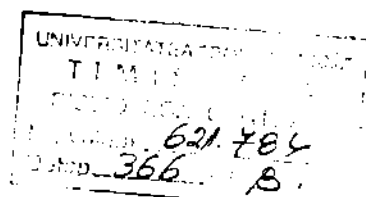


Contribuții la îmbunătățirea performanțelor sistemelor de măsurare a pH-ului

Ing. ȘUTA Marcel

Teză de doctorat

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA



Conducător științific :

Prof. Dr. Ing. PERJU Delia

1998

Introducere

Cu toate că noțiunea de pH a fost definită în acest secol ⁽¹⁾, posibilitățile de determinare a acestuia constituie și în prezent un subiect deschis, posibil de îmbunătățit.

Necesitatea perfecționării continue și elaborarea de noi soluții în vederea determinării pH-ului este impusă de creșterea importanței acestuia ^{(2),(3),(4)}.

Apa este un factor indispensabil organismului uman ⁽⁵⁾. Din datele Organizației Mondiale a Sănătății cantitatea minimă de apă necesară organismului uman este de 5 litri / 24 ore din care 1,5 - 2 litri o reprezintă apa consumată ca atare iar pentru acoperirea nevoilor directe se estimează că este necesară o cantitate de apă de 100 litri / 24 ore. Deoarece rezerva de apă dulce este limitată, principala preocupare a societății în prezent și viitor (după statistici O.N.U.) va trebui să fie reprezentată de evitarea sau limitarea poluării apei. Cercetarea sanitară a apei se execută prin examene de laborator efectuate periodic și prin investigații de teren efectuate cu o anumită periodicitate recomandată de Ministerul Sănătății. Examenele de laborator cuprind în mod obligatoriu determinarea pH-ului. În mod normal, acesta variază puțin față de pH-ul neutru (între 6,5 - 8,5 pH) datorită prezenței CO₂, bicarbonaților și carbonaților. Apele reziduale pot fi acide sau alcaline și constituie o cauză a perturbării echilibrului biologic, împiedicând desfășurarea normală a procesului de autopurificare.

pH-ul solului este determinat de natura solului, de procesele biologice și chimice care au loc în sol, de vegetație, îngrășămintele care se folosesc, acizii minerali și organici, de bioxidul de carbon care rezultă în sol prin respirația vegetalelor, animalelor, descompunerea substanțelor organice sub acțiunea microorganismelor, etc. În timpul verii, pH-ul solului este mai mic ca urmare a activității crescute a microorganismelor care determină acumularea sărurilor minerale și organice din sol iar în anotimpurile mai reci și bogate în precipitații pH-ul este mai ridicat. Reacția sau pH-ul solului este una din proprietățile fundamentale ale solului de a menține o concentrație activă a ionilor de hidrogen în soluțiile din sol. Activitatea fizică, chimică și biologică a solului este direct influențată de reacția acestuia, motiv pentru care cercetarea sanitară a solului se execută prin examene de laborator efectuate periodic și prin investigații de teren efectuate cu o anumită periodicitate recomandată de Ministerul Sănătății.

Importanța și rolul pH-ului în industrie și tehnicile de laborator este subliniată în capitolul 1.2 atât în cadrul sistemelor de măsurare cât și în cadrul sistemelor de reglare ^{(6),(7),(8)}.

Dintre posibilitățile de determinare a pH-ului s-a impus, până la ora actuală, datorită preciziei și prețului de cost, utilizarea sistemelor de măsurare la care elementul sensibil îl constituie celula electrochimică.

Cercetările continue care au loc pe plan mondial în domeniul măsurării pH-ului este demonstrat și de numărul mare de colective de cercetare din cadrul diverselor firme din întreaga lume ^{(9),(10),(11)}. Necesitatea perfecționării continue sau elaborării de noi metode a dus la apariția unei game largi de oferte atât în domeniul electrozilor cât și al sistemelor de măsurare și achiziție. Ofertele puse la dispoziția celor interesați în măsurarea pH-ului de către firmele cu renume în domeniu acoperă toate problemele specifice ^{(12),(13),(14),(15),(16),(17),(18),(19),(20),(21),(22),(23),(24),(25),(26)}.

Aceste probleme sunt rezolvate de colective de cercetare axate principal în două direcții : chimică și electronică . Producerea și elaborarea unor noi tipuri de electrozi necesită în primul rând o dotare corespunzătoare și colaborarea diversilor specialiști în chimie și fizica semiconducătorilor iar elaborarea și realizarea sistemelor de măsurare poate fi rezolvată de specialiști în domeniul electronicii . Utilizarea microprocesoarelor specializate și a memoriilor de capacitate medie și mare oferă posibilitatea existenței unei comunicații agreabilă cu utilizatorul . Operația de calibrare s-a simplificat și modificat din punctul de vedere al utilizatorului prin absența potențimetrelor de reglaj . Metodele de calibrare respectă principiul utilizat și anume calibrarea în trei puncte prin utilizarea soluțiilor tampon , modificarea constând în memorarea valorilor reale ale tensiunilor electromotoare obținute pentru soluțiile tampon utilizate și afișarea rezultatului determinării printr-un calcul matematic , care ține cont de calibrarea memorată și de tensiunea de offset , compensată de asemenea în mod automat .

În sfera preocupărilor de perfecționare a sistemelor de măsurare a pH-ului care utilizează celula electrochimică ca element sensibil , în cadrul acestui studiu s-au elaborat , proiectat și realizat mai multe variante constructive de sisteme de măsurare a pH-ului .

Prinul sistem numeric cu afișare directă este un sistem portabil , ușor și simplu de utilizat la măsurarea pH-ului și a tensiunii celulelor electrochimice .

Al doilea sistem numeric cu afișare directă este prevăzut cu compensarea automată a influenței temperaturii asupra valorii reale a pH-ului și posibilitatea conectării la un sistem analog - numeric de achiziție .

Măsurarea continuă în vederea stocării valorilor obținute precum și necesitatea reglării valorii pH-ului , prin realizarea unor sisteme de reglare automată , întâlnită frecvent în industrie , este concretizată prin realizarea unui sistem numeric de măsurare , achiziție , stocare și comandă care utilizează calculatoare personale prevăzute cu interfețe analog - numerice (calculatorul de proces) . În această sferă de preocupări s-au utilizat două din metodele cele mai răspândite de conversie analog - numerică :

- conversia analog - numerică bazată pe metoda aproximațiilor succesive
- conversia analog - numerică bazată pe conversia tensiune - frecvență .

Variantele constructive de sisteme de măsurare a pH-ului elaborate pot fi utilizate într-o gamă largă de aplicații care urmăresc :

- măsurarea , în condiții de teren , a pH-ului
- măsurarea și compensarea valorii pH-ului cu temperatura (în regim de lucru manual sau automat) cu posibilitatea înregistrării și stocării automată a rezultatelor
- reglarea continuă a pH-ului prin utilizarea calculatorului de proces .
- memorarea și înregistrarea , prin utilizarea calculatorului de proces , a anumitor parametrii , cum ar fi temperatura , debitul , concentrația , etc. , care intervin în reglarea în flux continuu a pH-ului proceselor industriale
- verificarea electrozilor de pH prin memorarea caracteristicilor acestora (valoarea tensiunii obținute pentru un anumit etalon de pH , potențialul de asimetrie , viteza de răspuns ,etc.) și compararea rezultatelor stocate în fișierele de date corespunzătoare .

CAPITOLUL 1

Stadiul actual al cercetărilor în domeniul măsurării pH-ului

1.1 Traductoare de pH - realizări și performanțe

Noțiunea de pH constituie și în prezent un subiect controversat , poate și din cauza definiției formale , extrem de simplă ⁽¹⁾ :

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \quad (1.1)$$

Introdusă în anul 1909 de Sørensen sub numele de " exponent de hidrogen " , formula nu exprimă concentrația reală de ioni decât în cazul electroliților slabi în soluții diluate . În cazul soluțiilor de electroliți tari sau soluții concentrate de electroliți slabi , pH-ul exprimă activitatea a $a_{(\text{H}^+)}$, a ionilor de hidrogen , deoarece aciditatea sau alcalinitatea reală a unei soluții nu este determinată de concentrația ionilor ci de activitatea lor :

$$\text{pH} = -\lg [a_{(\text{H}^+)}] = -\lg [C_{(\text{H}^+)} \cdot f_{(\text{H}^+)}] \quad (1.2)$$

unde : $f_{(\text{H}^+)}$ reprezintă coeficientul de activitate a ionului H^+

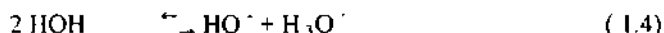
$C_{(\text{H}^+)}$ reprezintă concentrația ionilor de H^+

Reacțiile chimice în fază omogenă pot fi considerate ca reacții de transfer al unei particule caracteristice π între un donor și un acceptor al acesteia :



În cadrul reacțiilor acidobazice particula π este un proton , la reacțiile de oxido-reducere un electron iar în cadrul reacțiilor de complexare un ion sau moleculă polară .

Cel mai important echilibru cu transfer de protoni poate fi considerat cel al apei (1.4a) . În realitate ionii proveniți din disocierea apei sunt hidratați (1.4b) iar echilibrul scris corect este :



În reacțiile acidobazice acidul are rolul de donor iar baza rolul de acceptor . Molecula de apă poate avea dublu rol : de acid (1.4a) în care ionul de hidroxil are rolul de bază , sau de bază conjugată a acidului H_3O^+ (1.4b) , motiv pentru care apa este un amfolit . Din acest punct de vedere apa este un solvent amfiprotic .

Dacă se aplică legea acțiunii maselor echilibrului descris de ecuația (1.4) , se poate calcula constanta de echilibru K ⁽²⁷⁾ :

$$K = \frac{[\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HOH}]^2} \quad (1.5)$$

Deoarece partea disociată din moleculele de apă este extrem de mică în raport cu numărul total al acestora , $[\text{HOH}]$ este practic constant , deci și produsul ionic al apei K_w este constant la o anumită temperatură :

$$K_w = [\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \text{ , } t_{25^\circ\text{C}} \quad (1.6)$$

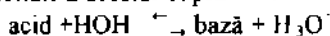
La 25°C acest produs are valoarea $10^{-13,996}$ și este considerat ca fiind egal cu 10^{-14} .

Apa pură sau orice soluție de electroliți în apă în care :

$$[\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/l} \quad (1.7)$$

este un mediu neutru sau soluție neutră din punct de vedere al acidității și bazicității.

La dizolvarea unui acid (bază) în apă , dacă se notează cu K_a (K_b) constanta de aciditate (constanta de bazicitate) a cuplului acid - bază , pe baza relației (1.6) rezultă că dacă se cunoaște constanta de aciditate a unui cuplu acid - bază se cunoaște implicit și constanta de bazicitate a acestui cuplu ⁽²⁸⁾ :



$$K_a = \frac{[\text{bază}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acid}]}; \quad K_b = \frac{[\text{acid}][\text{HO}^-]}{[\text{bază}]}; \quad pK_a = -\lg K_a; \quad pK_b = -\lg K_b \quad (1.8)$$

$$K_a \cdot K_b = K_w; \quad \Rightarrow \quad pK_a + pK_b = 14$$

Formula (1.8) permite calcularea pH-ului când se cunoaște concentrația totală (C) pentru :

$$\text{-soluții de acid tare :} \quad \text{pH} = -\lg (C) \quad (1.9)$$

$$\text{-soluții de bază tare :} \quad \text{pH} = 14 + \lg (C) \quad (1.10)$$

Relația lui Henderson se obține prin logaritmarea constantei de aciditate:

$$\text{pH} = pK_a + \lg \frac{[\text{bază}]}{[\text{acid}]} \quad (1.11)$$

Dacă în aceeași soluție sunt prezente două cupluri acid - bază , acestea vor interacționa , iar la echilibru se poate scrie :

$$\text{pH} = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} + \frac{1}{2} \lg \frac{[\text{bază}_2]}{[\text{acid}_1]} \quad (1.12)$$

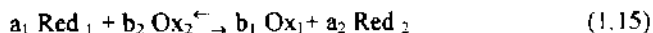
relație de tip Henderson care permite calculul pH-ului soluțiilor de acizi , baze și săruri dintre care amintim calculul soluțiilor de :

$$\text{-acid slab :} \quad \text{pH} = \frac{pK_a}{2} - \frac{\lg(C)}{2} \quad (1.13)$$

$$\text{-bază slabă :} \quad \text{pH} = \frac{pK_a}{2} + \frac{\lg(C)}{2} \quad (1.14)$$

Există soluții care conțin cantități egale de acid și bază conjugată care nu-și schimbă pH-ul , conform relației (1.11) , decât în mică măsură la adăugarea de acizi sau baze tari , motiv pentru care se numesc soluții tampon de pH .

În general , reacțiile chimice cu transfer de protoni au loc concomitent cu un transfer de electroni. Conform relației 1.3 , donatorul de electroni poartă numele de reducător (Red) iar acceptorul de electroni , numele de oxidant (Ox) . Deoarece electronii nu pot exista liberi în soluție , ei sunt fixați de oxidantul unui alt cuplu , echilibrul în cazul general fiind dat de relațiile ⁽²⁹⁾ :



Principial , tăria oxidanților și reducătorilor se poate defini prin constanta echilibrului cu schimb de electroni :

$$K = \frac{[Ox_1][e]}{[Red_1]} \quad (1.16)$$

Drept cuplu de referință se consideră cuplul :



pentru care constanta de echilibru este, în mod convențional, în orice mediu și la orice temperatură egală cu : $K_0 = 1$. Ecuatia lui Henderson pentru acest cuplu redox este :

$$pe = -\lg[e] = pK_0 + \lg \frac{[Ox_0]}{[Red_0]} = -\lg \frac{P_{H_2}^{1/2}}{[H^+]} \quad (1.18)$$

În analogie cu reacțiile cu schimb de protoni, H^+ poate fi considerat, întotdeauna în soluție apoasă, ca forma combinată a electronului.

Cologaritul presiunii parțiale a hidrogenului gazos, rH este egal cu :

$$rH = -\lg P_{H_2} \quad (1.19)$$

Conform relației (1.18), mărimile pe , rH și pH pot fi corelate :

$$2pe - rH - 2pH \quad (1.20)$$

adică ionii de H^+ sunt angajați simultan atât în cuplul de referință redox cât și în cuplul de referință acid-bază.

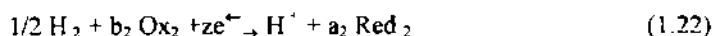
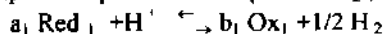
Un număr apreciabil de reacții redox sunt influențate de concentrația ionilor de hidrogen din soluție.

Pentru o reacție redox, a cărei formă este descrisă de relația (1.15), se poate scrie entalpia liberă a acesteia :

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \frac{[Ox_1]^{b_1} [Red_2]^{a_2}}{[Red_1]^{a_1} [Ox_2]^{b_2}} \quad (1.21)$$

în care simbolurile scrise între paranteze reprezintă activitățile (sau fugacitățile) constituenților reacției. În primă aproximație acestea sunt egale cu presiunea parțială pentru speciile gazoase, cu molalitatea pentru speciile dizolvate (în soluții dizolvate) și cu fracțiunea molară pentru solvenți. Activitatea speciilor condensate este egală cu unitatea și de asemenea activitatea solventului (apa de exemplu) este practic egală cu unitatea. Termenul ΔG^0 reprezintă entalpia liberă standard, când toate activitățile și fugacitățile de care ea depinde sunt egale cu unitatea.

Dacă se face apel la cuplul de referință H^+ / H_2 , cele două semireacții :



referitoare la un cuplu Red_1 / Ox_1 sunt teoretic realizabile în mod reversibil cu ajutorul următoarei celule electrochimice⁽¹⁾:

$$Pt | Ox_1, Red_1 | H^+ | Pt | H_2 ; [H^+] = 1 ; P_{H_2} = 1 \quad (C1)$$

a cărei tensiune reversibilă este dată de relația lui Nernst :

$$\varepsilon = \frac{\Delta G_i}{zF} = \varepsilon_i^0 + \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{[Ox_i]^{b_i}}{[Red_i]^{a_i}} = pe \frac{RT}{zF} ; \varepsilon_i^0 = pK \frac{RT}{zF} \quad (1.23)$$

unde : $R = 8,31438 \text{ J} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$F = 96493,1 \text{ C} \cdot \text{val}^{-1}$

ε_i^0 - potențialul redox standard

R - constanta gazelor perfecte

F - numărul lui Faraday

T - temperatura absolută.

z- numărul de electroni cedați în procesul de oxido-reducere

Deoarece potențialul electrodului $[H^+ | Pt ; H_2]$ în condiții standard este egal cu zero prin convenție, valoarea acestei tensiuni este egală cu potențialul electrodului $[Pt | Ox_i, Red_i]$, numit și potențial redox.

Potențialul redox al unui cuplu Red / Ox este deci proporțional cu pe iar potențialul redox standard este proporțional cu pK , K fiind constanta echilibrului redox. Deoarece e și e^0 sunt accesibili experimental, este mai avantajos ca aceste mărimi să fie folosite pentru caracterizarea tăriei oxidanților și a reducătorilor.

Sistemul care înglobează toate fazele și porțiunile de materie în contact una cu alta (printr-un mediu ambiant oarecare) în care sarcinile electrice macroscopice repartizate în volumul sau suprafețele exterioare ale fazelor și polarizările moleculare afectează în mod însemnat potențialul electric este un sistem electrochimic.

Electrodul este un sistem electrochimic format din două faze în contact și care este sediul unei reacții însoțită de un transfer de sarcină dintr-o fază în alta.

Celula electrochimică este o succesiune de faze conducătoare în contact două câte două și în care cel puțin una din faze este un electrolit sau soluție de electroliți.

Potențialul chimic al unui constituent dizolvat, la temperatură și presiune constantă este dat de relația ⁽¹⁾:

$$\mu_i = \mu_i^0 + \ln m_i \gamma_i \quad (1.24)$$

unde: μ_i^0 - potențialul chimic standard (mărime caracteristică componentului i și care este funcție de temperatură și presiune)

m_i - concentrația molară a componentului i

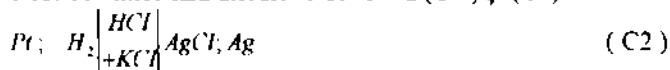
γ_i - coeficientul de activitate al componentului i

Relația (1.24) permite definirea activității ionice:

$$a_i = m_i \gamma_i = \exp \left[\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT} \right] \quad (1.25)$$

Conform principiului fundamental al electroneutralității soluțiilor de electroliți este imposibil de a îmbogăți (a extrage) o soluție de electrolit cu un ion oarecare fără să se introducă concomitent o cantitate echivalentă dintr-un ion de semn contrar (să se extragă o cantitate echivalentă dintr-un alt ion de același semn). Până în prezent nu se cunoaște nici o metodă riguroasă de determinare a potențialului chimic al unui ion.

În cazul celulelor electrochimice fără difuziune de forma (C2) și (C3):



ai cărei electrozi sunt reversibili în raport cu doi ioni de semn contrar, respectiv de același semn, tensiunea electromotoare are expresia:

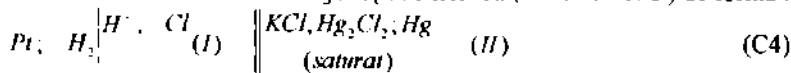
$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{AgCl}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}; \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_{Hg-K}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{K^+}} \quad (1.26)$$

unde ε_1 , respectiv ε_2 , corespunde celulei electrochimice (C2), respectiv (C3).

Prin măsurarea tensiunii electromotoare a acestor celule (singurele tipuri de celule electrochimice fără difuziune care se pot imagina) a căror concentrație este

cunoscută , nu se poate calcula pH-ul decât dacă se cunoaște coeficientul de activitate al ionului de Cl^- respectiv K^+ . Cum nu este posibil să se determine activitatea ionilor individuali , măsurarea pH-ului cu ajutorul celulelor fără difuziune nu este principial posibilă .

În cazul unei celule electrochimice cu joncțiune lichidă (cu difuziune) de forma :



formată din două semicelule (I) și (II) , prima incluzând un electrod reversibil în raport cu ionul de hidrogen iar cea de-a doua fiind constituită de electrodul de calomel saturat (electrodul de referință) , potențialele celor doi electrozi sunt :

$$e_1 = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}; \quad e_2 = e_2^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (sol.sat.) \quad (1.27)$$

Tensiunea electromotoare a celulei este deci :

$$e_{11} = e_1 - e_2 \quad (1.28)$$

condiții în care e_2 fiind cunoscut , permit aparent , prin măsurarea lui e_1 să se calculeze pH-ul soluției din compartimentul (I) al celulei .

În realitate , în zona de contact dintre cele două soluții : $H^+ , Cl^- || KCl(saturat)$ procesul de difuziune a ionilor conduce la apariția unei tensiuni de difuziune e_d care este înglobată în valoarea tensiunii măsurată e_{11} :

$$e_{11} = e_1 - e_2 + e_d \quad (1.29)$$

Tensiunea de difuziune e_d nu poate fi nici măsurată nici calculată cu precizie motiv pentru care nici relația (1.29) nu poate sta la baza determinării corecte a pH-ului cu celule electrochimice cu difuziune de tipul prezentat .

În mod practic , pH-ul unei soluții apoase se exprimă prin relația ⁽¹⁾ :

$$pH_x = pH_s + \frac{(e_x - e_s) \cdot F}{2,303 \cdot R \cdot T} \quad (1.30)$$

în care :

pH_s - valoarea pH-ului soluției etalon în care s-a măsurat potențialul e_e

e_x - valoarea potențialului , în mV, a celulei electrochimice imersată în soluția al cărui pH se măsoară

e_s - valoarea potențialului , în mV, a celulei electrochimice imersată în soluția etalon de pH

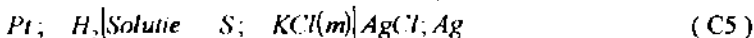
Această definiție pur operațională a pH-ului a fost adoptată de Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (I.U.P.A.C.) la propunerea Comisiei Internaționale de Electrotehnică și a Biroului Național de Standarde din S.U.A. .

Pentru ca această formulă să fie în concordanță cu relația (1.2) este necesar ca :

a). $pH_s = -\lg a_{(H^+)s}$

b). $e_{d,s} = e_{d,x}$

Prima condiție presupune cunoașterea cu precizie a valorii pH_s a standardului S . În acest scop s-a propus măsurarea pH-ului unor standarde de pH printr-o metodă care să respecte cât mai mult posibil legile termodinamicii , și anume metoda N.B.S. (National Bureau of Standard) . Această metodă nu este ușor de realizat din punct de vedere practic deoarece utilizează celula fără difuziune , de forma ⁽¹⁾ :



pentru care , pornind de la expresia tensiunii electromotoare , dată de relația (1.26) rezultă :

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_{AgCl}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \cdot a_{Cl^-} \Rightarrow -\lg(m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+} \cdot m_{Cl^-} \cdot \gamma_{Cl^-}) = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{AgCl}^0)F}{2,3026 RT} \\ -\lg(m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+} \cdot m_{Cl^-}) &= \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{AgCl}^0)F}{2,3026 RT} + \lg m_{Cl^-} = p_{wH} \\ p_{H_s} &= p_{wH} + \lg \gamma_{Cl^-} \end{aligned} \quad (1.31)$$

Pe baza mărimii accesibile experimental , p_{wH} , se poate determina mărimea căutată p_{H_s} dacă se determină coeficientul de activitate al ionului Cl^- .

