i ich estymacja krzywą regresji w postaci (rys.11):

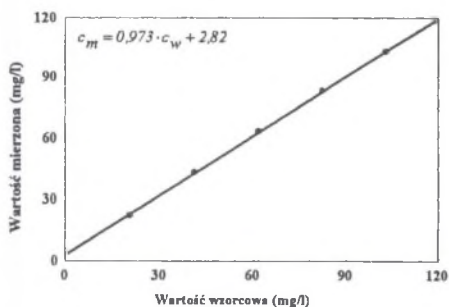
$$r = b_0 + b_1 c_w + b_2 c_w^2 \quad (10)$$

- określenie maksymalnego bezwzględnego błędu Δ_{max} w zakresie pomiarowym oraz obliczenie względnego błędu nieliniowości według przyjętej definicji (7).

Zestawienie błędów nieliniowości w badanych zakresach pokazano w tabeli 5.

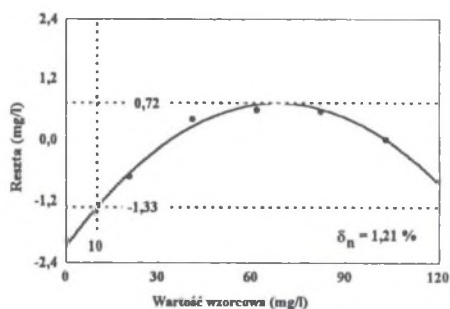
Tabela 5

Zakres pomiarowy		
10 do 120 mg/l	100 do 1200 mg/l	1,0 do 12,0 g/l
-1,33 mg/l	-0,320 mg/l	+0,108 g/l
1,21%	0,03%	0,10%



Rys.10. Liniowość; zakres 10-120 mg/l

Fig. 10. Linearity, range 10-120 mg/l



Rys.11. Nieliniowość – reszty; zakres 10-120 mg/l

Fig. 11. Nonlinearity – remainder; range 10-120 mg/l

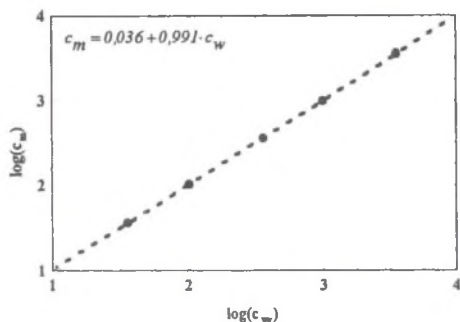
Wyniki pomiarów nieliniowości należy uznać za zadowalające. Większa wartość błędu nieliniowości w zakresie 10 do 120 mg/l jest zapewne symptomem problemów pomiarowych, jakie można napotkać na mniejszych niż badane zakresach pomiarowych.

4.5. Badania niedokładności wyników pomiarów w zakresie 10 do 12000 mg/l

W badaniach użyto 3 wzorców firmy RADIOMETER, Dania oraz dwóch wzorców wykonanych we własnym zakresie (oznaczone gwiazdką w tabeli 5) metodą wagową ze wzorców podstawowych. Stężenie każdego z wzorców mierzono pięciokrotnie. Uśrednione wyniki pomiarów podano w tabeli 6 (c_m).

Tabela 6

Stężenie wzorca c_w mg/l	Stężenie mierzone c_m mg/l	Błąd bezwzględny mg/l	Błąd względny zakresowy %
35,45 (0,001 n KCl)	37,74	+2,29	+2,55
100,2*	103,0	+2,80	
354,5 (0,01 n KCl)	355,2	+0,7	+0,23
991,6*	994,1	+2,5	
3545 (0,1 n KCl)	3650	+105	+0,95



Rys.12. Prosta regresji w zakresie 10 do 12000 mg/l

Fig.12. Regression line at 10 to 12000 mg/l range

Na rys.12 przedstawiono prostą regresji, wiążącą wzorcowe wartości stężeń ze stężeniami mierzonymi; ze względu na szeroki zakres zmienności badanych stężeń przyjęto skalę logarymiczną. Jak można zauważyć, błędy pomiaru wzorców są dodatnie, co może wynikać ze zbyt dużej wartości ustawionego progu komparacji (-4,5 v; tabela 1).

Rezultaty badań należy uznać za zadowalające, tym bardziej że wykonany model miernika stężenia jonów chlorkowych funkcjonuje w oparciu o bezpośrednią metodę pomiaru ładunku elektrycznego (prawa Faradaya).

5. PODSUMOWANIE

Model miernika stężenia jonów chlorkowych zaprojektowano i wykonano z przeznaczeniem do pomiarów w zakresie 10 do 12000 mg/l oraz praktycznej weryfikacji zaproponowanych modeli matematycznych obwodów elektrod generacyjnych i detekcyjnych. Przeprowadzone badania potwierdzają słuszność założeń teoretycznych oraz pełną użyteczność praktyczną modelu miernika XCl 001. Sporządzona dokumentacja techniczna umożliwia odtworzenie miernika w sensie wykonawczym. W trakcie eksploatacji zauważono niekorzystne zjawisko objawiające się zmniejszaniem napięcia detekcyjnego wraz z kolejnym pomiarem stężenia wykonywanym w tej samej objętości elektrolitu podstawowego, co przy stałym progu komparacji może być źródłem błędów pomiarów. Wymaga to zmian w części analogowej układu elektronicznego. Analiza uzyskanych parametrów metrologicznych dobrze rokuje, co do przyszłych badań nad rozszerzeniem zakresu w kierunku pomiarów mikrosteżeń jonu chlorkowego.

LITERATURA

1. Antropov L. I.: Theoretical Electrochemistry. Mir Publishers, Moscow 1977.
2. Cygański A.: Podstawy metod elektroanalitycznych. WNT, Warszawa 1999.
3. Danzer K, Than E., Molch D.: Analitika – ustalanie składu substancji. WNT, Warszawa 1980.
4. Holiczer W.: Kulometryczna metoda pomiaru stężenia jonów chlorkowych – model matematyczny przetwornika pomiarowego i jego wstępna weryfikacja. VI Konferencja Naukowa Czujniki Optoelektroniczne i Elektroniczne COE 2000. Gliwice 13–16.06.2000.

5. Holiczer W.: Coulometric method of the chloride ions concentration measurement – mathematical model of the measuring transducer and its experimental verification. Proceedings of SPIE – w druku.

Recenzent: Dr hab. inż. Roman Janiczek
prof. Politechniki Częstochowskiej

Wpłynęło do Redakcji dnia 15 grudnia 2000 r.

Abstract

The introduction of the present paper deals with coulometric rule of chloride ions concentration measurement (Fig.1 and Fig.2). The part, concerning the present research status, deals with transfer equations, which have been derived in earlier Author's papers. The mechanical design of a measuring transducer (Fig.3) and the block diagram of electronic circuit (Fig.4) are described. There are also shown: acquired waves of the detector voltages (Fig.5) and corresponding graphs obtained from the mathematical model (Fig.6.). In further part, techno-operating assumptions are made. They are used for the designing of the new meter model called XCl 001. The measuring range of ion concentration is from 10 to 12000 mg/l. After making the model, the test of its basic metrological parameters was made. The results of repeatability (Fig.7, 8), detection threshold (Fig.9), linearity (Fig.10, 11) and accuracy (Fig.12) are described. The research confirms the rightness of theoretical assumptions and full practical usability of the constructed measuring device. The analysis of the obtained results allows to draw a conclusion that the further research concerning the widening of measuring ranges to lower chloride ions concentration is purposeful.