Utilizarea relației Debye- Hückel :

$$-\lg \gamma_{Cl^-} = \frac{A\sqrt{I}}{1 + B \cdot a_{Cl}^0 \sqrt{I}} \quad (1.32)$$

în care : A , B sunt constante

I - tăria ionică

a_{Cl}^0 - parametrul dimensional al ionului

are însă caracter de lege limită , putând fi aplicată numai în cazul soluțiilor foarte diluate . Prezența KCl , prezență necesară funcționării electrodului de Ag /AgCl , mărește tăria ionică a soluției .

Îmbunătățirea metodei în sensul îndepărtării , pe cât posibil a influenței concentrației KCl asupra aplicabilității corecte a relației 1.32 este oferită de Bates și constă în determinarea tensiunii electromotoare a celulei (C5) pentru diferite concentrații " m " de KCl , și extrapolarea valorii p_{wH} la valoarea p_{wH}^0 , la $m = 0$ (pe baza dependenței $p_{wH} - m_{KCl}$ obținută experimental) , pentru care relația 1.31 devine :

$$p_{H_s} = p_{wH}^0 + \lg \gamma_{Cl^-} \quad (1.33)$$

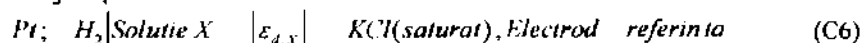
Valoarea p_{H_s} astfel obținută este mai precisă și se referă la pH-ul soluției standard considerată , excluzând influența KCl asupra acestei valori .

În calculul coeficientului de activitate al ionului Cl^- rămâne totuși o incertitudine , dată de prezența în relația 1.32 a parametrului a_{Cl}^0 , - parametrul dimensional al ionului . Acest parametru poate fi doar apreciat din date de conductibilități , când se obțin valori între 3 - 8 Å⁰ , incertitudine care se regăsește și în valoarea p_{H_s} . Această incertitudine este apreciată la $\pm 0,01$ unități de pH .

Prima condiție nu poate deci fi satisfăcută decât cu o precizie minimă de ⁽¹⁾ :

$$p_{H_s} = - \lg a_{H_s} \pm 0,01 \quad (1.34)$$

Pentru ca cea de-a doua condiție cerută de relația 1.30 să fie îndeplinită este necesar ca joncțiunea lichidă a celor două celule electrochimice :



utilizate la definiția pur operațională a pH-ului , să fie identice , lucrul imposibil cât timp nu se cunoaște compoziția acestora cât și conținutul în ioni de H⁺ a soluției analizate . Prin utilizarea unei duble etalonări , când se folosește mai întâi o soluție standard care permite o determinare aproximativă a pH-ului soluției de analizat și apoi se utilizează o soluție standard având valoarea pH-ului egală cu valoarea determinată anterior , se poate micșora diferența ($\varepsilon_{d,S} - \varepsilon_{d,X}$) . Tensiunea reziduală de difuziune nu se poate anula complet , obținându-se doar o diminuare a acesteia pe această cale . În cele mai favorabile cazuri , se apreciază că tensiunea reziduală de difuziune afectează

valoarea pH-ului soluției analizate în raport cu standardul utilizat cu cel puțin $\pm 0,01$ unități de pH.

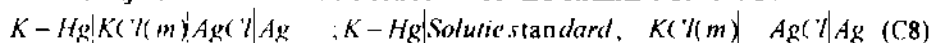
În concluzie, însumând incertitudinile rezultate din nerespectarea condițiilor impuse de relația 1.30, se apreciază că valoarea pH-ului măsurată cu ajutorul celulelor (C6) și (C7) este de forma:

$$pH_X = -\lg a_{HX} \pm 0,02 \quad (1.35)$$

La determinările experimentale, de cele mai multe ori se uită că soluțiile analizate au o concentrație mai mare decât concentrația standardelor utilizate, rezultând apariția unor tensiuni reziduale de difuziune mai mari, care vor afecta valoarea pH-ului determinat.

Metoda N.B.S. este înlocuită cu o metodă riguroasă de determinare a pH-ului standardelor concentrate. Această metodă pleacă de la o celulă electrochimică de tipul (Ia) în care țâra ionică ridicată a soluției se realizează prin folosirea unei soluții de KCl de concentrația dorită.

Cu ajutorul a două celule electrochimice fără difuziune de forma:



se poate determina experimental coeficientul de activitate al ionului de Cl^- . Utilizând relația 1.31 se poate determina pH-ul soluțiilor standard de diferite țări ionice.

G. Maronny a stabilit că tensiunea de difuziune prezintă valori apropiate pentru medii cu conductibilități electrice apropiate, dacă aciditatea sau alcalinitatea acestuia nu este prea mare.

Măsurarea pH-ului soluțiilor concentrate impune deci, alegerea unei soluții standard pentru etalonare care să aibe pH-ul și conductibilitatea cât mai apropiate de cea a soluției de analizat.

Cellula electrochimică a cărei diferență de potențial se determină este prezentată în figura 1.1⁽³⁰⁾:

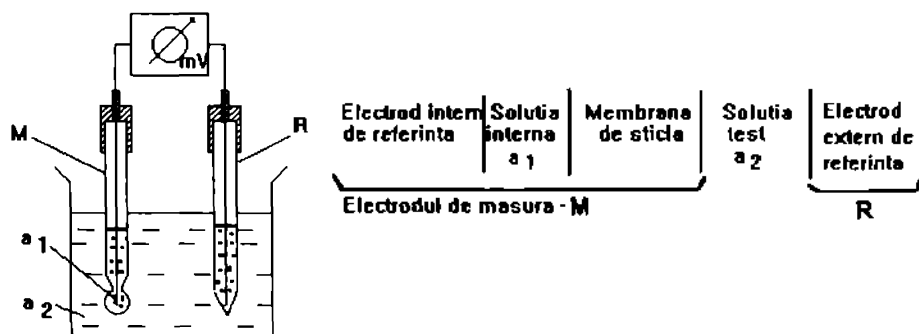


Fig. 1.1 - Celula electrochimică

Diferența de potențial măsurată este dată în cazul ideal de relația (1.30) în care ϵ_x și ϵ_s reprezintă tensiunile electromotoare ale celulelor (C6) și (C7). Soluția "S" reprezintă un standard a cărui pH trebuie să fie cunoscut (pH_s).

Electrodul de măsură (electrodul indicator) ideal-selectiv cel mai răspândit până în prezent este electrodul de sticlă H^+ -sensibil. Potențialul electric la interfața membrana de sticlă activă-soluție, depinde de concentrația (activitatea) ionilor de

hidrogen din cele două soluții: internă (a_1) și respectiv externă (a_2). El este realizat sub forma unui tub de sticlă prevăzut cu un balon cu pereți foarte subțiri (0,03-0,1 mm) în interiorul căruia se găsește o soluție cu pH-ul cunoscut în care se introduce un electrod. De importanță mare în delimitarea intervalului de pH în care funcționează electrodul, a intervalului de temperatură precum și a timpului de bună funcționare, este natura sticlei din care este confecționată membrana acestuia.

Folosirea practică a electrodului de sticlă necesită cuplarea acestuia cu un electrod de referință a cărui potențial trebuie să fie independent de natura soluției test în care este imersat. Acest fapt se asigură practic prin puntea de sare proprie electrodului. Electrozii de referință de cea mai largă circulație sunt:

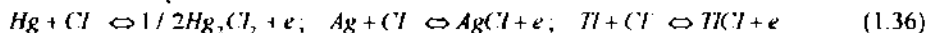
- electrodul de calomel (mercur/clorură mercurică)
- electrodul de argint/clorură de argint
- electrodul de amalgam de taliiu/clorură taloasă (talar)

Electrodul de calomel constă dintr-un fir de platină introdus în mercur, care este în contact cu o pastă de calomel și clorură de potasiu, peste care se introduce soluția de clorură de potasiu (puntea salină sau lichidul de joncțiune). Legătura între lichidul de joncțiune și soluția test se face printr-o diafragmă (de tip material ceramic poros, silf, asbest, etc).

Electrodul de Ag/AgCl este constituit dintr-un fir de argint (sau de platină acoperit cu argint), acoperit cu clorura de argint solidă, imersat într-o soluție care conține ioni de clor (de obicei KCl), cu concentrația controlată.

Electrodul de amalgam de taliiu/clorură taloasă este constituit dintr-un fir de platină în contact cu amalgam de taliiu, clorură taloasă și clorură de potasiu.

Electrozii sunt reversibili în raport cu ionii de clorură, potențialul fiind generat de una din reacțiile:



Intervalul de temperatură recomandat este funcție de electrodul utilizat:

10-50 °C (maximum 60°C) pentru electrodul de calomel datorită faptului că disproporționarea clorurii mercurice este mult accentuată la temperaturi ridicate, ceea ce duce la modificarea potențialului electrodului;

10-80 °C pentru electrodul de Ag/AgCl având totodată și coeficientul de temperatură mult mai scăzut decât al electrodului de calomel precum și avantajul de a putea fi utilizat la presiuni ridicate;

10-100 °C (până la 150°C) pentru electrodul de amalgam de taliiu/clorură taloasă care se recomandă pentru temperaturi ridicate având avantajul unei disproporționări scăzute a clorurii taloase la aceste temperaturi.

Electrolitul de referință utilizat în general este clorura de potasiu în diverse concentrații⁽³¹⁾:

- electrodul de calomel se realizează în următoarele variante: saturat, 3,5N; 1N și 0,1N. Cel mai frecvent este electrodul cu KCl saturat, deoarece posedă un potențial de joncțiune lichidă minim precum și un coeficient diferențial de temperatură scăzut.
- electrodul de Ag/AgCl se realizează în următoarele variante: saturat, 1N, 0,1N
- electrodul de amalgam de taliiu/clorură taloasă se realizează cu punte de sare KCl saturată.

Electrodul de sticlă combinat este constituit în principiu din aceleași părți ca și electrodul de sticlă ecranat, cu deosebirea că, în spațiul de ecranare de la electrodul de sticlă se află în cazul electrodului combinat, electrolitul de referință și elementul de

referință extern (fir de Ag/AgCl), care acționează și ca ecranare și care este legat de soluția test printr-o joncțiune lichidă (diafragma din material ceramic). Schema de principiu a electrodului combinat este prezentată în figura 1.2 ⁽³²⁾:

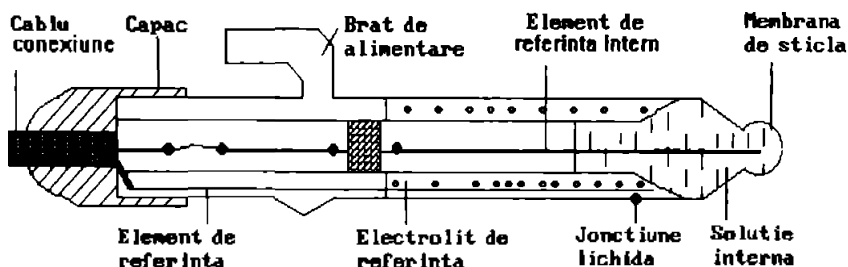


Fig.1.2 - Electrodul de sticlă tip combinat

Electrozii se realizează cu punct nul la diverse valori ale pH-ului (uzual pH = 7). Rezistența electrică a electrozilor este cuprinsă între 100-300 (max 500) MOhmi.

După forma membranei de sticlă se realizează electrozi cu membrana sferică , calotă sferică și plată având ca element de referință Ag/AgCl, electrolit de referință KCl saturat și saturat cu AgCl . Diametrul corpului de sticlă al electrodului este în mod uzual de 12 mm .

Principalele caracteristici funcționale ale traductoarelor de pH , importante în utilizarea practică a acestora , sunt următoarele :

-raportul mV/PH, denumit și factor Nernst, a cărui valoare este : $2,303 \cdot R \cdot T / F$, semnifică variația de potențial a electrodului (mV) la o variație a pH-ului cu o unitate .

Dependența de temperatură a acestuia este dată în tabelul 1.1 :

T (° C)	2,303·R·T/F (mV)	T (° C)	2,303·R·T/F (mV)	T (° C)	2,303·R·T/F (mV)
0	54,197	25	59,157	60	66,102
5	55,189	30	60,141	70	68,086
10	56,184	35	61,138	80	70,070
15	57,173	40	62,133	90	72,054
20	58,165	50	64,118	100	74,038

Tabelul 1.1 - Dependența de temperatură a raportului mV / pH

Pentru electrozi , valoarea raportului , la temperatura de lucru , trebuie să fie cuprinsă între 94...100% din valoarea teoretică .

-potențialul de asimetrie , reprezintă diferența de potențial măsurată la celula electrochimică simetrică (constituită din electrodul indicator de sticlă și electrodul extern de referință identic cu electrodul intern de referință al electrodului de sticlă) , măsurată în soluția tampon cu pH-ul egal cu al soluției interne a electrodului .

-punctul de potențial zero (punctul nul) al electrodului care reprezintă valoarea de pH a soluției test pentru care potențialul celulei electrochimice care include electrozii de măsurare și de referință, se anulează (celule electrochimice simetrice).

Valoarea practică a punctului nul al electrodului trebuie să fie apropiată de pH-ul soluției interne. În timp punctul nul al electrodului se deplasează de obicei spre valori mai ridicate de pH datorită creșterii pH-ului soluției interne a electrodului ca urmare a procesului de hidroliză a sticlei. De fapt, potențialul de asimetrie al electrodului primește în acest caz valori pozitive și din ce în ce mai mari. În concluzie, pentru a asigura o bună calitate a măsurărilor de pH, se impune urmărirea în timp a potențialului de asimetrie al electrodului și implicit a punctului nul al acestuia, respectiv o adaptare corectă a electrodului la aparatul de măsură.

-rezistența internă a electrodului este strâns corelată cu viteza de răspuns a electrodului (viteza de răspuns scade odată cu creșterea rezistenței interne a electrodului)

-eroarea acidă reprezintă eroarea care însoțește măsurarea pH-ului în mediu puternic acid (cu $\text{pH} < 1$) când pH-ul determinat este mai mare decât cel adevărat.

-eroarea alcalină reprezintă eroarea care însoțește măsurarea pH-ului în soluții puternic alcaline (cu $\text{pH} > 10$) când pH-ul determinat este mai mic decât cel adevărat

-domeniul de răspuns liniar (intervalul de măsurare) al electrodului reprezintă intervalul de pH cuprins între cele două valori de pH : cea sub care se instalează eroarea acidă și respectiv cea peste care se instalează eroarea alcalină .

-timpul de răspuns este timpul necesar obținerii unui semnal egal cu 95% din valoarea staționară. În soluții mai diluate și la trecere electrodului dintr-o soluție concentrată într-o soluție mai diluată , timpul de răspuns este mai mare .

Cu toate că electrodul de hidrogen a fost utilizat până în prezent într-un domeniu de presiuni cuprins între 0,01 bar și 1000 bar și temperaturi de până la 250 ° C , într-o gamă de pH , care depășește limitele domeniului normal cuprins între 0 și 14 și anume în soluții conținând până la 4 mol/l hidroxizi alcalini sau 17,5 mol/l acid sulfuric , răspândirea cea mai mare o are electrodul de sticlă .

Potențialul unei celule electrochimice care utilizează ca electrod de măsurare electrodul de sticlă și ține cont de activitatea a_{H₂O} este :

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{H_2O} \quad (1.37)$$

în care ε^0 depinde de electrodul de referință și de natura soluției interne a electrodului de sticlă . Pentru soluții diluate , activitatea apei este practic egală cu unitatea și ultimul termen al expresiei (1.37) se anulează .

Gama de pH a electrozilor de sticlă uzuali este puțin redusă , fiind cuprinsă aproximativ între 1 și 11 pH. Sticla specială din care este confecționată membrana electrozilor are o serie de calități cum ar fi rezistența electrică convenabilă, durabilitate în timp , sensibilitate la variația pH-ului și are în general o compoziție care corespunde la : SiO₂-72,2% ; CaO-6,4% ; Na₂O-21,4% .

Constituția și structura sticlei din care este confecționată membrana are o importanță majoră . Atomii sau ionii din constituția sticlei sunt legați prin forțe de aceeași natură ca în cristale , oscilând totodată în jurul unei poziții de echilibru . Scheletul rigid al rețelei este format din lanțuri de atomi de siliciu și de oxigen iar cationii metalelor alcaline și alcalino - pământoase ocupă golurile din această rețea , fiind menținuți în poziția de echilibru prin forțe de valență secundare . Cationii cu dimensiuni mari trebuie să se asocieze cu un număr mare de atomi de oxigen pentru a căpăta o stabilitate mare în rețea . Cationii dispun de o anumită libertate în mișcare , mai ales sub influența unui câmp electric, motiv pentru care sub influența moleculelor

de apă pot părăsi rețeaua , trecând în soluție și invers , cationii din soluție trec în rețea .

Ionii de hidrogen hidratați din soluție au o mobilitate foarte mare , pătrund prin membrana de sticlă prin locurile rămase libere prin migrarea cationilor metalici în soluție și transportă cu ei un număr mare de molecule de apă , fenomen ce duce la o " umflare " a suprafeței membranei . Apa pătrunsă în membrana de sticlă favorizează schimbul ionic prin micșorarea barierelor de sticlă dar , totodată micșorează rezistența electrică a sticlei .

Prin înlocuirea ionilor de sodiu și calciu cu ioni de litiu (care au dimensiuni mici , asigurându-și condiția de stabilitate în rețea mai ușor) , bariu și cesiu se fabrică electrozi care permit măsurări exacte și în domeniu alcalin , până la pH 12-13 și chiar mai mult . Comportarea acestor electrozi în soluții bazice este ilustrată în figura 1.3 ⁽¹⁾ :

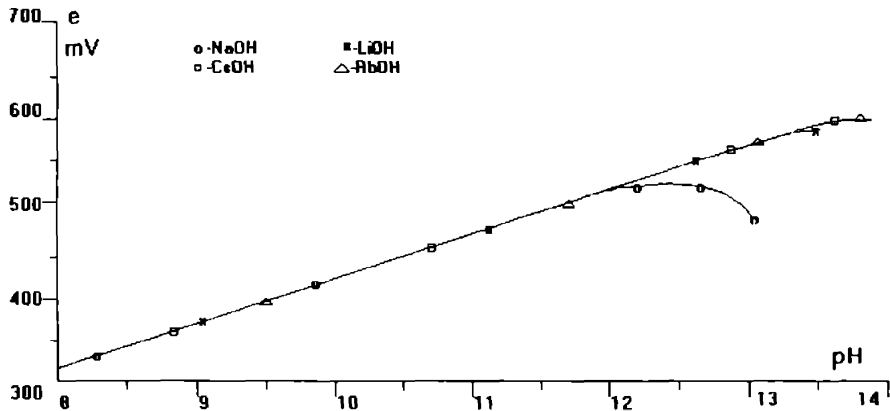


Fig. 1.3 - Comportarea diversilor electrozi de sticlă în soluții bazice

Folosirea electrozilor de sticlă în medii puternic alcaline întârzie atingerea echilibrului instantaneu , pH-ul indicat crescând lent timp de peste 10 min. iar potențialul de asimetrie variază la introducerea acestuia în soluție , motiv pentru care electrozii trebuie păstrați și condiționați într-o soluție tampon cu pH = 10.

Pe măsură ce electrozii sunt folosiți , viteza de răspuns scade (se spune că electrozii au "îmbătrânit") , dar prin aplicarea unei metode de regenerare - introducerea lor timp de 2-3 min. într-o soluție de acid fluorhidric - fluorură de amoniu , aceștia pot fi regenerați . Operația de regenerare nu poate fi făcută de prea multe ori deoarece membrana se subțiază la fiecare operație datorită acidului fluorhidric .

Pentru soluții cu pH-ul de circa 14 , precizia măsurărilor nu este totuși mai bună de +/- 0,05 unități de pH .

Dacă electrodul de sticlă este folosit în medii puternic alcaline , concentrația mică a ionilor de hidrogen și concentrația mare în ioni ai metalului alcalin fac ca în procesul de schimb un rol însemnat să-l aibe ionii metalului alcalin iar electrodul devine sensibil la ambii ioni .

Pentru soluții alcaline de NaOH expresia potențialului de electrod este ⁽¹⁾ :

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+} + K_{H^+ \cdot Na^+} \cdot a_{Na^+}) \quad (1.38)$$

unde $K_{H^+ \cdot Na^+}$ este constanta de echilibru a procesului de schimb ionic (constanta de selectivitate) iar a_{Na^+} reprezintă activitatea ionului de sodiu .

În medii puternic acide, activitatea apei diferă mult de unitate, motiv pentru care este necesară aplicarea unei corecții. Eroarea comisă este ⁽¹⁾:

$$\Delta \varepsilon = \frac{RT}{F} \ln a_{H_2O} \quad (1.39)$$

Valorile măsurate experimental pentru o serie de soluții la care activitatea apei este cunoscută, și reprezentate grafic în figura 1.4, conduc la o dreaptă cu panta de 59 mV la 25°C:

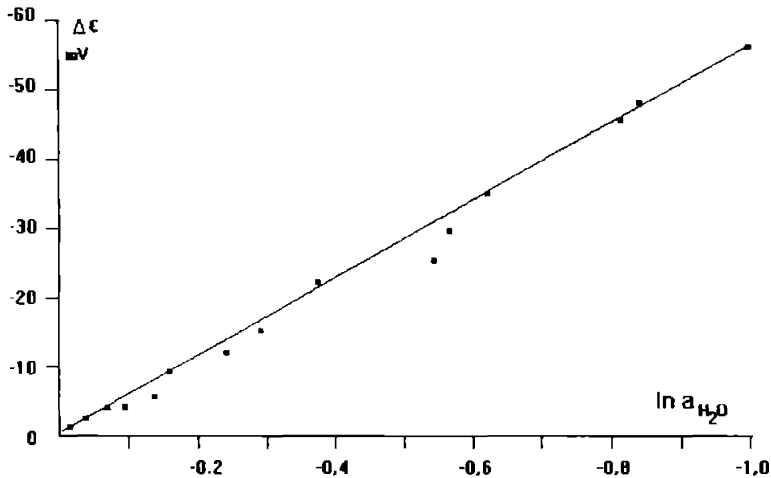


Fig.1.4-Valorile erorilor negative ale electrodului de sticlă în funcție de activitatea apei

Pentru soluții mai acide decât 1 mol / l se poate aplica, în cazul în care se cunoaște activitatea apei sau presiunea osmotică π a soluției, corecția dată de relația ⁽¹⁾:

$$\Delta \varepsilon = -\frac{\pi \cdot V_{H_2O}}{F}; \quad \pi = \frac{RT}{V_{H_2O}} \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{sol}} \quad (1.40)$$

în care: V_{H₂O} - volumul parțial molar al apei în soluție

P_{sol}, P_{H₂O} - presiunea de vapori a soluției respectiv a apei pure.

Rezistența specifică a sticlei nu este constantă, fiind dată de o relație de forma:

$$\frac{1}{\rho} = A e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1.41)$$

în care A și Q sunt două constante caracteristice fiecărei sticle.

Rezistența specifică variază pentru electrozii de sticlă de la valorile uzuale de 100-500 MΩ la temperatura camerei și poate crește până la câteva mii de MΩ la 0 °C. Rezultă deci o modificare a preciziei de măsurare la temperaturi joase și o creștere a sensibilității la creșterea temperaturii.

Electrozii de sticlă obișnuiți se degradează rapid la temperaturi înalte din cauza deteriorării superficiale a membranei de sticlă deoarece prin micșorarea rezistenței electrice a sticlei schimbul ionic și deci solubilizarea sticlei se accentuează iar membrana devine foarte puțin rezistentă. Pentru temperaturi de circa 100 °C și chiar

mai mult (până la 160 °C) au fost fabricați electrozi speciali ca de exemplu electrodul GB fabricat de Electronic Instruments Lts (garantat până la 160 °C) .

Dacă electrodul de sticlă este cel mai reprezentativ electrod de măsurare , electrodul de argint - clorură de argint se numără printre electrozii de referință cei mai răspândiți deoarece este ușor de construit , are o mai bună reproductibilitate și funcționează satisfăcător chiar la o temperatură de 100 °C .

Electrodul de sticlă combinat pentru pH. este electrodul cu cea mai largă circulație , fiind prezent , sub diverse variante constructive , în oferta de pH-metre a majorității firmelor producătoare , cum ar fi Institutul de Chimie Cluj-Napoca . Valorile efective ale principalilor parametri sunt prezentate în tabelul 1.2 ⁽³¹⁾ :

raportul mV / pH	94...100 % din valoarea teoretică
domeniul liniar de răspuns	pH = 0 - 10,5
punct de potențial zero	pH = 7
rezistența internă	80 - 500 MΩ
potențial de asimetrie	max 29 mV
croare de bază	0,1 unități de pH (5,5 mV)
domeniul de temperatură	10 - 80 °C
timp de răspuns 50 %	5 - 6 sec
perioada de bună funcționare garantată în condiții de exploatare corectă conform instrucțiunilor de folosire și întreținere	1000 ore

Tabel 1.2- Caracteristicile electrodului de pH tip combinat produs de I.Ch.Cluj-Napoca

Eliminarea erorilor datorate activității apei și îmbunătățirea timpului de răspuns a fost obținută de firma Hach prin înlocuirea joncțiunii ceramice a electrodului de referință de tip Ag - AgCl cu o joncțiune liberă , electrodul de măsurare fiind un electrod de sticlă . Schema acestui electrod combinat este prezentată în figura 1.5 ⁽³³⁾ :

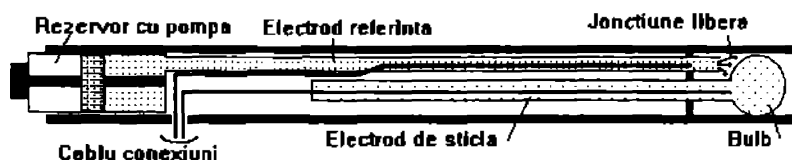


Fig. 1.5 - Electrod combinat tip Hach având referința cu joncțiune liberă

Rezultatele comparative obținute pentru diverse activități ale apei sunt ilustrate în figura 1.6. Punerea în evidență a influenței concentrației ionice asupra celulelor electrochimice , în special asupra electrodului de referință , se poate face prin următorul procedeu de testare : se introduce electrodul în 250 ml. apă distilată deionizată . După stabilizare , se notează valoarea pH-ului . Se adaugă 50 mg. de KCl solidă de puritate foarte mare care schimbă proba dintr-o soluție slabă ca și concentrație ionică într-una moderată . Stabilizarea pH-ului măsurat la același nivel indică funcționarea corectă .

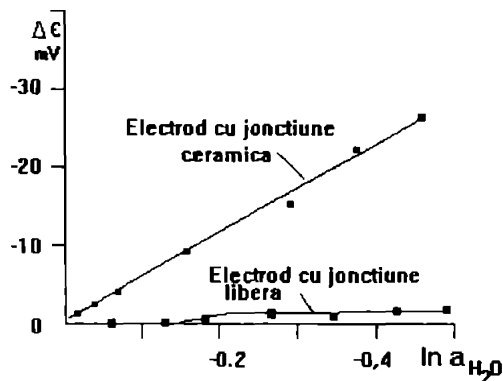


Fig.1.6 - Performanțe comparative ale electrozilor cu jonctiune ceramică - jonctiune liberă în funcție de activitatea apei

Dacă jonctiunea permite o difuzie fluentă a electroliticului , potențialul se va schimba foarte puțin în momentul în care se adaugă KCl (mai puțin de 0,08 pH = 5 mV.)

În figura 1.7 s-a trasat caracteristica de răspuns obținută prin procedeul de testare prezentat , pentru un electrod de sticlă combinat , cu jonctiune ceramică poroasă , și un electrod tip Hach⁽³³⁾ :

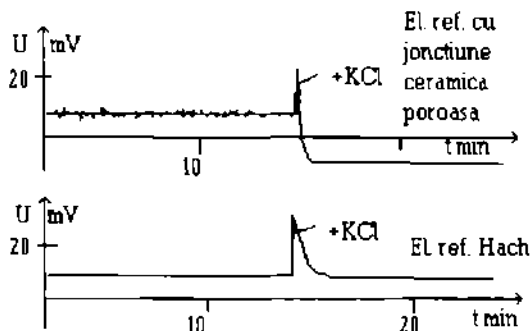


Fig.1.7 - Influența concentrației ionice asupra potențialului de referință

Caracteristica prezentată recomandă folosirea electrodului tip Hach , care este proiectat ca să producă un potențial stabil la nivelul jonctiunii , mai ales la soluțiile care au o concentrație ionică slabă .

Punerea în evidență a funcționării corecte a electrodului de referință se poate face prin următorul procedeu de testare, propus de firma Hach , care pornește de la o soluție de referință A (Hach Buffer Powder Pillow) având pH = 6,86 la 25 °C și o diluție a acesteia, cu apă deionizată , de 10 / 1 - soluția B . După operația de calibrare a aparatului , cu ajutorul soluției A și a unei soluții tampon cu pH = 4,01 , se clătește electrodul în apă deionizată și se măsoară pH - ul soluției B . Dacă jonctiunea de referință funcționează în mod corect și potențialele la nivelul jonctiunii sunt constante , sistemul de măsurare trebuie să indice pH = 7,06 +/- 0,01.

La electrozii ceramici vechi , se constată în mod frecvent erori de +/- 0,5 pH.

Cercetările efectuate în ultimul timp , în domeniul măsurării pH-ului , s-au materializat prin apariția , pe piața mondială , a unor multitudini de oferte , a unei game largi și completă de sisteme novatoare . Necesitatea măsurării și reglării pH-ului , în tot mai multe domenii , au fost principalii factori care au dus la apariția unor colective de cercetare puternice , în general din cadrul unor concerne industriale cu tradiție , a căror rezultate sunt deosebite . Ultimele realizări în domeniul electrozilor vizează noi tehnologii semiconductoare. Astfel , firma " Sentron " înlocuiește electrodul de sticlă cu un electrod de măsurare ISFET , prezentat în figura 1.8 , bazat pe un microcip semiconductor de dimensiuni reduse (aproximativ $2 / 1 / 0,5$ mm) . Suprafața acestuia este sensibilă la ionii de hidrogen , obținându-se la ieșire o variație de curent . Împreună cu un electrod de referință de dimensiuni mici și un element termosensibil , noul sistem ISFET de măsurare a pH-ului alcătuiesc un traductor pH-temperatură a cărui diametru este de numai 10 mm .

Printre cele mai deosebite realizări se numără și electrodul din gama 7 MA 8500 și anume 8BX produs de firma " Siemens " , prezentat în figura 1.8 ⁽³⁴⁾ .

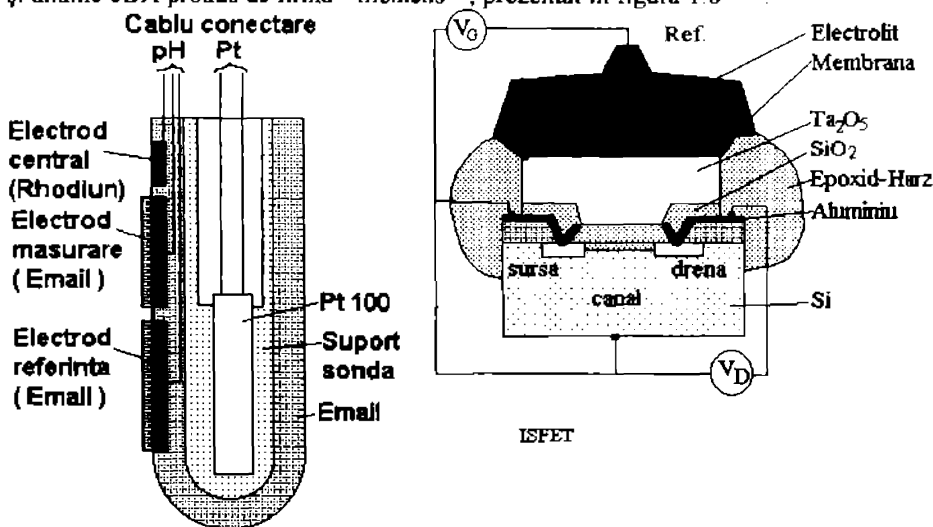


Fig. 1.8 - Electrod combinat pH-Pt pe suport email de tip 7 MA 8500 - 8BX și electrodul de măsurarea ISFET a firmei Sentron

Proiectat la dimensiuni geometrice apropiate cu a unui electrod de sticlă tip combinat de măsurare a pH-ului , electrodul include în construcția sa și traductorul de temperatură (Pt - 100) , remarcându-se prin performanțe deosebite ale presiunii maxime și temperaturii de lucru : 16 bar și 140 °C . , cu toate că pH-ul măsurat este cuprins doar în gama : 3 - 12 pH . Realizarea sa pe un suport ceramic (email) înlătură principalul dezavantaj al electrozilor de sticlă : rezistența mecanică .

Facilitățile de implementare a electrozilor , în domeniul aplicațiilor industriale au cunoscut un progres important ^{(35),(36),(37)} . Sistemele elaborate permit accesul la electrod fără a influența procesul tehnologic precum și efectuarea operației de calibrare în mod automat în ce privește introducerea electrodului în soluții tampon . Un astfel de sistem fabricat de firma Exner - Clean Star tip PA 933 este prezentat în figura 1.9 ⁽¹⁹⁾ :

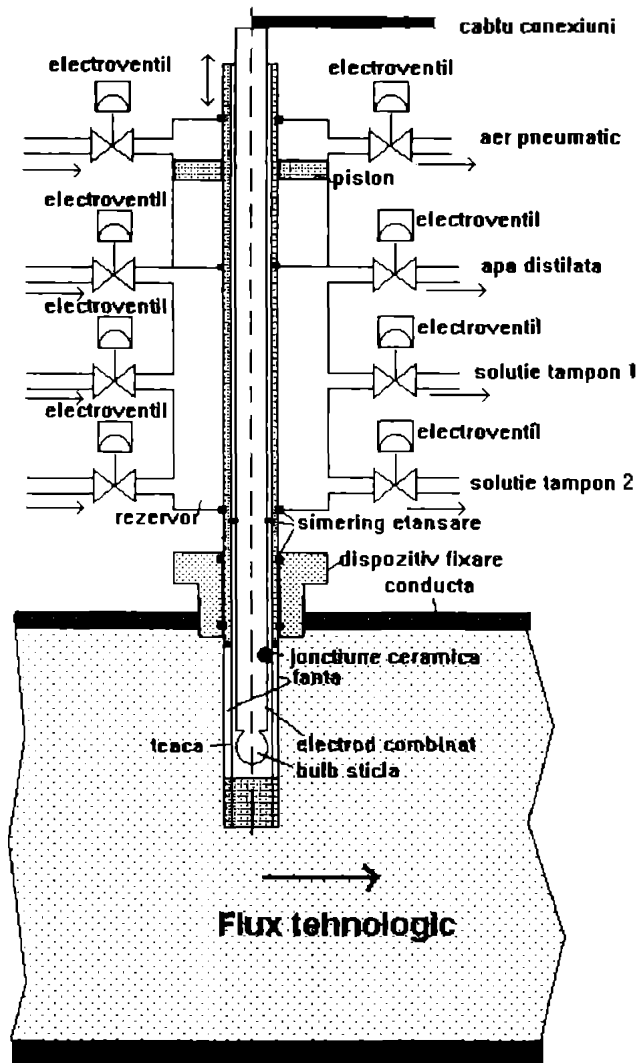


Fig.1.9 - Sistemul Exner Clean Star tip PA 933

Electrodul este fixat într-o teacă care face parte dintr-un sistem tip piston . Aceasta se poate deplasa în sus (jos) prin comanda corespunzătoare a aerului pneumatic prin intermediul celor două electroventile . În rezervorul special construit se poate introduce apă distilată pentru spălarea electrodului sau soluțiile tampon de etalonare . Sistemul este prevăzut cu un dispozitiv de fixare (sau șurub) în conducta fluxului tehnologic și cu simeringurile de etanșare corespunzătoare . Dimensiunile de gabarit sunt reduse : 290 x 120 x 120 mm , sistemul având ca accesorii un sistem de control electric și pneumatic .

1.2 Locul și rolul pH - metrelor în industrie și tehnicile de laborator

În diferite procese chimice din industrie sau în tehnicile de laborator apare necesitatea măsurării concentrației ionilor de hidrogen în soluții. Proprietățile și comportarea proceselor fizico-chimice, biochimice sau chimice au ca important indice de control concentrația ionilor de hidrogen.

Domeniul principal în care pH-ul poate fi considerat ca un parametru important îl constituie chimia deoarece este suficient ca una din speciile chimice angajate direct într-un proces să fie un acid sau o bază slabă sau ca mediul în care are loc procesul să fie un mediu apos pentru ca acest proces să fie influențat de pH-ul soluției.

Deosebit de util, mai ales în interpretarea influenței pH-ului îl constituie pentru orice chimist diagrama potențial - pH (diagrama Pourbaix). Trasarea diagramei unui element oarecare, în soluție apoasă, este precedată de stabilirea tuturor reacțiilor chimice și electrochimice posibile în sistemul considerat. Cu ajutorul potențialelor chimice standard ale tuturor speciilor angajate în echilibrul considerat se calculează constanta echilibrului chimic (K) cât și potențialul standard al unei reacții electrochimice (ϵ°) cu ajutorul cărora se pot scrie condițiile de echilibru și deduce ecuațiile curbelor care delimitează pe diagrama potențial - pH zonele de predominanță ale formelor acide sau bazice pe de o parte (de-a lungul abscisei) și ale formelor oxidante și reductoare pe de altă parte (de-a lungul ordonatei).

Deoarece apa este solventul cel mai răspândit în care se desfășoară reacțiile diferitelor sisteme, în figura 1.10 se prezintă diagrama potențial - pH a apei la presiunea de 1 bar și temperatura de 25 °C⁽¹⁾.

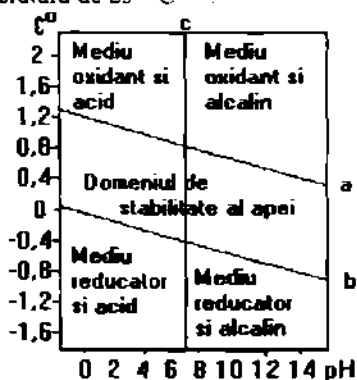
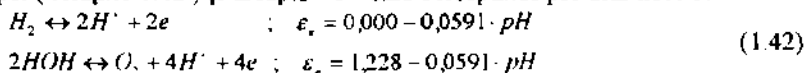


Fig. 1.10 - Diagrama potențial - pH a apei la 1 bar și 25 °C.

Diagrama cuprinde dreptele "a" și "b" care corespund reacției de reducere respectiv oxidare a apei (relațiile 1.42) și dreapta "c" care corespunde pH-ului neutru:



Considerând toate reacțiile posibile pentru diverse sisteme și trasând diagramele corespunzătoare potențial - pH se pun în evidență condițiile în care reacțiile considerate sunt teoretic posibile sau imposibile din punct de vedere termodinamic.

Cu toate că în realitate multe din echilibrele redox sunt ireversibile , adică se produc cu o supratensiune mare , diagramele potențial - pH sunt utile deoarece însumează într-o formă simplă și sugestivă ansamblul proceselor de oxido-reducere termodinamic posibile indicând totodată influența pe care pH-ul soluției o are asupra acestora .

Din aceste diagrame se pot deduce :

- domeniile de pH în care o specie chimică este stabilă în soluție apoasă
- echilibrul dintre două specii sau domeniul de pH în care o specie predomină în soluție și în ce măsură
- condițiile de pH și potențial în care se formează compuși greu solubili sau volatili .

Diagramele au aplicații multiple în chimia analitică , galvanotehnică , sinteza electrochimică , în probleme de coroziune și protecție împotriva acesteia , etc .

Un exemplu de utilizare a diagramei potențial -pH care permite stabilirea procedelor de protecție a fierului împotriva coroziunii este prezentat în figura 1.11 :

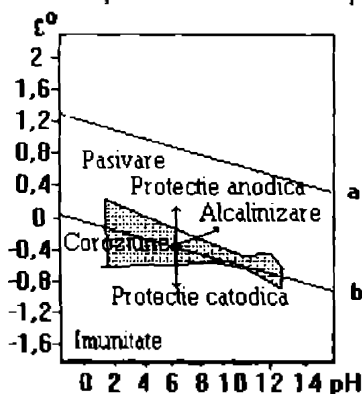


Fig.1.11 - Protecția fierului împotriva coroziunii

Diagramele potențial - pH permit să se deducă cu ușurință condițiile practice de realizare a tuturor proceselor din tehnica electrodepunerilor sau a sintezelor electrochimice ca : electroelaborarea și rafinarea metalelor , galvanoplastie , electrogravimetrie , etc.

De exemplu din diagrama potențial - pH trasată pentru sistemul Ni -HOH , se pot deduce condițiile experimentale care asigură depunerea nichelului metalic din soluții de sulfat de nichel în procesele de nichelare și deducerea domeniului de pH în care :

- se evită depunerea simultană a hidroxidului nichelos care alterează calitatea depunerii
- se evită degajarea hidrogenului care diminuează randamentul
- se extrage nichelul din metale cuproase desulfurate
- eliminarea de depuneri catodice fragile de hidroxid de nichel coloidal
- se acoperă cu nichel diferite metale (de exemplu fier) în absența curentului electric .

Din diagrama potențial - pH trasată pentru diferite metale se pot deduce condițiile de reducere a depozitelor catodice de oxizi până la starea metalică , rezultând uneori aplicații practice utile . De exemplu din diagrama de potențial - pH a

sistemului Cu-HOH se deduc condițiile de reducere a oxidului cupros la cupru metalic ($\text{pH} = 3,5$) având aplicabilitate practică în cazul acoperirilor decorative .

Prin suprapunerea diagramelor potențial -pH pentru două sisteme diferite se pot deduce atât interacțiunile de natură redox între speciile existente în aceste sisteme cât și asemănările și deosebirile în comportarea electrochimică a acestora , putând fi astfel rezolvate numeroase probleme de separare și purificare pe cale electrochimică .

Se pot construi și diagrame care țin cont de transformările chimice și electrochimice pe care le aduce în plus prezența în soluție a unei specii chimice susceptibile de a complexa una sau mai multe din speciile implicate mai ales în problemele de coroziune , protecție împotriva coroziunii , depuneri electrochimice , etc. Se obțin astfel sisteme ternare metal - ligand - apă care corespund celor mai multe situații reale întâlnite în practică .

Pornind de la relația lui Henderson (relația 1.11) se poate determina concentrația unui acid sau a unei baze dizolvate în apă dacă se cunoaște pH-ul soluției și constanta cuplului $\text{p}K_a$. Evaluarea concentrațiilor (notate cu " C ") de acid sau de bază din graficul $\lg C$ - pH având ca parametru $\text{p}K_a$, denumit graficul lui Flood, este aproximativă , valoarea exactă rezultând în urma calculului matematic . Prin trasarea graficului variației concentrației în acid și baza sa conjugată în funcție de pH rezultă anumite domenii în care se poate determina din grafic , cu precizie suficientă , valoarea concentrației .

În figura 1.12 este reprezentată variația concentrației în acid acetic și baza sa conjugată (ionul CH_3COO^-) în funcție de pH, pentru o soluție de acid acetic 0,01 mol/l.

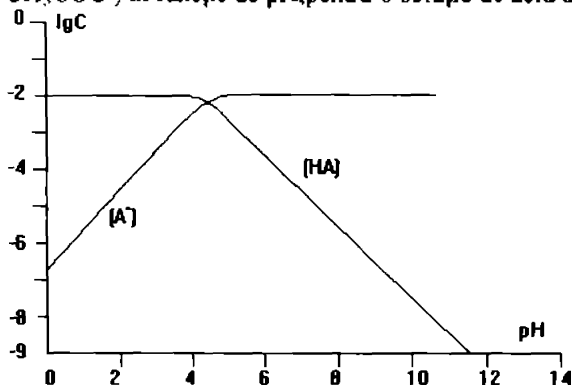


Fig. 1.12-Diagrama logaritmică de concentrație pentru soluția de acid acetic 0,01 mol/l

Intervalul care se poate utiliza diagrama pentru determinarea grafică a concentrației este în cazul acidului numai la valori de $\text{pH} > \text{p}K_a = 4,75$ iar concentrațiile de bază conjugată liberă numai la valori de $\text{pH} < \text{p}K_a$.

Funcția de formare (sau gradul de formare) al unei specii de tip H_nA , notată cu α_n reprezintă raportul dintre concentrația acestei specii la echilibru și concentrația acidului H_nA dizolvat ⁽¹⁾ :

$$\alpha_n = \frac{[\text{H}_n\text{A}]}{[\text{H}_n\text{A}]_0} = \frac{\beta_n [\text{H}_3\text{O}^+]^n}{\sum_0^n \beta_n [\text{H}_3\text{O}^+]^n}; \quad \beta_n = \frac{[\text{H}_n\text{A}]}{[\text{A}][\text{H}_3\text{O}^+]^n} = \frac{1}{K_n} \quad (1.43)$$

Utilizarea funcției de formare sau gradului de formare α_c în alcătuirea diagramelor α_c - pH oferă posibilitatea citirii concentrației, în cazul poliacizilor, fiecărei specii existente pe toată gama normală de pH, domeniului de pH în care aceste specii se formează precum și valoarea pH-ului la care fiecare specie predomină în soluție. Aceste concluzii sunt deosebit de utile în chimia analitică, în chimia soluțiilor în general. Un exemplu îl constituie diagrama α_c - pH a soluțiilor de timolsulfonftalină prezentată în figura 1.13 :

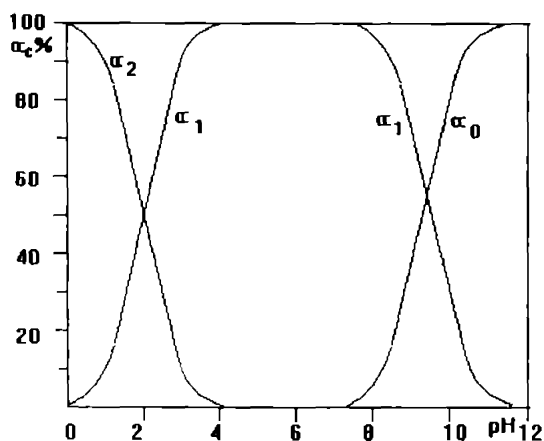


Fig. 1.13 - Diagrama α_c - pH pentru soluția de timolsulfonftalină

Diagrama pune în evidență posibilitatea utilizării timosulfonftalină, în principiu, ca indicator în titrările acid - bază dacă se are în vedere faptul că cele trei specii (H_2A , HA^- și A^{2-}) ale compusului (simbolizat prin H_2A) absorb în spectrul vizibil la lungimi de undă diferite. Există deci un viraj net de la culoarea speciei H_2A la culoarea speciei HA^- cuprins între $pH=0,7$ și $pH=2,7$ corespunzătoare la $\alpha_2=0,9$, $\alpha_1=0,1$ și $\alpha_2=0,1$, $\alpha_1=0,9$ și un al doilea viraj net între culorile speciilor HA^- și A^{2-} cuprins între $pH=8,1$ și $pH=10,1$ corespunzătoare la $\alpha_1=0,9$, $\alpha_0=0,1$ și $\alpha_1=0,1$, $\alpha_0=0,1$.

Formarea de precipitate, dacă ionii care alcătuiesc compusul greu solubil sunt acizi sau baze slabe, este influențată de pH-ul soluției. Considerând un hidroxid $M(OH)_n$, a cărui produs de solubilitate este K_S , solubilitatea sa S este egală cu concentrația ionilor M^{n+} în soluția saturată de hidroxid :

$$S = [M^{n+}] = \frac{K_S [H_3O^+]^n}{K_w^n}; \quad K_S = [M^{n+}] [OH^-]^n \quad (1.44)$$

Din curbele S - pH se poate determina cu ușurință domeniul de pH în care hidroxidul $M(OH)_n$ este greu solubil și poate fi deci obținut prin precipitare, pH-ul de precipitare cantitativă a hidroxizilor cât și pH-ul de redizolvare a acestora.

Curba de solubilitate în funcție de pH pentru hidroxidul de aluminiu $Al(OH)_3$, este prezentată în figura 1.14. Curba AC corespunde solubilității la precipitare iar curba AB solubilității la redizolvarea precipitatului, deosebirea datorându-se schimbării valorii produsului de solubilitate ca urmare a transformărilor survenite în structura precipitatului după formare. În cazul hidroxidului de aluminiu precipitarea

cantitativă (în soluție nu rămân decât maxim 10^{-5} ion.g / l) se atinge la $\text{pH} = 4,8$ iar dizolvarea lui prin trecerea în aluminat (AlO_2^-) la $\text{pH} = 8,6$ respectiv $\text{pH} = 10$ dacă hidroxidul este precipitat și se încearcă redizolvarea .

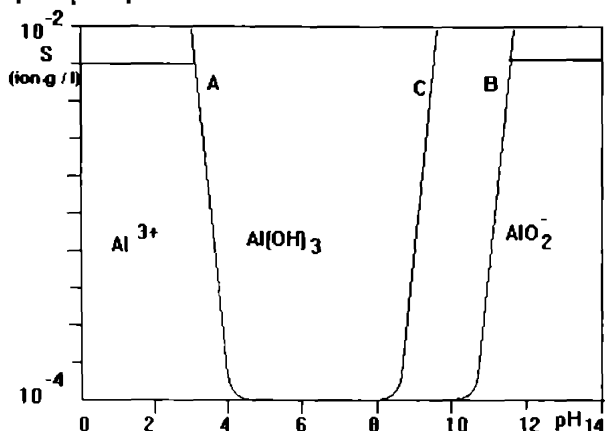


Fig. 1.14 - Curba de solubilitate în funcție de pH pentru hidroxidul de aluminiu

Pentru o sare greu solubilă MA a cărei constantă de echilibru este K_S , la care ionul A are un caracter bazic și va participa în soluție la un echilibru cu transfer de protoni cu constanta de echilibru K_a , solubilitatea sării BA este ⁽¹⁾:

$$S = [B] = [A] + [HA] = K_S^{1/2} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right)^{1/2}; \quad K_S = [M][A]; \quad K_a = \frac{[A][H_3O^+]}{[HA]} \quad (1.45)$$

Solubilitatea unei sări solubile depinde de pH-ul soluției (crește cu cât pH-ul soluției este mai mic) dacă anionul sării greu solubile nu este neutru din punct de vedere al bazicității . În caz contrar (exemplu NO_3^-) micșorarea pH-ului nu are decât o influență foarte mică asupra solubilității datorită numai mării forței ionice a soluției

Curba de solubilitate în funcție de pH pentru azotitul de argint este prezentată în figura 1.15 :

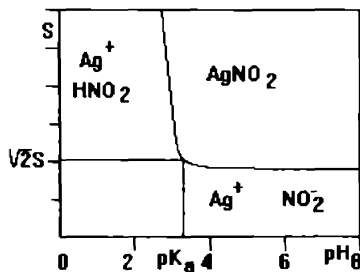


Fig. 1.15 - Curba de solubilitate în funcție de pH pentru azotitul de argint

Se poate observa că solubilitatea variază semnificativ la valori ale pH-ului cuprinse între $\text{p}K_a - 1$ și $\text{p}K_a + 1$.

Cunoașterea valorii pH-ului prezintă importanță majoră și în alte domenii cum ar fi medicina (pH-ul celular , pH-ul sanguin , etc.) , institutele și centrele de protecție a mediului (pH-ul solului , pH-ul apei , etc.)⁽⁵⁾, industria farmaceutică ⁽³⁾, etc.

Indiferent de domeniul aplicației , măsurarea pH-ului prezintă importanță atât din punct de vedere al valorii acestuia dar mai ales din punctul de vedere al posibilității realizării reglării automate a valorii pH-ului la valoarea dorită .

Principalele metode de măsurare a pH-ului sunt următoarele ⁽³⁸⁾ :

a.) metoda colorimetrică are la bază utilizarea substanțelor chimice a căror culoare depinde de pH (indicatori) , pe posibilitatea acestor substanțe de a produce colorații ușor de observat la concentrații foarte mici (astfel încât pH-ul mediului să nu fie influențat de indicatorul utilizat) precum și pe condiția că un indicator la cantități egale produce aceeași intensitate de culoare la soluții care au același pH .

b.) metoda spectrofotometrică se bazează pe modificarea intensităților benzilor de absorbție ale unor soluții ce conțin cantități egale dintr-un indicator bicolor , în funcție de schimbarea pH-ului .

c.) metoda potențiometrică se bazează pe măsurarea tensiunii electromotoare a unei celule electrochimice , ca cea prezentată în figura 1.1 .

Astăzi , primele două metode se utilizează numai în unele măsurări când nu există aparatura potențiometrică necesară .

Tehnicile de măsurare a pH-ului prin metoda potențiometrică trebuie să țină cont de următoarele particularități specifice :

- rezistența internă a generatorului tensiunii electromotoare este foarte mare și variabilă de la un tip de electrod la altul

- tensiunea electromotoare generată este funcție de electrozii utilizați

- tensiunea electromotoare generată variază cu temperatura de lucru .

Pentru a reduce la minimum erorile datorate acestor particularități specifice, aparatele electronice de măsurat pH-ul trebuie să îndeplinească următoarele condiții :

- indicația nu trebuie să depindă de rezistența internă a lanțului de măsurare

- curentul electric care trece prin lanțul de măsurare trebuie să fie cu atât mai mic, cu cât rezistența internă a electrozilor este mai mare , în caz contrar se va măsura o tensiune sensibil diferită de tensiunea electromotoare reală

- să fie prevăzut cu posibilitatea compensării variației tensiunii electromotoare cu temperatura

- variațiile tensiunilor de alimentare (+/-15%) sau schimbarea în timp a parametrilor electrozilor nu trebuie să afecteze etalonarea aparatului.

Există două tipuri principale de aparate de măsurat pH-ul ⁽³⁸⁾ :

- aparate cu compensare

- aparate cu măsurare directă

La aparatele de măsurat cu compensare în circuitul electrozilor se introduce o sursă de tensiune reglabilă (manual sau automat) de precizie ridicată și de polaritate inversă . Reglarea tensiunii în circuitul de măsurare are loc până când curentul prin acesta devine nul . Compensarea poate fi realizată în condiții mult mai bune în mod automat . Aparatele de măsurat cu compensare automată și amplificare în curent alternativ au schema bloc ca cea prezentată în figura 1.16. Tensiunea continuă care se aplică la intrarea dispozitivului convertor este transformată cu ajutorul acestuia într-o tensiune alternativă. Aceasta este amplificată de amplificatorul de curent alternativ și apoi redresată , obținându-se la ieșire o tensiune continuă (e_3). Tensiunea e_3 determină trecerea unui curent prin circuitul de ieșire alcătuit din rezistențele R_1 , R_2 și instrumentul de măsură . Pe rezistența R_2 se obține tensiunea de reacție negativă e_1 , care poate fi modificată prin schimbarea raportului R_1/R_2 .

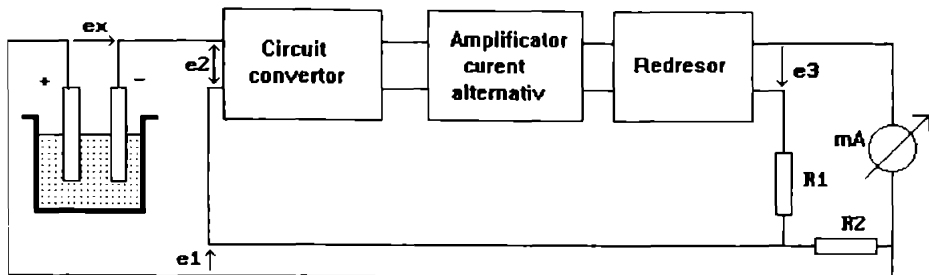


Fig.1.16 - Aparat de măsurat pH-ul cu compensare automată și amplificare în c.a.

La intrarea convertorului se aplică diferența dintre tensiunile e_x și e_1 . Dacă amplificarea de curent continuu e_3/e_2 este suficient de mare, compensarea tensiunii electromotoare a lanțului de măsurat se face practic complet. De exemplu, dacă tensiunea ce trebuie să fie măsurată este de 50 mV, iar amplificarea în curent continuu e_3/e_2 este 1000, atunci pentru obținerea unei tensiuni de compensare $e_1 = 50$ mV, este necesară o diferență de tensiune la intrare de : $e_x - e_1 = 0,05$ mV . Chiar în condițiile în care amplificarea scade, datorită schimbării diverșilor parametrii sau a tensiunilor de alimentare de exemplu cu 50%, atunci diferența de tensiune necesară la intrare va fi 0,1 mV , adică o eroare de compensare de 2%. Se poate considera deci, că un aparat de acest tip realizează compensarea completă a tensiunii măsurate. Acest tip de aparat nu este afectat, în ceea ce privește stabilitatea reglajului de zero sau sensibilitatea, de variațiile tensiunilor de alimentare, de variațiile de temperatură etc. Tensiunea de eroare poate să apară numai dacă convertorul de tensiune este de proastă calitate sau funcționează defectuos.

Pe acest principiu se pot realiza aparate de măsurat foarte precise, exactitatea măsurărilor fiind determinată de calitatea convertorului de tensiune și de precizia instrumentului de măsurat (care poate fi etalonat direct în unități de pH). Există mai multe posibilități de realizare a convertorului de tensiune , dintre acestea impunându-se două variante : vibratorul cu contacte și condensatorul vibrant . La vibratorul cu contacte tensiunea lanțului de măsurare se aplică în opoziție cu tensiunea de reacție între contactele acestuia care oscilează cu o anumită frecvență . La condensatorul vibrant armăturile sunt conectate la tensiunea e_2 (figura 1.16) iar una din armături oscilează cu o anumită frecvență (400 - 600 Hz.) . Deoarece amplificarea este de curent alternativ , curentul de intrare nu afectează precizia măsurării dacă se alege un condensator de intrare cu rezistența de izolație foarte mare . Amplificarea de tensiune a montajului, când $R_2 \gg R_1$, este practic egală cu unitatea , în schimb amplificarea de putere este importantă. Acest lucru nu este supăraător în măsurările de pH, deoarece tensiunile furnizate de electrozi sunt suficient de mari. Corecția de temperatură se poate realiza automat, prin introducerea în circuitul de reacție a unei termorezistențe care se află imersată în soluția al cărui pH se măsoară.

Aparatele cu măsurare directă pot fi considerate ca voltmetre electronice cu impedanță de intrare foarte mare . Acestea au schema bloc asemănătoare celei prezentate în figura 1.17 :

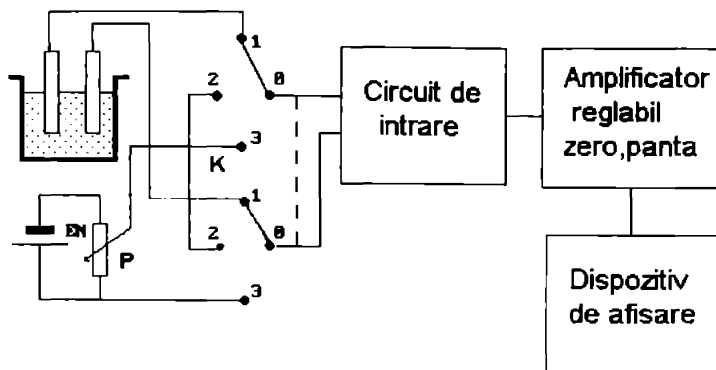


Fig. 1.17 - Aparat cu măsurarea directă a pH-ului

Circuitul de intrare asigură impedența minimă necesară lanțului de măsurare astfel încât tensiunea electromotoare a electrozilor să nu fie influențată. Prin intermediul comutatorului K poate fi selectat regimul de lucru și anume:

-reglarea punctului de zero (poziția 2)

-reglarea amplificării (poziția 3) când la intrarea circuitului se aplică tensiunea furnizată de sursa de precizie ridicată E_N reglată la valoarea dorită cu ajutorul potențiometrului P

- măsurarea potențialului electrozilor (a pH-ului).

Dispozitivul de afișare poate fi :

-un dispozitiv analogic (instrument de măsură) gradat direct în unități de pH

-un dispozitiv numeric alcătuit dintr-un circuit de conversie analog-numerică și un dispozitiv de afișare (cristale lichide , diode electroluminiscente , etc.).

Un exemplu îl constituie PH-metrul digital tip PH-100, fabricat la noi în țară. Acesta este un aparat electronic de laborator și are schema bloc prezentată în figura 1.18 ⁽²⁰⁾ :

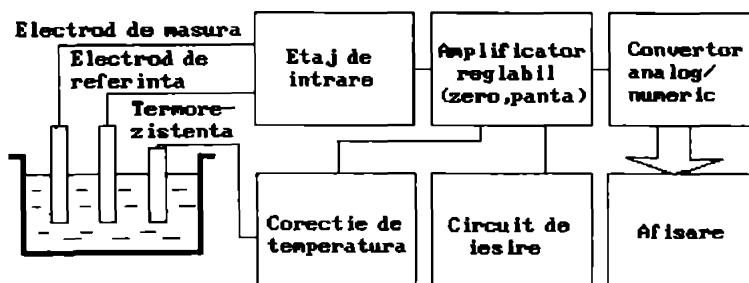


Fig. 1.18 - Schema bloc a aparatului PH-100

Pentru simplificare, considerăm că măsurarea pH-ului are loc în regim staționar. Tensiunea furnizată de electrozii de pH este aplicată etajului de intrare cu rezistență de intrare foarte mare (valoarea tipică 10^{12} ohmi). Următorul etaj realizează amplificarea necesară obținerii sensibilității dorite, etalonarea precum și reglajul

(manual sau automat) de compensare a variației pH-ului cu temperatura . Totodată este prevăzut un circuit care furnizează la cupla de ieșire un semnal proporțional cu pH-ul (curent 2-10 mA). Semnalul prelucrat de amplificatorul reglabil constituie mărirea de intrare a convertorului analog - numeric a căruia ieșire , prin intermediul unui dispozitiv de afișare prezintă direct rezultatul măsurării .

La proiectarea și realizarea aparatelor de măsurare a pH-ului se are în vedere introducerea posibilității afișării directe a valorii tensiunii de intrare , ca o necesitate a verificării stării electrozilor sau pentru citirea directă a valorii tensiunii furnizate (în cazul în care se utilizează) de alt tip de electrozi pentru care nu s-a efectuat calibrarea aparatului (panta) .

Câteva din caracteristicile pH-metrului PH-100 sunt următoarele :

1. Domeniu de măsurare : mV -1400 mV / 1400 mV.
: pH 0 -14.00
2. Clasa de precizie : 0,1% din domeniul de măsurare
3. Afișarea automată a polarității tensiunii măsurate
4. Afișarea pH-ului cu două zecimale , cu precizia minimă de +/- 1 digit
5. Compensarea manuală a variației pH-ului cu temperatura în domeniul 0 - 100 °C. cu o precizie a compensării de +/- 1 °C.
6. Compensarea automată a variației pH-ului cu temperatura în același domeniul cu o termorezistență Pt 100. și cu aceeași precizie .
7. Aparatul poate lucra cu electrozi de pH care au punctul de zero cuprins între 2 - 7,34 pH.
8. Compensarea potențialului de asimetrie al electrozilor în domeniul: -160 mV / + 160 mV.
9. Panta electrozilor de pH folosiți trebuie să fie cuprinsă între : 56-60 mV / pH la 20°C.
10. Rezistența de intrare: valoarea tipică : 10^{12} ohmi
11. Tensiune de alimentare: 220 V ; +10 / -15 % , 50Hz cu un consum mai mic de 30 Wați.

În prezent , datorită avantajelor pe care le prezintă , aparatele cu măsurarea directă a pH-ului și afișare digitală a rezultatului s-au impus pe plan mondial . În plus , foarte multe oferte sunt realizate cu microcontroler . Acestea sunt simplu de utilizat datorită prezenței pe panoul frontal a unei tastaturi și a unui dispozitiv de afișare .

Schema bloc a unui astfel de sistem , SIPAN 3P , a firmei Siemens , este prezentată în figura 1.20 iar panoul frontal în figura 1.19⁽³⁴⁾ :

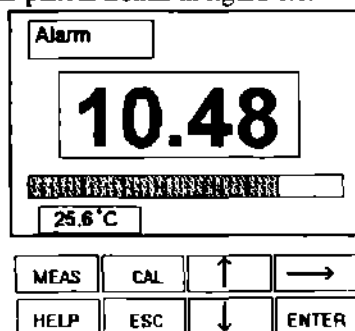


Fig. 1.19 - Panou frontal sistem SIPAN-3P

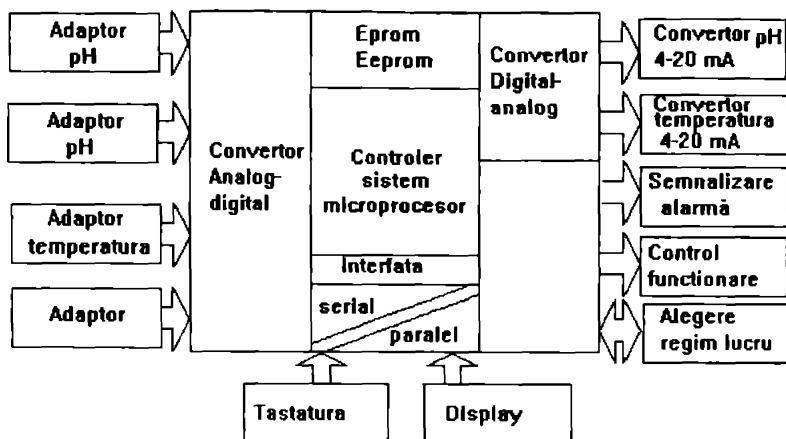


Fig. 1.20 - Schema bloc a sistemului SIPAN-3P

Aparatul de măsurare este alcătuit din :

- patru circuite de intrare din care :
 - două circuite de intrare de înaltă impedanță pentru măsurarea pH - ului cu electrozi de sticlă
 - un circuit de intrare pentru măsurarea temperaturii cu Pt - 100
 - un circuit de intrare adaptor a cărui parametrii sunt proiectați la cerere
- un convertor analog digital cu patru intrări dintre care cu una se afișează direct temperatura și una se poate selecta pentru afișare , și o ieșire
- un controler de sistem care conține un microprocesor și circuitele aferente funcționării acestuia
- o memorie statică - EPROM în care se încarcă programul corespunzător
- o memorie dinamică - EEPROM pentru memorarea valorilor de calibrare
- o interfață de intrare serială pentru comunicația cu tastatura
- o interfață de intrare paralelă pentru comunicația cu dispozitivul de afișare
- un convertor digital - analog cu două ieșiri standardizate (curent 4 - 20 mA.)
- un circuit de semnalizare în caz de avarie prin cuplarea unor relee de alarmare
- un circuit de control funcționare și un circuit de alegere regim de lucru prin care se asigură comunicația cu alte sisteme de calcul .

Operația de calibrare a pH - ului se efectuează prin memorarea valorilor punctelor de calibrare cu ajutorul cărora se calculează automat caracteristica statică , compensarea cu temperatura (care se și afișează în mod continuu) efectuându-se în mod automat datorită prezenței circuitului de măsurare a temperaturii .

Dimensiunile de gabarit reduse : 100 x 100 x 290 mm precum și consumurile de energie foarte scăzute, recomandă noile aparate mai ales în cadrul sistemelor automate.

Gama foarte variată și numărul mare de oferte puse la dispoziție de numeroase firme producătoare este indicatorul suficient de elocvent al dezvoltării pe care a luat-o măsurarea pH-ului în toate domeniile în care cunoașterea acestuia este necesară.

În cadrul proceselor chimice , în majoritatea cazurilor , măsurarea pH-ului are ca scop reglarea acestuia ^{(7),(8),(39),(40),(41)} . În general , în practică , reglarea pH-ului în cadrul proceselor de amestecare are loc :

- pentru a asigura desfășurarea corectă a unor reacții fundamentale

- pentru că trebuie asigurat un anumit pH într-un debit continuu de fluid .

Modificarea pH-ului se face prin adăugarea unui agent de neutralizare care produce această schimbare pe baza unei reacții chimice . Curba de variație a pH-ului (curba de titrare) a unui litru dintr-o anumită substanță în funcție de debitul agentului de neutralizare poate avea alura curbei din figura 1.21 :

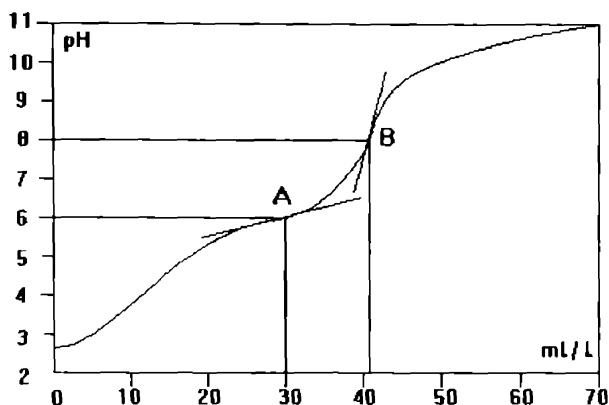


Fig.1.21 - Exemplu de curbă de titrare pentru pH.

Din examinarea curbei de titrare se poate deduce în ce măsură reglarea pH-ului într-un proces este simplă sau dificilă . Dacă în punctul corespunzător valorii prescrise pentru pH curba are o înclinare mare în jurul punctului de reglare(punctul B) atunci procesul este puternic influențat de perturbațiile de debit ale celor doi agenți pe când dacă în punctul corespunzător valorii prescrise pentru pH curba are o înclinare mică în jurul punctului de reglare (punctul A) , reglarea pH-ului este mai simplă .

Schema unui sistem de reglare a pH-ului în flux continuu este prezentată în figura 1.22 ⁽⁷⁾ :

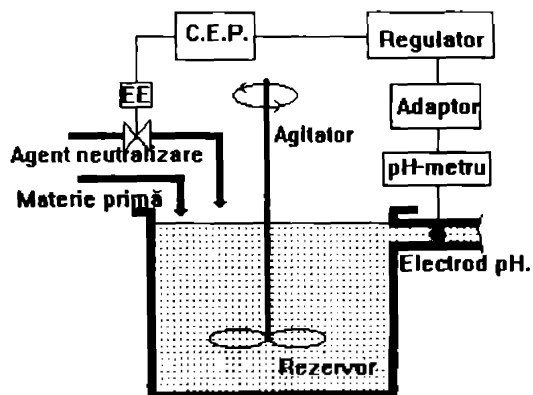


Fig.1.22 - Sistem de reglare a pH-ului în flux continuu

Sistemul de reglare automată din figura 1.22 cuprinde un electrod de pH (element sensibil) de tip combinat sau o celulă electrochimică alcătuită dintr-un electrod de referință și un electrod de măsurare, conectate la un pH-metru care are rolul unui traductor de bază al cărui semnal de ieșire (în general o tensiune) este adaptată ca tip și valoare prin intermediul unui adaptor la cerințele impuse de funcționarea regulatorului (în general un curent în domeniul 4-20 mA.). Regulatorul are inclus în structura sa și elementul de prescriere a valorii mărimii de referință (valoarea pH-ului dorit). Acționarea elementului de execuție (notat cu EE) se face cu o suprapresiune (0,2 - 1 bar) furnizată de un convertor electropneumatic (notat cu C.E.P.) care este comandat de către regulator.

Procesul chimic, care are loc într-un rezervor (care poate fi un reactor cu amestecare, un bazin de epurare, etc.) cu curgere liberă (ca în figură) sau forțată, constă de exemplu în neutralizarea materiei prime (în general un acid sau bază slabă) cu ajutorul agentului de neutralizare (o bază sau un acid tare). În cazul unor aplicații specifice se poate acționa și asupra debitului materiei prime (care se poate chiar anula) obținându-se sisteme discontinue, la care evacuarea se face în momentul atingerii pH-ului dorit. În general debitul materiei prime este însă continuu și fluctuant, motiv pentru care uneori este necesară reglarea agentului de neutralizare într-o gamă foarte largă, ceea ce impune utilizarea a două sau mai multe elemente de execuție comandate de tot atâtea bucle de reglare. Un astfel de exemplu îl constituie reglarea pH-ului la un bazin de epurare a apelor reziduale, prezentat în figura 1.23:

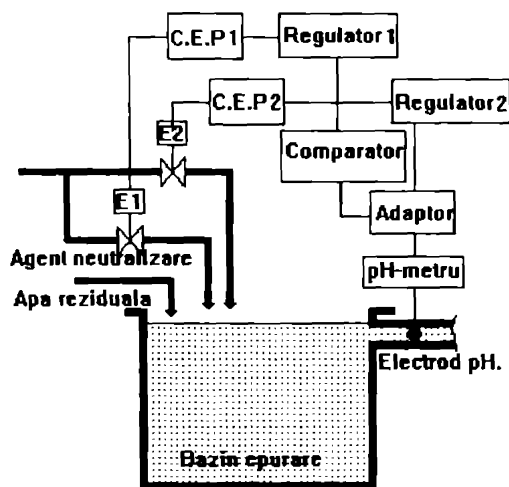


Fig. 1.23 - Sistem de reglare a pH-ului la un bazin de epurare

Alegerea unor soluții tehnice specifice este motivată de necesitatea reglării rapide și precise a pH-ului în cazul unor procese continue și puternic neliniare.

Cele două sisteme de reglare au ca elemente comune electrodul de pH, pH-metrul și adaptorul de ieșire al acestuia. Elementul de execuție E1 este amplasat pe o conductă a cărui debit este de 10 - 20 ori mai mare decât debitul prin conductă pe care se află amplasat elementul de execuție E2. Fluctuațiile mari ale debitului și a pH-ului apei reziduale nu pot fi compensate prin utilizarea unei singure bucle de reglare.

Atunci când este sesizată o modificare mare a pH-ului , care are valori în afara intervalului redus (6 - 8 pH) , intră în funcțiune bucla de reglare I care are ca elemente distincte , comparatorul , regulatorul I.C.E.P. I și E I. Rolul acesteia este de a aduce valoarea pH-ului bazinului de epurare la o valoare apropiată de cea necesară (pH = 7) , moment în care acțiunea sa încetează . Cea de-a doua buclă de reglare funcționează doar în intervalul de pH = 6 - 8 . Debitul agentului de neutralizare este mult redus , acțiunea de reglare încetând la atingerea valorii dorite a pH - ului .

Complexitatea proceselor care necesită reglarea pH-ului face imposibilă utilizarea unei scheme consacrate de automatizare , pe de o parte și stabilirea unui regim optim de funcționare a reguletoarelor convenționale , pe de altă parte . Cazurile în care acestea se pot utiliza sunt destul de puține și necesită utilizarea unor elemente de execuție cu caracteristici specifice (liniare sau neliniare) combinate cu realizarea unei reglări selective . În cazul prezentat în figura 1.23 acțiunea de reglare a primului regulator este PI cu un element de execuție E1 având o caracteristică liniară iar acțiunea de reglare a celui de-al doilea regulator este P cu un element de execuție E2 cu o caracteristică logaritmică .

În unele cazuri se poate utiliza și reglarea după perturbație considerând că factorii perturbatori esențiali sunt de exemplu debitul și pH-ul materiei prime .

În cadrul unor aplicații , utilizarea reguletoarelor neliniare , la care amplificarea variază proporțional cu abaterea , conduc la îmbunătățirea calității reglării .

Având în vedere problemele complexe ridicate de reglarea pH-ului , cele mai bune rezultate se obțin prin utilizarea calculatoarelor de proces . O astfel de aplicație este prezentată în figura 1.24 :

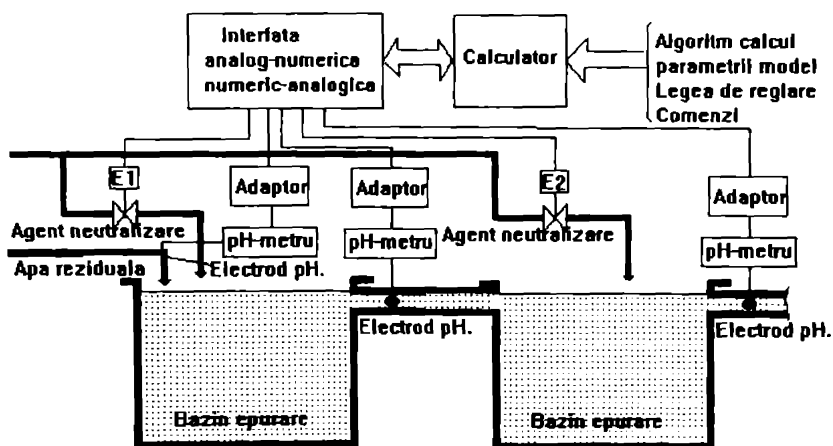


Fig.1.24-Sistem de reglare a pH-ului apelor reziduale utilizând calculatorul de proces

Prin determinarea pH-ului în trei puncte diferite se poate estima curba de titrare iar prin utilizarea a două puncte de introducere a agentului de neutralizare respectiv a două bazine de epurare se obțin rezultate net superioare mai ales și datorită îmbunătățirii considerabile a dinamicii reglării . Rezultate superioare se obțin prin utilizarea tehnicii de calcul avansate și a metodelor de reglare după model cu folosirea adecvată a metodelor neliniare de determinare a modelului matematic.

1.3 Concluzii

Determinarea pH-ului poate fi realizată prin mai multe procedee , dintre care s-a impus procedeul de măsurare a tensiunii de ieşire a unei celule electrochimice .

Electrozii care compun celula electrochimică se realizează într-o gamă variată , specifică fiecărui producător , în funcţie de domeniul de liniaritate , temperatura şi presiunea de lucru , concentraţia mediului a cărui pH se determină , forma şi dimensiunile geometrice , fiabilitate , durata medie de utilizare şi preţul de cost . Tensiunea de ieşire a acesteia poate atinge valori de ordinul sutelor de milivolţi .

În general caracteristica statică a electrozilor , influenţată de mai mulţi factori , este liniară într-un domeniu specificat , dependent de construcţia lui .

Adoptarea definiţiei pur operaţionale a pH-ului în vederea măsurării acestuia limitează precizia determinărilor la o valoare minimă de $\pm 0,02$ pH şi impune efectuarea corecţiei cu temperatura a valorii reale a pH-ului faţă de cea determinată cu ajutorul unei celule electrochimice .

Obţinerea unor precizii maxime (de minim $\pm 0,02$ pH) presupune , din punct de vedere chimic , respectarea riguroasă a următoarelor cerinţe specifice :

- definirea cât mai exactă a limitelor de variaţie a temperaturii şi presiunii procesului în care are loc operaţia de măsurare a pH-ului
- aproximarea concentraţiei componentilor procesului în vederea alegerii corespunzătoare a electrozilor şi a concentraţiei soluţiilor de etalonare
- alegerea electrozilor recomandaţi de a fi utilizaţi
- stabilirea tipului de corecţie cu temperatura a valorii pH-ului utilizată , manuală sau automată , urmată de măsurile corespunzătoare
- alegerea soluţiilor tampon în vederea operaţiei de calibrare
- verificarea potenţialului de asimetrie şi reglarea acestuia
- calibrarea aparatului utilizat în vederea măsurării pH-ului (panta şi valoarea de " zero ") prin utilizarea soluţiilor tampon
- efectuarea propriuzisă a operaţiei de măsurare
- corectarea rezultatului obţinut în funcţie de presiunea de lucru , eroarea de liniaritate a electrozilor de măsurare în medii puternic bazice , eroarea de liniaritate a electrozilor de referinţă în funcţie de coeficientul de activitate al apei .

Aceste cerinţe nu sunt uşor de realizat , putându-se aprecia că doar un chimist cu experienţă în domeniul măsurării pH-ului poate elimina sursele de erori în așa fel încât rezultatul obţinut să reflecte , cu precizie maximă valoarea reală a acestuia .

În cadrul proceselor industriale , la măsurarea în flux continuu a pH-ului , se pot utiliza cu succes instalaţii şi echipamente de calibrare automate , care îmbunătăţesc performanţele şi reduc considerabil durata de timp necesară efectuării acestor operaţii fără de care nu se pot obţine precizii ridicate .

Realizarea electrozilor de măsurare a pH-ului constituie un domeniu aparte , care nu constituie obiectul acestui studiu . Soluţiile propuse constau în :

- alegerea , utilizarea şi verificarea corespunzătoare a celulei electrochimice
 - proiectarea şi realizarea unor sisteme de măsurare a pH-ului
 - utilizarea calculatorului şi a interfeţelor analog - numerice la realizarea unor sisteme de măsurare şi reglare a pH-ului
- fiind elaborate şi realizate în scopul îmbunătăţirii performanţelor sistemelor de măsurare a pH-ului .

Capitolul 2

Contribuții la studiul sistemelor analog-numerice în vederea măsurării pH-ului

2.1 Limite de precizie

Orice sistem real de măsurare este supus influenței mărimilor perturbatoare , generatoare de erori . În funcție de cauzele care le generează , acestea se pot clasifica în erori instrumentale , erori de metodă și erori date de operatorul uman .

Analiza erorilor instrumentale , adică a erorilor de măsurare datorate mijloacelor tehnice prin intermediul cărora se obțin informațiile de măsurare poate fi făcută pe baza schemei bloc a unui sistem real de măsurare, prezentată în figura 2.1⁽⁴²⁾ :

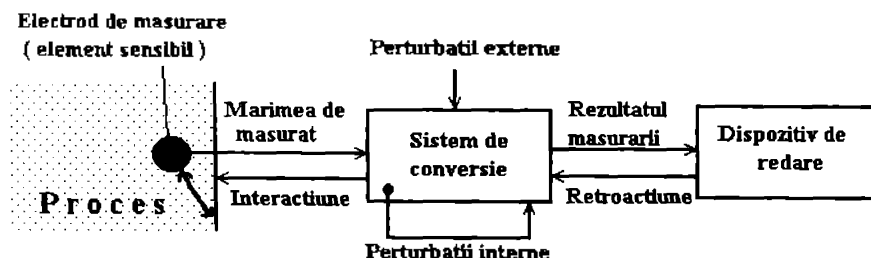


Fig. 2.1 - Schema bloc a sistemului real de măsurare

Orice sistem de măsurare presupune existența a două căi de propagare a informației :

- calea directă constă în transmiterea informației utile de la elementul de măsurare la sistemul de conversie și apoi la dispozitivul de redare. Mărimea măsurată suferă o serie de modificări : conversia pH - tensiune , amplificare , conversia tensiune - frecvență , etc.

- calea inversă care constă în apariția unor fenomene de interacțiune , retroacțiune , perturbații interne și a unor perturbații externe , etc. nedorite .

Perturbațiile împreună cu fenomenele de pe calea inversă au ca efect diminuarea performanțelor sistemului de măsurare într-o mai mică sau mai mare măsură .

Elementul sensibil este influențat într-o anumită măsură de procesul a cărui pH se măsoară și la rândul său poate influența acest proces . Eroarea de interacțiune depinde atât de tipul electrodului utilizat cât și de caracteristicile fizico-chimice ale procesului în care se efectuează măsurarea .

Influența elementului sensibil asupra procesului poate fi considerată , în majoritatea cazurilor , ca neglijabilă pe când caracteristicile fizico-chimice ale procesului pot fi surse de erori datorită :

- dependenței raportului mV / pH de temperatură , prezentată în tabelul 1.1

- comportării neliniare a anumitor electrozi de sticlă în soluții bazice , prezentată în figura 1.3

- activității apei prin creșterea eroarii negative a electrodului de sticlă , prezentată în figura 1.4 respectiv eliminarea acestei dependențe la electrozii cu joncțiune liberă , prezentată în figura 1.6

- modificării potențialului de referință datorită creșterii concentrației ionice , respectiv eliminarea acestei dependențe la electrozii cu joncțiune liberă prezentată în figura 1.7 .

Și legătura sistem de conversie - electrod poate duce la apariția erorilor în cazul în care nu este asigurată impedanța minimă de intrare a sistemului de conversie . Deoarece impedanța de ieșire a electrodului de măsurare este o caracteristică a acestuia și depinde în general de temperatură (scade prin creșterea temperaturii) , este necesar să se respecte indicațiile firmelor producătoare referitoare la tipul de electrozi care pot fi utilizați cu un anumit sistem de măsurare pentru a elimina posibilitatea apariției erorii de interacțiune sistem de conversie - electrod de măsurare .

Micșorarea erorii de interacțiune poate fi făcută doar prin alegerea corespunzătoare a electrodului de pH , bazată pe analiza fizico - chimică a procesului , respectiv caracteristicile constructive furnizate de firma producătoare . Totodată este necesară introducerea unui circuit de corecție cu temperatura a raportului mV / pH .

Deoarece mărimea de măsurat este o tensiune , o atenție sporită trebuie acordată posibilității apariției erorilor statice în vederea eliminării acestora . Având în vedere faptul că , la ora actuală , cei mai răspândiți electrozi de pH sunt cei de sticlă , majoritatea sistemele de conversie sunt prevăzute cu amplificatoare de intrare de impedanță foarte mare . Operația de calibrare a acestora are ca scop eliminarea erorilor statice datorate deplasării punctului de potențial zero (care corespunde valorii $pH = 7$) și modificării coeficientului de transfer a sistemului de măsurare (panta caracteristicii statice) . Calibrarea acestora este specifică fiecărui sistem , fiind prezentată de firma producătoare în manualul de utilizare . Respectarea cu strictețe a următoarelor indicații de calibrare reduce la minim posibilitatea apariției erorilor statice :

- la punerea în funcție a sistemului și la depanarea acestuia care necesită micșorarea dependenței de temperatură a elementelor semiconductoare utilizate , echilibrarea amplificatoarelor diferențiale , compensarea tensiunilor de offset ale amplificatoarelor operaționale , reglarea tensiunilor de referință , reglarea coeficienților de amplificare la valoarea impusă de calcul , etc.

- înainte de începerea operației de măsurare a pH-ului care impune respectarea indicațiilor de utilizare la reglarea punctului de zero , diferenței de asimetrie a electrozilor utilizați , reglarea pantei caracteristicii statice și , în unele cazuri (în absența circuitului de compensare automată a caracteristicii cu temperatura) stabilirea temperaturii procesului și reglarea potențiometrului corespunzător la această valoare .

În general , utilizarea potențiometrelor impune verificări și reglări periodice datorită fiabilității acestora (depuneri de praf , modificarea forței de apăsare a cursorului , etc.) . Tendința actuală este de eliminare pe cât posibil a punctelor de reglaj și folosirea unor tehnici corespunzătoare de compensare a erorilor statice .

Perturbațiile interne au diferite cauze : decuplarea parțială a surselor de alimentare , utilizarea unui circuit de masă comun pentru circuitele analogice și cele numerice , utilizarea unor trasee de legătură necranate în care se pot induce tensiuni parazite , micșorarea rezistenței de intrare a amplificatoarelor datorită rezistenței specifice a cablajului utilizat , etc.

Reducerea influenței perturbațiilor interne și eliminarea ponderii acestora este realizată prin proiectarea și realizarea corespunzătoare a sistemului de măsurare .

Datorită avantajelor pe care le prezintă sistemele de măsurare actuale utilizează ca dispozitiv de redare circuite electroluminiscente comandate numeric care au o precizie ridicată și a căror retroacțiune este minimă (nesemnificativă) .

Aparatele de măsurat numerice s-au impus datorită avantajelor pe care le prezintă:

- eliminarea greșelii de citire analogică datorată condițiilor specifice de iluminare, contrast, etc., precizia de citire a cifrelor în cazul măsurărilor numerice depinzând de dimensiunea acestora și de contrast

- micșorarea erorii de citire în regim dinamic

- în transmiterea semnalelor numerice se evită apariția unor erori suplimentare

- datele numerice pot fi ușor prelucrate (nu mai necesită o conversie) cu ajutorul calculatoarelor

- scăderea prețului de fabricație al aparatelor digitale (comparabil cu al aparatelor analogice) datorită dezvoltării microelectronicii.

Rezultatul măsurării este un număr care poate fi scris simplificat sub forma ⁽⁴³⁾ :

$$N_b = a_n a_{(n-1)} \dots a_1 a_0 a_{(-1)} \dots a_{(-m)} \quad (2.1)$$

În funcție de baza de scriere se utilizează b simboluri distincte:

$$N_b = \sum_{-m}^n (a_i \cdot b^i); \quad n \geq i \geq -m \quad (2.2)$$

Uzual , în aparatura analogică se întâlnesc următoarele baze de scriere , care utilizează simbolurile :

- zecimală : 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9

- hexazecimală : 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 A B C D E F

- binară : 0 1

Reprezentarea binară a numerelor se poate face utilizând diverse coduri:

- codul binar direct

- codul binar complementar

- codul binar cu semn

- codul binar deplasat , etc.

Domeniul intervalului de variație a mărimii de ieșire este împărțit într-un număr determinant de trepte ("cuante") de amplitudine egală.

Rezoluția unui convertor caracterizează numărul de stări distincte care pot fi deosebite la ieșirea convertorului numeric-analogic (CNA) sau la intrarea convertorului analog-numeric (CAN) . În cazul CAN rezoluția determină numărul de nivele de cuantificare ale mărimii analogice de intrare. Dacă domeniul maxim de variație a mărimii de intrare (diapazonul de intrare) are valoarea maximă V_{max} , o rezoluție de "n" biți este echivalentă cu o variație a tensiunii de intrare egală cu raportul $V_{max}/2^n$. Spre exemplu la un CAN cu o rezoluție de 12 biți , care are deci $2^{12} = 4096$ trepte de cuantificare și un diapazon de 5V., valoarea rezoluției este :

$$\Delta U / 2^n = 5 / 4096 = 4,9 \text{ mV (treapta de cuantificare)} \quad (2.3)$$

Uzual rezoluția se exprimă în cifre zecimale (digiți) .

Rezoluția constituie un parametru de proiectare și nu o performanță specifică.

În mod normal rezoluția se consideră a fi limitată numai de numărul de biți care a fost prevăzut la proiectare.

Practic ea este însă limitată de zgomotul din diverse circuite analogice sau numerice sau deriva componentelor. Datorită acestora este posibilă omiterea unora din treptele de cuantificare de la intrarea CAN sau anumitor nivele analogice la ieșirea CNA.

Principial există o incertitudine (eroare) de cuantificare, egală cu $\pm 1/2$ BSM_{in}, care depinde de rezoluția sistemului. Un CAN ideal cu o rezoluție finită poate prezenta o eroare de cuantificare egală cu $\pm 1/2$ BSM_{in}.

Eroarea de deplasare a caracteristicii de transfer ("offset") se definește ca codul (numărul) obținut la ieșirea unui CAN atunci când la intrare avem un semnal cu amplitudinea egală cu zero. Eroarea de "offset" este produsă de tensiunile sau curenții de offset ai amplificatorilor din convertor și poate fi compensată manual de un reglaj de offset extern sau automat prin utilizarea unor circuite de memorare-compensare.

Un convertor are o comportare monotonă când caracteristica sa de transfer nu-și schimbă panta : mărimea de ieșire a convertorului crește sau rămâne constantă pentru o variație crescătoare a mărimii de intrare. Comportarea monotonă este greu de realizat pe întregul domeniu de temperatură în care lucrează convertorul.

Timpul de conversie este definit ca intervalul de timp necesar convertorului să execute o conversie . La CAN acest timp depinde de tehnica de conversie folosită .

Pentru convertoarele cu ciclul programat timpul de conversie reprezintă intervalul între începerea conversiei și generarea la ieșire a codului corespunzător, la convertoarele următoare reprezintă intervalul de timp între o majorare a mărimii de intrare și momentul stabilirii numărătorului în starea corespunzătoare acestei valori iar la convertoarele de tip paralel este determinat practic de stabilirea comparatorilor în stările corespunzătoare valorii mărimii de ieșire (au timpul de conversie minim).

Timpul de stabilire este egal cu intervalul de timp măsurat între momentul schimbării codului numeric (în cazul unui CNA) sau momentul aplicării semnalului analogic (în cazul unui CAN) și momentul în care mărimea de ieșire s-a stabilit la valoarea finală în limitele erorii specificate.

Zgomotul propriu componentelor și circuitelor electronice apare și la circuitele de conversie . În cazul CNA el se traduce prin instabilitatea nivelului mărimii analogice de ieșire prin suprapunerea peste nivelul fix a unei mărimi care poate avea o variație aleatoare sau deterministă caracterizată de o valoare vîrf-vîrf și valoare eficace (de 6 ori mai mică decât cea vîrf-vîrf). În cazul CAN apare și zgomotul extern datorat surselor de alimentare sau de semnal.

Există diverse modalități de atenuare a efectelor zgomotului : condensatori de decuplare a surselor , separarea " masei " analogice de cea numerică , etc.

Există în prezent o gamă largă de metode de conversie analog numerică care au permis realizarea unor circuite extrem de diferite , performante , cu domenii de aplicabilitate care acoperă ca viteză un diapazon de frecvență între 0-100 Mhz iar ca rezoluție 0-32 biți.

Metodele de conversie care utilizează componentele discrete sunt abandonate în favoarea circuitelor integrate specializate cu densitate medie și mare (MSI și LSI).

Clasificarea acestora se poate efectua pe baza caracteristicilor care sugerează prin ele însele anumite proprietăți specifice cum ar fi :

- a) modul de operare asupra mărimii de intrare :
- metode de conversie directe
- metode de conversie indirecte.

În prima categorie intră circuitele care generează mărimea de ieșire operând direct asupra mărimii de intrare cum sunt circuitele cu comparații discrete ale tensiunii într-un timp cât mai scurt .

Cea de-a doua categorie cuprinde metodele care folosesc o transformare prealabilă a mărimii de intrare (curent sau tensiune) într-o altă mărime intermediară (frecvență , interval de timp) care apoi este convertită în vederea obținerii mărimii de ieșire . Din această categorie fac parte circuitele de tip integrator .Un circuit de conversie care integrează semnalul de intrare pe o anumită perioadă poate principal elimina o parte din zgomotele suprapuse și anume pe cele care au perioada submultiplu al timpului de integrare, deci este supus mai puțin influenței zgomotului suprapus peste mărimea de intrare.

b) tipul de ciclu utilizat :

- metode de conversie cu ciclu programat
- metode de conversie cu ciclu neprogramat .

În prima categorie codul numeric este generat după o secvență fixă de operațiuni , secvență care este executată întodeauna în aceleași condiții , număr și durată a operațiilor elementare .

c) tipul de buclă utilizat :

- metode de conversie în buclă deschisă
- metode de conversie în buclă închisă .

Pentru un CAN fără reacție informația are o singură direcție și anume de la intrare spre ieșire , determinarea fiecărui bit fiind independentă de valoarea celorlalți biți ca la CAN de tip paralel , la care toți biții sunt generați în același timp .

La convertoarele cu reacție de cele mai multe ori în bucla de reacție se află un CNA a cărui ieșire este conectată la intrarea CAN . Aceasta înseamnă că atribuirea numărului de la ieșirea CAN mărimii analogice de intrare nu depinde numai de amplitudinea semnalului de la intrare ci și de valoarea biților deja cunoscuți . Biții care formează numărul de ieșire sunt generați secvențial . Numărul de ieșire poate fi generat " bit după bit " , ciclul de conversie fiind împărțit într-un anumit număr de subintervale de timp în care se stabilesc un număr definit de biți . Dacă pe fiecare astfel de subinterval se stabilește un bit , convertorul este de tip serie (secvențial) iar dacă se stabilesc doi sau mai mulți biți convertorul este de tip paralel-serie .

La estimarea performanțelor unui CAN trebuie făcută o prezentare detaliată a tuturor erorilor posibil să apară , datorate unor factori ca temperatura , timp , componente , etc .

Inițial pe baza cerințelor impuse convertorului de specificul aplicație se determină limitele permise ale erorii totale . Fiecare dintre erorile parțiale trebuie să fie mai mică decât eroarea totală permisă . Dacă numărul total al surselor de erori este relativ mare probabilitatea ca toate erorile să evolueze în aceeași direcție este foarte mică . În acest caz însumarea pătratică a acestora este o soluție rezonabilă . În cazul în care sursele majore de erori evoluează în aceeași direcție se reclamă o adunare directă a contribuției lor.

În cazul unui CAN de 12 biți cu un număr minim de surse de erori suma erorilor arată astfel :

- eroarea de liniaritate : $\pm (1/2 \text{ BSMin})$
- eroarea de cuantificare : $\pm (1/2 \text{ BSMin})$
- zgomot : $\pm (0,1 \text{ BSMin})$

- coeficientul de temperatură al câștigului : 20 ppm / °C
- coeficientul de temperatură al tensiunii de offset : 10 ppm / °C
- sensibilitatea la variația tensiunii de alimentare : 0,002 %

Considerând un interval de 30 °C și variația tensiunii de intrare totală (V max – 1 V.) cu o variație de 1% a tensiunii de alimentare adunând contribuția erorilor se obține :

$$Er_{\max} = \pm \left[(1/2 + 1/2 + 0,1) \cdot 1/2^{12} + (20 + 10) \cdot 30 \cdot 10^{-4} + 0,002 \cdot 0,1 \right] \cdot I'_{\max} \quad (2.4)$$

$$Er_{\max} = \pm 0,01\%$$

Se remarcă că modificările survenite în urma variației temperaturii mediului ambiant au contribuția majoră la apariția erorilor .

Apariția perturbațiilor externe este specifică mediului în care sistemul de măsurare este utilizat . Cu toate că perturbațiile externe acționează asupra întregului sistem de măsurare , influența acestora asupra procesului poate fi înglobată în interacțiunea electrod de măsurare - proces iar dispozitivele de redare numerice sunt mai puțin afectate de apariția erorilor , urmând a analiza doar modul în care aceste perturbații acționează asupra sistemului de conversie .Factorii principali care pot duce la apariția unor erori sunt temperatura mediului ambiant și tensiunile induse datorită existenței câmpurilor electromagnetice perturbante .

La măsurarea tensiunilor mici pot apărea erori importante ^{(44),(45)} , determinate de apariția în circuitul de măsurare a unor tensiuni parazite , produse de câmpuri electromagnetice exterioare , tensiuni termoelectrice , puncte neechipotenziale de legare la pământ , etc . Tensiunile parazite pot fi continue , afectând direct rezultatul măsurării , sau alternative , a căror influență indirectă , depinde de tipul metodei de măsurare utilizată . Tensiunile perturbatoare continue deranjează numai dacă se modifică în domeniul timp , în caz contrar putând fi eliminate de exemplu printr-un reglaj de nul a aparatului . Ele se produc mai ales datorită modificării temperaturii mediului ambiant iar ordinul lor de mărime este de microvolți . Perturbațiile de mod comun apar datorită utilizării cablurilor de măsurare , care fac ca punctul de nul a celor două aparate (sursa a cărui semnal se măsoară și aparatul de măsurat -voltmetru) să difere datorită efectelor perturbatoare . În cazul intrărilor diferențiale , ca în figura 2.2 , bornele de măsurare devin borne flotante , ducând la apariția unei tensiuni perturbatoare de mod comun , uneori chiar datorită sursei (care are și ea borne flotante) .

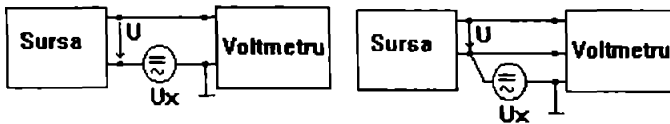


Fig. 2.2 - Tensiuni perturbatoare într-un circuit de măsurare

Evaluarea tensiunii de mod comun se face pe baza schemei echivalente , prezentată în figura 2.3 .

Ținând cont de faptul că voltmetrul este sensibil numai la diferența tensiunilor produse la bornele sale de tensiunea de mod comun U_C și că rezistența firelor este neglijabilă față de impedanța de intrare , rezultă că tensiunea perturbatoare de mod comun ΔU este :

$$\Delta U = \left(\frac{Z_1}{r_1 + Z_1} - \frac{Z_2}{r_2 + Z_2} \right) I_C \cong \left(\frac{r_2}{Z_2} - \frac{r_1}{Z_1} \right) U_C \quad (2.5)$$

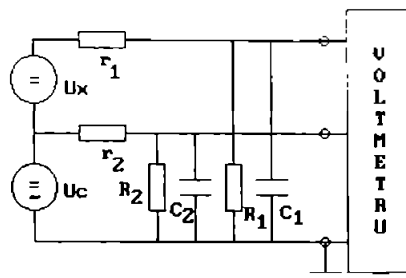


Fig.2.3 - Schema echivalentă a măsurării tensiunii în prezența tensiunii de mod comun

O cale de reducere a acestor erori este de a asigura linii cât mai simetrice și impedanțe de izolație practic egale față de masă , având rezistențe de izolație cât mai mari și capacități față de masă cât mai mici .

O îmbunătățire esențială a rejecției de mod comun , atât în continuu cât și în alternativ se obține prin introducerea " ecranului de gardă " în interiorul aparatului.

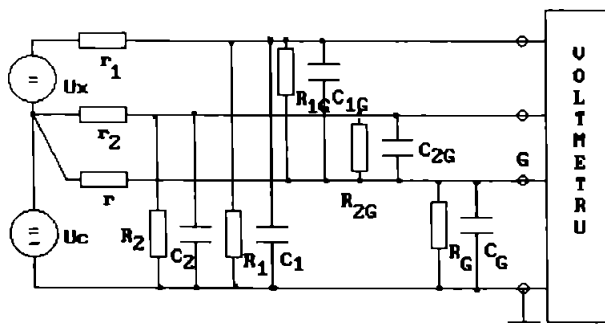


Fig.2.4 - Măsurarea tensiunii cu ajutorul unui voltmetru gardat

În forma sa cea mai simplă , garda este o cutie de metal care îmbracă complet circuitele voltmetrului și este izolată atât de bornele de intrare cât și de masă . Ea interceptează majoritatea liniilor de curent dintre aceste borne și masă . Introducând garda , curenții prin linie , și deci prin r_1 și r_2 produși de U_c se reduc la valori neînsemnate deoarece tensiunea U_c produce curenți prin rezistențele de izolație R_1 , R_2 , R_G și prin capacitățile C_1 , C_2 , C_G de valoare foarte mică datorită creșterii impedanțelor prin acțiunea de ecranare a gării , iar curenții prin R_G , C_G nu trec prin r_1 , r_2 și deci nu produc erori . Singurul efect al curenților prin R_G și C_G este că potențialul gării va diferi puțin de potențialul bornei voltmetrului . Cu alte cuvinte , garda preia curentul provocat de tensiunea perturbatoare U_c , canalizându-l prin conductorul de gardă (G) , care nu participă la măsurarea propriuzisă a tensiunii U_x .

De obicei este necesar ca cablul utilizat să fie bifilar ecranat , al cărui ecran se leagă la borna de gardă .

În practică gromotul poate fi caracterizat complet din punct de vedere statistic dacă se cunoaște expresia funcției densitate de probabilitate (distribuția) de amplitudine .

Distribuția gaussiană este cel mai curent întâlnită având următoarea expresie pentru valoare medie nulă⁽⁴⁴⁾:

$$f(x) = \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) / (\sigma\sqrt{2\pi}) \quad (2.6)$$

În cazul tranzistoarelor cu efect de câmp, deoarece materialul canalului este rezistiv, el va avea un zgomot termic (sursa majoră de zgomot) alături de care mai apar și zgomotul de licărire (zgomot 1/f) și zgomotul de alicie. Zgomotul termic este determinat de mișcarea termică aleatoare a electronilor, nefiind afectat de prezența unui curent continuu deoarece viteza tipică pe care o capătă un electron care se mișcă într-un conductor sub influența câmpului electric este mult mai mică decât viteza sa termică. Zgomotul termic este direct proporțional cu temperatura. El poate fi reprezentat printr-un generator de tensiune conectat în serie sau un generator de curent conectat în paralel cu rezistorul având valoarea medie pătratică:

$$\overline{i^2} = 4kT\Delta f / R \quad (2.7)$$

unde k -constanta lui Boltzman, Δf -banda de frecvență exprimată în Hz.

Densitatea sa spectrală este independentă de frecvență iar distribuția de amplitudine este gaussiană.

Străpungerea barierei de potențial a unei joncțiuni, în prezența curentului electric, de către purtători (electroni în regiunea "n" respectiv goli în regiunea "p") este un eveniment pur aleator. Fluctuațiile curentului prin joncțiune sunt denumite "zgomot de alicie", având valoarea medie pătratică:

$$\overline{i^2} = 2qI\Delta f; \quad q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad (2.8)$$

Densitatea sa spectrală este independentă de frecvență (zgomot alb). Efectul său se poate reprezenta în circuitul echivalent, de semnal mic, printr-un generator de curent în paralel cu joncțiunea și este definit exclusiv de valoarea medie pătratică, având distribuția de amplitudine gaussiană.

Deoarece atât zgomotul termic cât și zgomotul de alicie au un spectru de frecvențe plat și o distribuție gaussiană a amplitudinii, într-un circuit nu pot fi deosebite între ele.

Zgomotul de licărire (zgomot 1/f) se întâlnește în toate dispozitivele active și unele componente pasive (rezistențe cu carbon) fiind determinat în principal de trapele asociate diversilor contaminanți și defectelor cristalului existente în regiunea golită, care captează și eliberează purtătorii într-o modalitate aleatoare. Este asociat cu trecerea unui curent continuu, având energia concentrată la frecvențe joase și valoarea:

$$\overline{i^2} = K_1 \frac{I^a}{f^b} \Delta f; \quad a \in (0,5..2); \quad b \cong 1 \quad (2.9)$$

unde I - curentul direct iar K_1 o constantă a dispozitivului.

Constanta K_1 variază cu ordine de mărime de la un tip de dispozitiv la altul, și chiar în cadrul aceluiași proces de fabricație (datorită imperfecțiunilor cristalului).

Îmbunătățirea limitei de precizie poate fi făcută prin micșorarea influenței tuturor factorilor perturbatori. Cu toate acestea, datorită utilizării celulelor electrochimice, se poate aprecia că valoarea pH-ului măsurat nu poate avea o precizie mai bună de +/- 0,02 unități pH (relația 1.35).

2.2 Performanțele circuitelor analogice utilizate la măsurarea pH-ului

Majoritatea electrozilor pentru măsurarea pH-ului necesită impedențe de intrare foarte mari (de ordinul 10^{12} ohmi). Soluțiile tehnice adoptate pentru realizarea acestui deziderat au în vedere o gamă redusă de posibilități cum sunt: condensatoarele vibrante, tuburile electrometrice și tranzistoarele cu efect de câmp. Dezavantajele pieselor mecanice a condensatoarelor vibrante în mișcare sau a tensiunilor (și deci și a puterilor consumate) relativ mari a tuburilor sunt înlăturate de tranzistoarele cu efect de câmp. Față de tranzistoarele bipolare la care la conducția curentului electric participă cele două feluri de purtători de sarcină (electronii și golurile) la tranzistoarele cu efect de câmp controlul curentului ce trece prin dispozitiv se face cu ajutorul unui câmp electric care modulează conductanța căii de trecere a curentului.

În funcție de modul în care se obține canalul, a cărui conductanță depinde de câmpul electric intern, se deosebesc două tipuri de tranzistoare cu efect de câmp⁽⁴⁶⁾:

- cu grilă jonctiune (J-FET) la care canalul este mărginit de regiunea de sarcină spațială a joncțiunilor J_1 și J_2 (figura 2.5 a)

-cu grilă izolată la care, între cele două zone puternic dopate "n" se depune un strat izolator ca de exemplu bioxidul de siliciu (MOS-FET figura 2.5 b).

Structura generală a acestora este prezentată în figura 2.5:

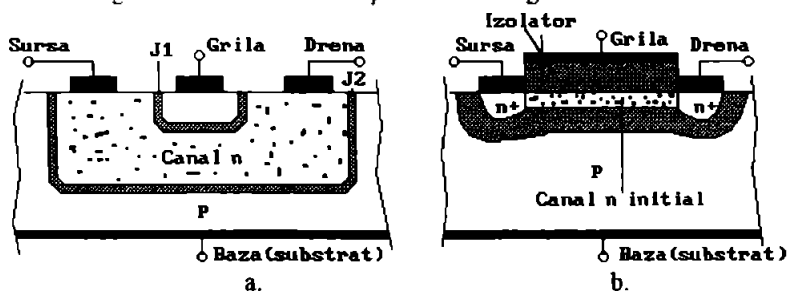


Fig.2.5 - Structura generală a J-FET (a) și MOS-FET (b)

Conexiunile se realizează prin depunerea unui strat metalic (de obicei aluminiu) iar la unele tranzistoare (cu grilă-joncțiune), substratul se leagă la grilă.

În circuitele de joasă frecvență, tranzistorul cu efect de câmp are următoarele avantaje față de tranzistorul bipolar: rezistența de intrare foarte mare, stabilitate termică mai bună, caracteristica de transfer statică pătratică (pentru J-FET și majoritatea aplicațiilor cu MOS-FET), amplificarea de curent mai mare, iar ca dezavantaj, datorită conductanței mutuale mai mici, amplificarea în tensiune, la curenți egali, mai mică. În general, în amplificatoare, tranzistorul MOS-FET este folosit aproape întotdeauna în regimul de saturație al curentului de drenă, unde, caracteristica de transfer statică poate fi exprimată prin relația:

$$I_D = I_{DSS} \left(1 - \frac{U_{GS}}{U_P} \right)^2 \quad (2.10)$$

unde: I_D -curentul de drenă

I_{DSS} -curentul de drenă pentru tensiunea de grilă nulă

U_{GS} -tensiunea grilă-sursă

U_p -tensiunea de grilă de la care nu mai trece curent prin tranzistor (tensiunea de tăiere)

Conductanța sa mutuală variază liniar cu tensiunea de grilă :

$$g_m = \frac{\partial I_D}{\partial U_{GS}} \Big|_{U_{DS=ct}} = g_{m0} \left(1 - \frac{U_{GS}}{U_p} \right); \quad g_{m0} = \frac{2I_{DSS}}{U_p} \quad (2.11)$$

unde : g_{m0} este valoarea conductanței mutuale la $U_{GS} = 0$.

U_{DS} -tensiunea drenă-sursă .

Circuitul echivalent al unui tranzistor cu efect de câmp ca amplificator de semnal mic de joasă frecvență în conexiunea cea mai des utilizată , cu sursă comună este prezentat în figura 2.6 :

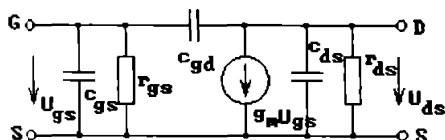


Fig.2.6 - Circuitul echivalent de joasă frecvență a FET

În absența datelor de catalog , parametrii pot fi determinați și analitic bazându-ne pe datele experimentale . Circuitul echivalent complet al unui MOS-FET cu canal inițial de tip n este prezentat în figura 2.7 :

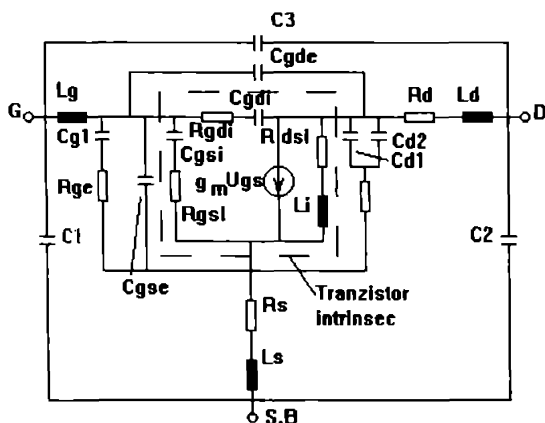


Fig.2.7 - Circuitul echivalent complet MOS-FET

În figura 2.8 se prezintă structura reală a unui MOS - FET pe care sunt ilustrate componentele circuitului echivalent .

În analiza performanțelor de semnal mic , canalul se consideră ca o linie de transmisie RC cu constante distribuite . Pentru tranzistorul intrinsec relațiile obținute depind de pulsațiile caracteristice ω_1 , ω_2 , ω_3 a căror mărime depinde de tensiunile c.c. de sursă , drenă și grilă .

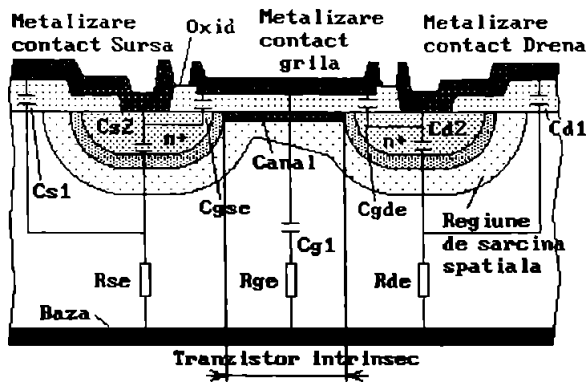


Fig.2.8 - Structura reală a unui MOS-FET

În regiunea de saturație, expresiile obținute sunt ⁽⁴⁶⁾:

$$\frac{1}{\omega_0} = \frac{4}{15} \frac{L^2}{\mu_n U_G - U_p}, \quad \frac{1}{2\omega_1} = \frac{1}{\omega_2} = \frac{2}{3} \frac{L^2}{\mu_n U_G - U_p} \quad (2.12)$$

unde: L - lungimea canalului; μ_n - mobilitatea purtătorilor în canal

Elementele schemei echivalente sunt date de relațiile 2.13, indicele "i" semnificând elementele intrinseci.

$$\frac{1}{\omega_0} = r_{gsi} C_{gsi} = r_{gdi} C_{gdi} = \frac{L_g}{r_{dsi}}, \quad r_{gsi} = \frac{\omega_2}{\omega_0} \frac{1}{g(-U_G)}$$

$$r_{gdi} = \frac{\omega_1}{\omega_0} \frac{1}{g(U_D - U_G)} = r_{dsi} \frac{1}{\omega_0}; \quad g_m = [g(-U_G) - g(U_D - U_G)] \frac{1}{1 + j\omega / \omega_0} \quad (2.13)$$

Elementele extrinseci asociate sunt specifice procesului tehnologic. Capacitățile C_{S1} , C_{D1} , C_{G1} sunt date de metalizările care se extind deasupra oxidului peste substrat fiind înseriate cu rezistențele R_{se} , R_{ge} , R_{de} determinate de rezistența nenulă a substratului, iar C_{S2} , C_{D2} sunt capacitățile corespunzătoare joncțiunilor sursă - substrat și drenă - substrat. Capacitățile C_{gse} și C_{gde} corespund extinderii metalizării grilei peste regiunea sursei și drenă iar rezistențele de contact la sursă și drenă lui R_S , R_D . Elementele parazite sunt capacitățile între electrozi C_1 , C_2 , C_3 iar inductanțele picioarelor sunt materializate prin L_S , L_D , L_G .

Circuitul echivalent al unui tranzistor cu efect de câmp (variantea simplificată), care include sursele de zgomot este prezentat în figura 2.9:

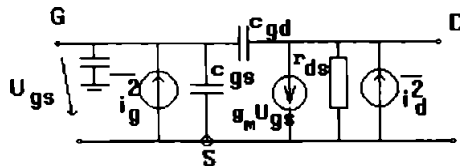


Fig.2.9 - Circuit echivalent FET care include sursele proprii de zgomot

Generatoarele de curent sunt toate independente și au valorile ⁽⁴⁶⁾:

$$\bar{i}_g^2 = 2qI_G \mathcal{N} \quad \bar{i}_d^2 = K_1 \frac{I_{D0}^2}{f^k} \mathcal{N} + 4kT \left(\frac{2}{3} g_m \right) \mathcal{N} \quad (2.14)$$

unde :

I_G -curentul rezidual de grilă

I_D -curentul de drenă în punctul static de funcționare

g_m - transconductanța în punctul static de funcționare

Pentru etajele diferențiale de intrare , care în general funcționează cu baza unui tranzistor la masă , generatorul de tensiune de zgomot echivalent la intrare are valoarea medie pătratică de două ori mai mare . Dacă există un circuit de reacție , generatoarele echivalente de zgomot se pot muta fără modificări în afara buclei de reacție , reacția fiind fără efect asupra performanțelor de zgomot ale amplificatorului .

Tranzistoarele cu efect de câmp cu grilă izolată au cea mai mare rezistență de intrare , iar cele cu canal inițial au avantajul că conduc și pentru tensiune de grilă nulă , motiv pentru care se recomandă utilizarea acestora la măsurarea pH-ului .

Principalele instabilități ale funcționării acestora sunt legate de comportarea la frecvență și modificarea temperaturii mediului ambiant . Deoarece semnalul de intrare este de frecvență joasă (putem considera că este semnal continuu) , nu interesează decât efectul temperaturii . Relațiile deduse experimental conțin o serie de parametri în general necunoscuți utilizatorului , iar pentru caracterizarea evoluției caracteristicilor MOS-FET cu temperatura se obțin formule complicate , care nu pot fi simplificate . Din aceste cauze , se preferă determinarea experimentală , pentru fiecare caz , a influenței temperaturii . Dacă se utilizează tranzistorul în regiunea de saturație , relația aproximativă , verificată experimental , a influenței temperaturii este ⁽⁴⁶⁾ :

$$\frac{\partial U_G}{\partial T} = (2..6) - 2,5(U_G - U_P) \left[\frac{mV}{^{\circ}C} \right] \quad (2.15)$$

Datorită conductanței mutuale mici (cu un ordin de mărime mai mică decât la tranzistoarele bipolare) tensiunile reziduale de intrare U_{i0} și mai ales deriva acestora cu temperatura $d U_{i0} / dT$ (luând valori între : $U_{i0} = 10...2000$ mV , $d U_{i0} / dT = 5...50$ $\mu V / ^{\circ}C$) fac necesară sortarea prealabilă a FET-urilor , mai ales în cazul etajelor diferențiale după următoarele criterii : I_{DSS} , U_P , g_m și cuplarea lor termică foarte strânsă într-un bloc comun de cupru sau aluminiu . Prin selecție îngrijită , cuplare termică bună , sau alte măsuri de compensare cu temperatura , tensiunea reziduală de intrare și deriva acesteia cu temperatura pot fi aduse la valori comparabile cu cele ale tranzistoarelor bipolare .

Caracteristicile statice $I_D - U_{DS}$ ale unui MOS-FET cu canal inițial pentru diverse tensiuni U_{GS} sunt prezentate în figura 2.10 a .

Caracteristicile statice $I_D - U_{GS}$ la aceeași tensiune drenă - sursă , pun în evidență potențialul grilă - sursă U_{GSZ} respectiv curentul de drenă I_{DZ} pentru care coeficientul de temperatură al curentului de drenă este zero , adică avem o derivă termică nulă (punctul Z din figura 2.10 b) .

Deoarece aceste caracteristici sunt specifice fiecărui tip de tranzistor , este necesară trasarea lor pentru sortarea tranzistoarelor amplificatorului de intrare .

Două din structurile de bază cu un FET sunt prezentate în figura 2.11 .

Pentru a nu micșora rezistența de intrare prin utilizarea unor rezistențe de polarizare a grilei , montajele prezentate se caracterizează prin polarizarea automată a acesteia .

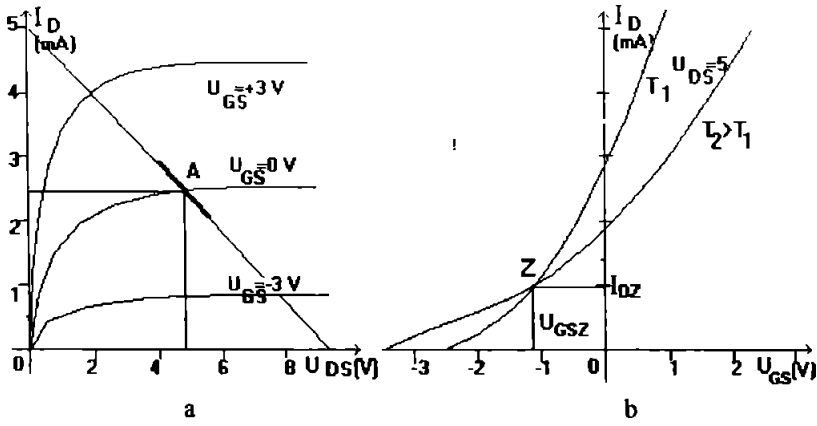


Fig.2.10 - Caracteristicile statice I_D-U_{DS} (parametru U_{GS}) și I_D-U_{GS} (parametru T -temperatura) ale MOS-FET cu canal inițial

Polarizarea automată a grilei se realizează prin prezența rezistenței R_S calculată astfel încât căderea de tensiune pe ea, să fie egală, în cadrul montajelor din figura 2.11, cu tensiunea grilă - sursă dată de alegerea punctului static de funcționare ⁽⁴⁷⁾.

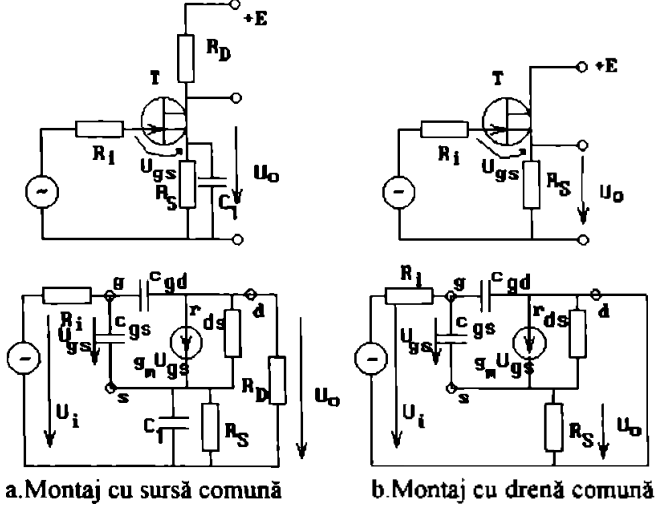


Fig.2.11 - Circuite de intrare cu MOS-FET cu polarizarea automată a grilei

Calculul rezistenței se va face după determinarea curentului I_{DZ} și impedanței de intrare a montajului următor.

În figura 2.10 a s-a trasat dreapta de sarcină în cazul unei tensiuni de alimentare de 9 Volți cu punctul static de funcționare (A) astfel ales încât tensiunea drenă - sursă să fie 4,5 Volți la o tensiune grilă - sursă nulă.

Circuitul echivalent de semnal mic simplificat pentru cele două circuite de intrare este prezentat în figura 2.11. Deoarece semnalul de intrare este o tensiune continuă lent variabilă (în cazul măsurării pH-ului), putem considera că

condensatorul C_1 nu decuplează total sursa , din punct de vedere al componentei alternative , motiv pentru care , la montajul cu sursă comună , rezistența R_S trebuie luată în considerare .

Simplificând relațiile de calcul , amplificările în tensiune au valorile :

$$A_{U(D)} \approx 1 - \frac{1}{g_m R_S} ; \quad A_{U(S)} \approx -\frac{g_m R_D}{1 + g_m R_S} ; \quad \Rightarrow A_{U(D)} \approx 1 ; \quad A_{U(S)} \approx -\frac{R_D}{R_S} \quad (2.16)$$

Calculând la montajul cu sursă comună variația relativă a amplificării și rezistența de ieșire (neluând în considerare efectul lui R_D) :

$$\frac{\partial A_U}{A_U} = \frac{\partial g_m}{g_m} \left(\frac{1}{1 + g_m R_S} \right) ; \quad R_o = r_{ds} (1 + g_m R_S) + R_S \quad (2.17)$$

se observă că rezistența nedecuplată R_S micșorează efectul conductanței mutuale efective iar rezistența de ieșire proprie etajului este mai mare . Variația relativă a amplificării este de $1 / (1 + g_m R_S)$ ori mai mică , adică se pot obține semnale nedistorsionate mai mari la ieșire .

Capacitatea de intrare are valori diferite în cazul celor două montaje , ținând cont de efectul Miller asupra capacității C_{gd} :

$$C_{i(D)} \approx C_{gd} ; \quad C_{i(S)} \approx C_{gd} + (1 - A_{U(S)}) C_{gs} \quad (2.18)$$

Valoarea scăzută a capacității C_{ds} (cu un ordin de mărime mai mică : $C_{ds} = 0,1 \dots 1$ pF , C_{gs} , $C_{gd} = 1 \dots 10$ pF) precum și valoarea foarte mare a rezistenței r_{gs} fac posibilă simplificarea modelului utilizat , prin eliminarea acestora din schema echivalentă .

Utilizarea montajelor diferențiale , ca în figura 2.12, oferă următoarele avantaje :

-reducerea derivei termice prin cuplarea termică a celor două tranzistoare printr-un radiator comun sau alegerea celor două tranzistoare cuplate termic din fabricație (în aceeași capsulă) . Mărimea diferențială de ieșire U_o depinde de diferența derivelor termice a celor două tranzistoare , astfel încât , dependența cu temperatura a circuitului de intrare în cazul a două tranzistoare identice este aproximativ nulă .

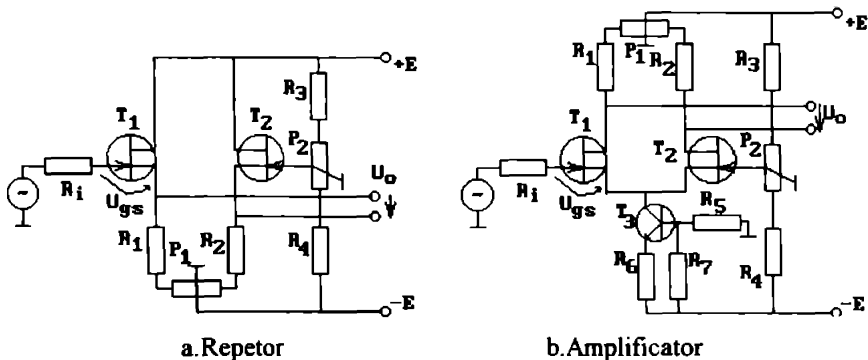


Fig.2.12 - Montaje diferențiale de intrare realizate cu FET

-posibilitatea compensării potențialului de asimetrie a electrozilor (prin reglarea potențiometrului P_1) și ușurința amplificării ulterioare (ieșire diferențială) a semnalului (cu ajutorul amplificatoarelor operaționale) .

-reglarea potențialului de nul prin introducerea potențiometrului P_2 .

Tensiunea diferențială de ieșire va fi amplificată de un amplificator operațional cu derivă termică redusă. În general, în practică, apare necesitatea verificării (măsurării) potențialului celulei electrochimice. Varianta prezentată în figura 2.13 constituie un circuit cu impedanță de intrare mare și amplificare unitară datorită prezenței reacției negative. Circuitul prezintă și avantajul reducerii influenței tensiunilor perturbatoare prin gardarea intrărilor.

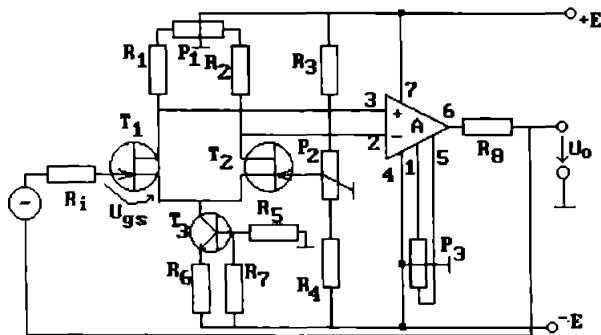


Fig. 2.13 - Circuit de intrare repetor de tensiune

Avantajul schemei constă și din considerentul prezenței la ieșire a tensiunii electromotoare de intrare. Prin măsurarea tensiunii de ieșire cu ajutorul unui voltmetru (chiar de impedanță mică de intrare) se poate obține un aparat analogic de măsurare a pH-ului cu condiția ca scala acestuia să fie etalonată în unități de pH.

Variația temperaturii mediului în care se măsoară pH-ul duce la modificarea pantei tensiunii furnizate de electrozi iar eroarea introdusă este semnificativă. Corecția indicației poate fi făcută manual (prin prestabilirea valorii reale a temperaturii cu ajutorul unui potențiomtru) sau automat, prin utilizarea unui circuit adecvat prevăzut cu un senzor de temperatură imersat în mediul a cărui pH se determină. Sistemele actuale de măsurare a pH-ului permit, pe lângă efectuarea automată a corecției, și posibilitatea afișării (memorării) temperaturii mediului.

Gama temperaturii de lucru a electrozilor variază între diverse limite (cel mai uzual fiind intervalul cuprins între $10 - 60^{\circ}\text{C}$), în funcție de modelul constructiv, a cărui alegere depinde de condițiile de mediu în care se utilizează.

Pentru a putea utiliza corecțiile în întreaga gamă de temperatură, intervalul maxim care interesează este $0 - 100^{\circ}\text{C}$.

Măsurarea temperaturii se bazează pe diferite efecte determinate de variația acesteia cum ar fi: variația rezistenței electrice, tensiunea electromotoare la joncțiunea a două metale, variația curentului printr-un dispozitiv semiconductor.

În domeniul menționat, pentru obținerea unei sensibilități maxime (precizie ridicată) și a unei caracteristici liniare, se recomandă utilizarea termorezistențelor.

Rezistența electrică a materialelor suferă o serie de schimbări odată cu modificarea temperaturii în ce privește dimensiunile geometrice, structura rețelei cristaline, agitația termică, etc.

Dependența de temperatură a rezistenței este neliniară în întreaga gamă în care aceasta poate fi utilizată ,și este definită de o relație de forma ⁽⁴⁸⁾ :

$$R_{(t)} = R_{(t_0)} (1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3) \quad (2.19)$$

în care $R_{(t_0)}$ este valoarea rezistenței la temperatura de referință (de obicei 0°C) , iar α , β , γ sunt coeficienți specifici .

Alegerea metalelor din care se confecționează rezistența trebuie să respecte o serie de cerințe , cum ar fi :

-coeficientul variației rezistivității cu temperatura mare pentru obținerea unei sensibilități ridicate

-stabilitate în timp chiar și la acțiunea agenților chimici

-liniaritatea caracteristicii statice

-puritate cât mai ridicată

-reproductibilitate .

Termorezistențele din platină se apropie cel mai mult de cerințele impuse .

Platina se poate realiza cu o puritate mare (99,999 %) având o bună reproductibilitate , este inactivă chimic și nu prezintă modificări cristaline în timp .

În intervalul $0 - 100^\circ \text{C}$, rezistența sa poate fi aproximată printr-o relație de dependență liniară având raportul R_{100} / R_0 cuprins între 1,387 și 1,390 .

Realizarea practică a termorezistenței impune utilizarea unui suport ceramic care protejează firul de platină introdus în acesta sub formă bobinată (micșorarea dimensiunilor fizice) . Pentru protecție suplimentată ,se utilizează în plus o teacă metalică de protecție (de obicei confecționată din inox) . Caracteristica dinamică de răspuns se modifică , prin introducerea unei constante de timp suplimentare , care depinde de tipul de protecție adoptat .

O variantă a circuitului de măsurare a variației rezistenței cu temperatura constă în utilizarea unei punți Wheatstone de sensibilitate maximă (la echilibru toate rezistențele din brațele punții sunt egale) . Aceasta este alimentată cu o tensiune continuă stabilizată , ca în figura 2.14:

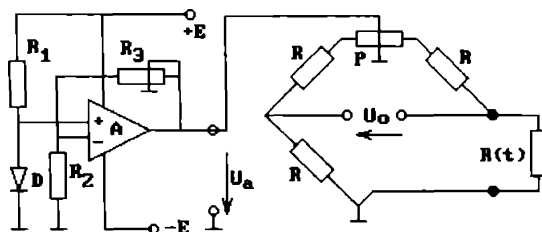


Fig.2.14 - Circuit de măsurare a temperaturii termorezistiv

Potențiometrul P (de valoare mică) permite echilibrarea punții .

Prin modificarea rezistenței R_3 se poate stabili tensiunea de alimentare a punții astfel încât să existe proporționalitatea necesară între tensiunea U_0 (exprimată în mV.) și temperatura măsurată de termorezistență (relația 2.20) . Dacă tensiunea U_0 se măsoară cu un voltmetru electronic este de preferat ca valoarea afișată să reprezinte direct valoarea temperaturii măsurate .

Pentru circuitul prezentat , formulele de calcul sunt :

$$U_a = \left(1 + \frac{R_2}{R_1}\right) U_b; \quad R = R_{(t)}; \quad R_{(t)} = R_{(0)} \cdot (1 + 0,0039 \cdot t) \quad (2.20)$$

$$U_b = \frac{U_a}{2R} (R_{(t)} - R) = \frac{0,0039 \cdot U_a \cdot t}{2}$$

Obs. In formulele 2.18 și 2.19 prin "t" s-a notat temperatura în °C.

Circuitul prezentat în figura 2.14 poate fi utilizat și pentru a obține din proces informații referitoare la temperatura acestuia, cu rezistența $R(t)$, mai ales în cadrul unor sisteme de măsurare a pH-ului realizate cu ajutorul P.C..

În cazul determinărilor industriale, montajul prezintă inconveniente (impedanță de ieșire ridicată, deriva cu temperatura a sursei de alimentare), motiv pentru care se recomandă utilizarea adaptoarelor rezistență - curent industriale.

Necesitatea realizării unor traductoare de dimensiuni reduse impune utilizarea dispozitivelor semiconductoare la măsurarea temperaturii. La diodele semiconductoare dependența curentului de tensiunea de polarizare este:

$$I = I_0 \left(\exp \frac{qU}{kT} - 1 \right) \quad (2.21)$$

unde: k - constanta lui Boltzmann
 q - sarcina electronului
 T - temperatura absolută
 I_0 - curentul rezidual de saturație

Curentul rezidual depinde de tipul semiconductorului (Ge, Si), materialul din care se confecționează, geometria diodei, etc.

Dacă se menține constantă una din mărimile electrice - curentul sau tensiunea, cealaltă devine dependentă de temperatură. Menținând constant curentul, tensiunea la bornele diodei, în intervalul de temperatură cuprins între $(-50, 100)^\circ\text{C}$ este:

$$U_{(t)} = U_{(25)} + \frac{dU}{dT} (T - 25) \quad (2.22)$$

Eroarea de neliniaritate este aceeași ca la termorezistențele din platină (dar cu semn schimbat) iar sensibilitatea este ceva mai redusă.

Compensarea variației pH-ului cu temperatura, în mod automat, se poate realiza utilizând un circuit de amplificare (amplificator inversor) ca cel prezentat în figura 2.15⁽⁴⁹⁾:

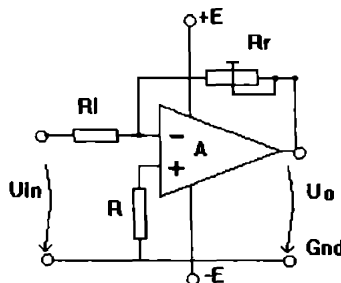


Fig. 2.15 - Circuit de amplificare inversor

Pornind de la relațiile determinate pentru acest circuit amplificator inversor:

$$A_{11} = -R_r / R_i \quad ; \quad R = R_r \cdot R_i / (R_r + R_i) \quad (2.23)$$

de la relația 1.30 și tabelul 1.1 care definesc variația pH - ului cu temperatura , se constată că se poate compensa variația pH-ului cu temperatura dacă rezistența R_i este o termorezistență :

$$A_{11} = U_o / U_{in} (t) = -R_r / R_i (t) \Rightarrow U_{in} (t) / R_i (t) = -U_o / R_r = \text{constant} \quad (2.24)$$

Relația 2.24 este adevărată dacă tensiunea de intrare și termorezistența au aceeași pantă de variație cu temperatura . În cazul în care rezistența R_i este alcătuită dintr-o termorezistență Pt - 100 = R_{i1} (a cărei dependență de temperatură este dată de relația 2.20) și o rezistență R_{i2} a cărui valoare se calculează din variația celor două mărimi la temperaturile de 0 °C și 100 °C :

$$54,197 / (100 + R_{i2}) = 74,038 / (139 + R_{i2}) \Rightarrow R_{i2} = 6,55 \Omega \quad (2.25)$$

Operația de calibrare are ca scop realizarea unei corelări cât mai exacte între pH-ul real și pH-ul măsurat . Utilizarea soluțiilor tampon (a căror pH este cunoscut cu o precizie ridicată) la operația de calibrare are ca scop reglarea caracteristicilor statice ale sistemului de măsurare utilizat(punctul de potențial nul și amplificarea (pantei)) .

Deoarece semnalul obținut în urma compensării automate a temperaturii este inversat , montajul recomandat pentru circuitul de modificare a amplificării (pantei) , este un circuit de amplificare inversor . Având în vedere că pentru pH = 7 la 25 °C tensiunea unei celule electrochimice este nulă , este necesar să se realizeze un circuit de însumare astfel încât tensiunea rezultată la ieșire să fie un multiplu de 7 (pentru ca valoarea afișată să reprezinte pH-ul) .

Schema unui circuit de însumare inversor , prevăzut cu posibilitatea modificării amplificării este prezentată în figura 2.16 :

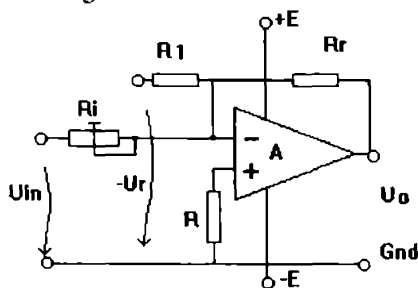


Fig.2.16 - Circuit de însumare inversor

Relațiile determinate pentru acest circuit sumator inversor sunt :

$$A_{115} = -R_r / R_i \quad ; \quad R = R_1 = R_r \cdot R_i / (R_r + R_i) \quad U_o = -A_{115} \cdot (U_{in} - U_r) \quad (2.26)$$

Prin modificarea rezistenței R_i se modifică coeficientul de amplificare iar valoarea tensiunii de ieșire depinde de tensiunea de intrare și de o tensiune continuă suprapusă peste aceasta .

Amplificatoarele operaționale utilizate trebuie să fie alese astfel încât :

- deriva termică să fie cât mai mică
- tensiunea de offset să fie nulă (sau să poată fi reglată la zero)
- fluctuațiile tensiunii de ieșire la modificarea tensiunilor de alimentare(cu + / - 10 %) să fie cât mai mici .

2.3 Performanțele sistemelor analog - numerice utilizate la realizarea sistemelor de măsurare a pH-ului

Microprocesoarele și microcalculatoarele au facilitat dezvoltarea circuitelor de conversie ^{(51),(52),(53),(54)} prin utilizarea lor în calitate de sistem logic programat (ca o parte componentă a circuitului de conversie) sau prin utilizarea circuitelor de conversie ca dispozitive periferice ale unui sistem de calcul complet . Aceste soluții au permis obținerea unor sisteme de achiziție și distribuție a datelor ieftine, complexe și ușor de utilizat. Interfațarea sistemelor numerice de măsurare cu microcalculatorul asigură o legare simplă și directă a sursei de date analogice cu un sistem numeric capabil să stocheze, prelucreze sau transfere aceste date. Sistemele realizate sub formă de monoplacă implementabilă într-un calculator poartă denumirea de " Sisteme de achiziție de date și control utilizând magistrala PC "sau prescurtat, interfețe de proces .

Avantajul acestor sisteme constă în ușurința cu care ele pot fi implementate în sistemele de măsurare industriale sau în laboratoarele de cercetare.

Schema bloc a unui astfel de sistem este prezentată în figura 2.17 :

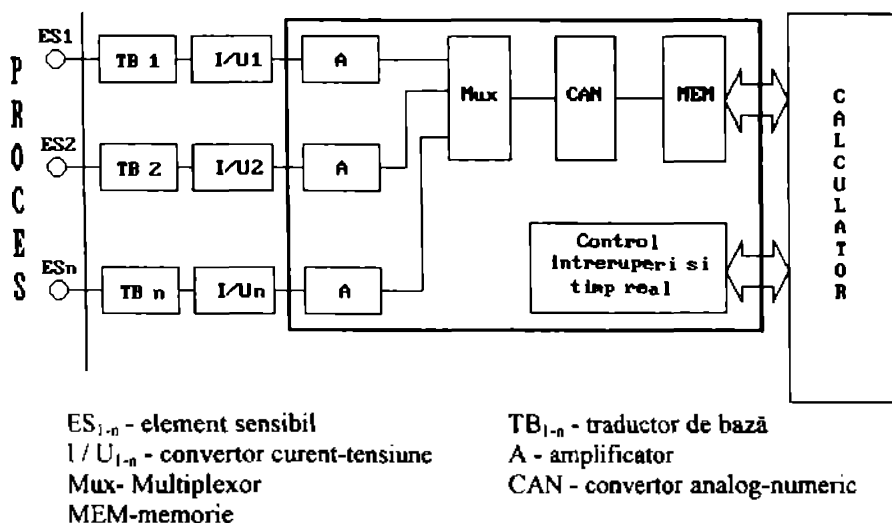


Fig.2.17 - Sistem de achiziție realizat cu ajutorul P.C.-schema bloc

În mod frecvent , pe lângă măsurarea pH-ului este necesară măsurarea și a altor mărimi fizice cum ar fi : temperatura, debit ,concentrație ,etc . Interfețele de proces se caracterizează prin posibilitatea preluării a " n " informații distincte analogice din procesul urmărit prin intermediul unor sisteme de măsurare analogice. Din sistemele de măsurare analogice implementate în aplicațiile de laborator sau industriale , se utilizează doar elementele sensibile ES_i , și traductoarele de bază TB_i (i = 1,...., n).

Deoarece majoritatea traductoarelor de bază prezintă ca mărime de ieșire un curent iar interfețele au ca mărime de intrare o tensiune , este necesară utilizarea convertoarelor de curent-tensiune I / U_i .

Acestea pot fi uneori parte integrantă a unor sisteme de achiziție de date și control . Ca traductor de bază poate fi utilizat orice sistem de măsurare a pH-ului .

Un sistem numeric simplu se obține dacă se reduce numărul intrărilor doar la un canal . Acest sistem are posibilitatea de măsurare a pH-ului și achiziția rezultatului măsurării , prin utilizarea , de exemplu , a pH-metrului PH-100 ca traductor de bază .

Sistemele de achiziție de date sunt prevăzute la intrare cu " n " amplificatoare care asigură impedență ridicată de intrare, câștig programabil și impedență mică de ieșire.

Prezența multiplexorului de intrare face posibilă utilizarea unui singur convertor analog-numeric . Aceasta micșorează prețul de fabricație, asigură aceeași eroare de măsurare pentru toate canalele dar în același timp reduce substanțial (în funcție de numărul canalelor multiplexate) frecvența maximă de lucru . În general , nu sunt prevăzute circuite de memorare a rezultatului conversiei la ieșirea C.A.N. care nu poate păstra datele decât în perioada de la terminarea conversiei și până la declanșarea unui nou ciclu de conversie . Aceasta impune o programare corespunzătoare a calculatorului , care trebuie să aștepte preluarea datelor după ce semnalul de începere a procesului de conversie (în general cu rezoluție variabilă) a fost emis. Folosind programe mai complexe calculatorul poate rula programul principal și în perioada procesului de conversie , achiziția propriuzisă a datelor numerice făcându-se după terminarea conversiei (utilizându-se o logică de priorități adecvată) . Pentru a putea stabili logica de priorități este prevăzut sistemul de control întreruperi și timp real. De modul în care se utilizează toate resursele soft și hard depind performanțele întregului sistem .

În funcție de problema pusă se alege interfața dorită . Ofertele firmelor de profil acoperă o gamă foarte largă în ce privește metoda de conversie utilizată , numărul canalelor de intrare (uzual 4 , 8 , 16) , amplitudinea semnalului de intrare (variind în general în limitele domeniului (-10 , +10) V.) , câștigul în tensiune controlat inițial sau programabil , viteza de acces , etc.

Ca o extensie a interfețelor de proces au apărut diverse sisteme monoplacă care preiau funcțiile traductoarelor de bază mai ales pentru elementele sensibile a căror mărime de ieșire este o mărime electrică (termocupluri , termorezistențe , etc.) .

Nu numai sistemele hard au cunoscut o dezvoltare vertiginoasă dar și pachetele de programe specifice achiziției dar mai ales stocării și prelucrării datelor . Grafica implementată face posibilă afișarea utilă și reală a tuturor parametrilor achiziționați și analizați . Printre firmele care s-au impus datorită îmbinării armonioase a programelor soft cu sistemele hard produse se numără National Instruments și Real Time Devices . Acestea oferă o gamă de cel puțin 20 de interfețe de proces și cel puțin câte un program soft complex cum ar fi Atlantis (RTD) sau Labview(NI) .

În studiul elaborat , se vor aborda două sisteme numerice de măsurare a pH-ului utilizând calculatoarele personale . S-a avut în vedere alegerea metodelor de conversie care s-au impus datorită performanțelor : conversia analog-numerică bazată pe metoda aproximațiilor succesive , care are avantajul vitezei , și conversia tensiune frecvență , care are avantajul reducerii substanțiale a influenței semnalelor perturbatoare externe.

Pentru fiecare aplicație prezentată (văzut capitolul 4) se specifică rolul și caracteristicile elementelor sensibile , traductoarelor de bază și adaptoarelor utilizate .

Datorită complexității programelor soft cât și a prețului ridicat al acestora , în cadrul fiecărei aplicații , pe lângă facilitățile hard , se prezintă subrutinele și

programele soft adecvate elaborate în funcție de parametrii specifici : numărul canalelor de intrare, modul de analiză și prezentare grafică . modul de stocare a informației .

Elaborarea programelor soft poate fi făcută în diverse limbaje : Basic , Pascal , C, etc. În prezenta lucrare , limbajul utilizat este BASIC datorită accesibilității lui (și firma producătoare prezintă subrutinele specifice diverselor aplicații în acest limbaj) .

Prima interfață prezentată și utilizată în cadrul aplicațiilor este interfața AD-200 produsă de firma Real Time Devices - USA . Schema bloc este dată în figura 2.18 ⁽⁵⁵⁾ :

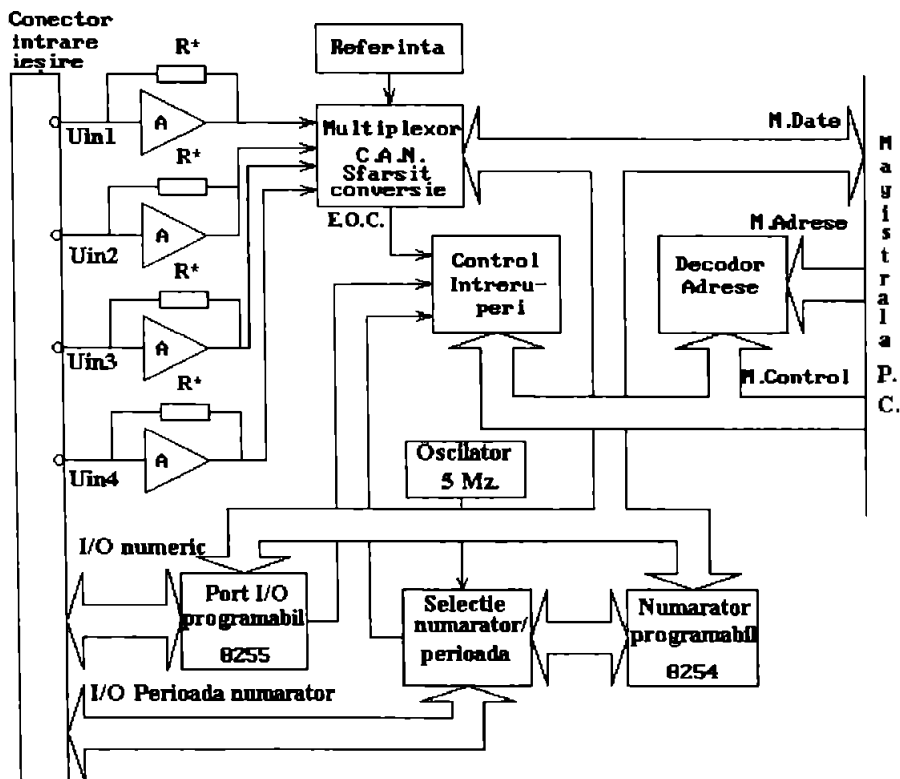


Fig.2.18 - Schema bloc a interfeței AD-200

Interfața este prevăzută cu posibilitatea conectării a maximum 4 tensiuni de intrare cu amplitudinea cuprinsă între (0 , +5) V. Introducerea amplificatoarelor de precizie și viteză ridicată prevăzute la intrare cu tranzistoare cu efect de câmp -JFET asigură o impedanță ridicată de intrare (mai mare de 10 Mohmi) și un "offset" scăzut . Amplificatoarele sunt conectate în circuit neinversor cu buclă de reacție negativă . Amplificarea dorită pentru fiecare canal în parte se obține prin modificarea rețelei rezistive din bucla de reacție . Schema bloc este prezentată în figura 2.19 :

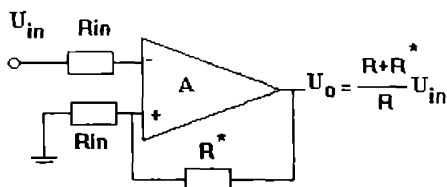
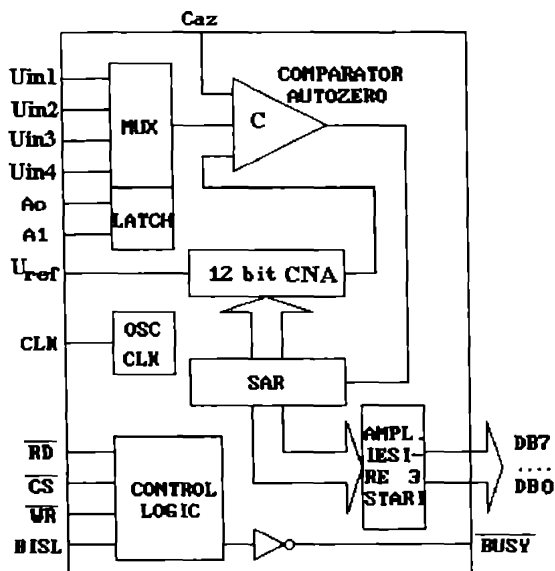


Fig.2.19 - AD-200 - schema bloc a amplificatorului de intrare

Modificarea amplificării se face prin schimbarea rezistenței R^* , placa prezentând cose de lipire a acestei rezistențe de reacție pentru fiecare canal în parte.

Tipul de integrat utilizat este AD 712 care are două amplificatoare în aceeași capsulă și următorii parametri (importanți) : curentul de intrare 50 pA , deriva termică 10 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$, frecvența de tăiere 10 Mhz , câștig în buclă deschisă 400 , puterea medie consumată 500 mW .

Circuitul integrat AD 7582 a cărei schemă bloc este prezentată în figura 2.20 conține , în structura sa multiplexorul , convertorul analog-numeric (CAN) precum și logica de generare a semnalului de sfârșit conversie -BUSY .



SAR - registru aproximații succesive

LATCH-registru multiplexare

CNA-convertor numeric-analogic

OSC CLK -oscilator tact

Fig.2.20 - Schema bloc a circuitului integrat AD 7582

Convertorul utilizat este cu aproximații succesive și are factorul de "merit" (produsul viteză-acuratețe) dintre cele mai ridicate.

Schema bloc a unui astfel de circuit de conversie este prezentată în figura 2.21. Circuitul este un sistem cu CNA cu reacție care funcționează în buclă închisă⁽⁴³⁾.

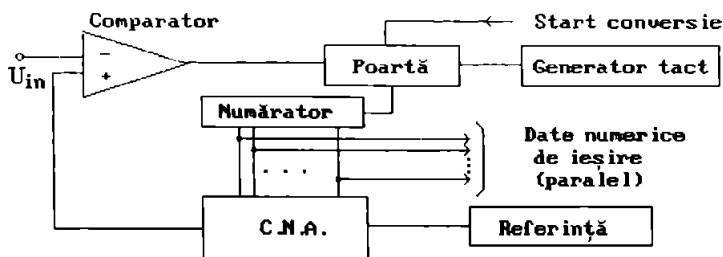


Fig.2.21 - CAN cu aproximații succesive

Un exemplu de circuit integrat de tip CNA de 8 biți îl constituie circuitul integrat DAC 08 , a cărui schemă bloc este prezentată în figura 2.22 ⁽⁵⁶⁾ :

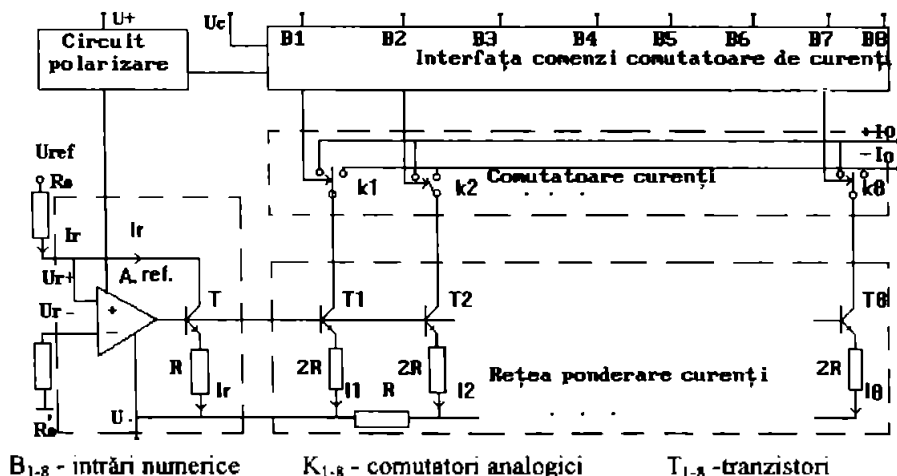


Fig.2.22 - Schema bloc a circuitului DAC-08

“ Interfața comenzi comutatoare de curenți ” transformă nivelele logice ale datelor numerice de intrare (B 1 ...B8) în semnale de comandă pentru un set de comutatoari analogici (k1...k 8) . Aceștia controlează curenții aplicați unei rețele rezistive de precizie . “ Interfața comenzi comutatoare de curenți ” conține 8 etaje diferențiale având o intrare conectată la un potențial constant ($U_c+1,4$ V) iar la cealaltă intrare se aplică unul din cele 8 semnale logice de intrare .

În funcție de nivelul semnalelor logice de intrare blocul “Comutatoare curenți” transferă curenții ponderați pe ramura curentului de ieșire + I_0 (semnal logic “ 1 ”) sau - I_0 (semnal logic “ 0 ”) .

Un exemplu de rețea rezistivă R / 2R de 4 biți este prezentată în figura 2.23. Dacă codul de intrare este de exemplu 1000 ieșirea este conectată prin intermediul rezistenței 2R și comutatorului K_1 la U_{ref} și prin intermediul rezistenței echivalente a circuitului corespunzător (la care comutatoarii K_2, K_3, K_4 sunt conectați la masă) la masă .

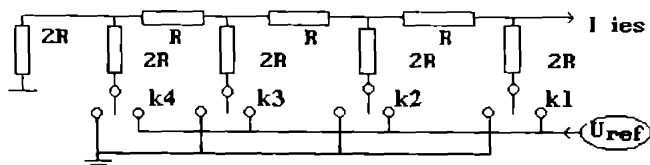


Fig.2.23 - Rețea rezistivă R-2R

Rezistența echivalentă are valoarea :

$$\{ [(2R \cdot 2R / (2R + 2R)) + R] / (2R + 2R) + R \} \cdot 2R / (2R + 2R) + R = 2R \quad (2.27)$$

Tensiunea obținută la ieșire este :

$$U_1 = [2R / (2R + 2R)] \cdot U_{ref} = U_{ref} / 2 \quad (2.28)$$

Deoarece rețeaua rezistivă reprezintă un sistem liniar , pentru calculul tensiunii de ieșire se aplică teorema superpoziției .

Tensiunile la ieșire pentru biții specificați sunt :

$$\text{bitul 1} = "1000" \quad U_1 = U_{ref} / 2$$

$$\text{bitul 2} = "0100" \quad U_2 = U_{ref} / 2^2$$

$$\text{bitul 3} = "0010" \quad U_3 = U_{ref} / 2^3$$

$$\text{bitul 4} = "0001" \quad U_4 = U_{ref} / 2^4 \quad (2.29)$$

Trebuie remarcat că tensiunea maximă de ieșire corespunzătoare codului "1111" are valoarea $U_{ref} - U_{BSmin}$, unde $U_{BSmin} = U_{ref} / 2^n$. Pentru o rețea de "n" biți $U_{BSmin} = U_{ref} / 2^n$ deci , la limită obținem : $U_{max} = U_{ref}$.

Mărimea de referință U_{ref} care se folosește este o tensiune , generată de o sursă stabilizată auxiliară de precizie ridicată .

Curenții care circulă prin ramurile rețelei de rezistențe , comandați de " Interfața comenzi comutatoare de curent " , sunt însumați într-un curent unic de " Rețeaua de ponderare curenți " .

Circuitul are două ieșiri de curent notate cu $+I_o$ respectiv $-I_o$ având proprietatea că suma lor este constantă și egală cu :

$$(+I_o) + (-I_o) = 255/256 \cdot I_r \quad (2.30)$$

Curenții $I_1 \dots I_8$ furnizați de "Blocul Rețea ponderare curenți" sunt o fracțiune crescătoare cu puterile lui 2 din curentul I_r . Astfel :

$$I_k = I_r / 2^k \text{ pentru } k = 1..8 \quad (2.31)$$

Comutarea oricăruia din curenții $I_1 \dots I_8$ spre ieșirea $(+I_o)$ sau $(-I_o)$ se face în funcție de comanda logică aferentă comutatorului respectiv .

În funcție de starea logică a intrărilor $B_1 \dots B_8$ se obține un curent I_o proporțional cu valoarea numerică a cuvântului binar de intrare format din cei 8 biți :

$$I_o = I_r \cdot [B_1 \cdot 1/2 + B_2 \cdot (1/2)^2 + \dots + B_8 \cdot (1/2)^8] \quad (2.32)$$

unde B_i este 0 sau 1 funcție de starea logică corespunzătoare a intrării .

Alimentarea blocurilor componente interne ale convertorului este asigurată de " Circuitul de Polarizare " . Acesta furnizează și curenții de polarizare necesari unei funcționări optime a " Interfeței comenzi comutatoare de curenți " .

Schema bloc conține un amplificator operațional cu intrare diferențială conectat în buclă de reacție negativă prin intermediul tranzistorului T . Această buclă face ca curentul prin tranzistor să fie egal cu : $U_{ref} / R_o = I_r$ (curentul de polarizare al intrării neinversoare a amplificatorului este neglijabil în raport cu I_r) .

Tensiunea de control U_c se calculează astfel :

$$U_c = (U_{l_{\min}} + U_{l_{\max}}) / 2 - 1,4 \text{ [V]} \quad (2.33)$$

unde $U_{l_{\min}}$ respectiv $U_{l_{\max}}$ sunt tensiunile minimă respectiv maximă pentru nivelele de "1" logic respectiv "0" logic .

Unele aplicații necesită creșterea numărului de biți de intrare . Una din posibilitățile de realizare a unui CNA de 12 biți este prezentat în figura 2.24 , la care, pe lângă C.I. DAC-08 se utilizează și alt circuit CNA și anume-DAC 20⁽⁵⁶⁾ .

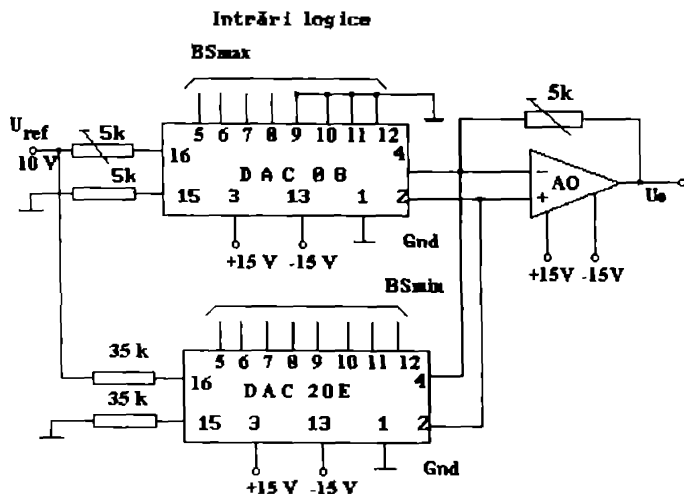


Fig.2.24 - Exemplu de CNA de 12 biți realizat cu DAC-08

Convertorul numeric-analogic este comandat de un registru de control special numit "Registru cu aproximații succesive- SAR". În momentul începerii conversiei registrul de control este pus în starea 1000...000. (BSMax este "1", toți ceilalți biți fiind "0"). Cu biții stabiliți astfel SAR comandă CNA a cărui semnal de ieșire este aplicat la intrarea comparatorului sub forma semnalului de reacție .Această prestabilire a SAR face ca la începutul conversiei semnalul analogic de intrare să fie comparat cu jumătate din tensiunea maximă de intrare, cât reprezintă în tensiune starea "100...000".

Dacă semnalul de intrare este mai mare decât această primă aproximație , al doilea bit semnificativ este pus în starea "1".Tensiunea de reacție produsă în acest caz de CNA va avea valoarea $3/4 U_{\max}$ ($U_{\max} / 2 + U_{\max} / 4$) . Pe de altă parte dacă semnalul de intrare va fi mai mic decât prima aproximație ($U_{\max} / 2$), primul bit al SAR este trecut în starea "0" (BSMax = "0") iar al doilea bit semnificativ este pus în starea "1", tensiunea de reacție produsă de CNA fiind în aceste condiții egală cu $U_{\max} / 4$ ș.a.m.d.

În acest mod semnalul de intrare analogic este comparat succesiv cu semnalul de reacție care reprezintă aproximații tot mai bune ale sale , până când se determină bitul de semnificație minimă (BSMin). Pentru a converti complet un semnal analogic într-un număr de "n" biți sunt necesare "n" comparații ale semnalului de intrare cu semnalul de reacție . Aceste comparații se execută în tot atâtea perioade de timp , dependența dintre modificarea biților de ieșire și valoarea tensiunii de intrare fiind ilustrată în figura 2.25:

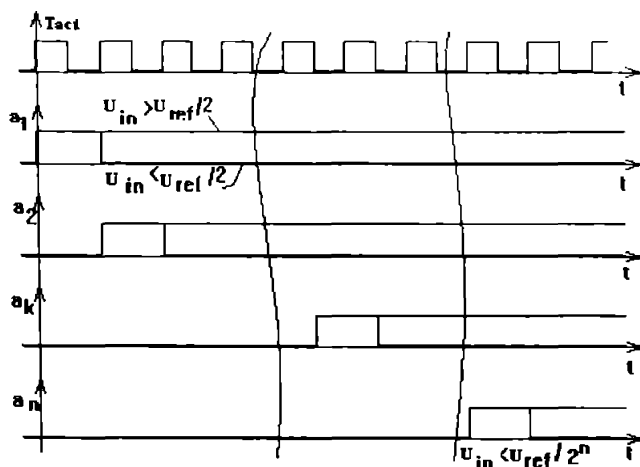


Fig.2.25 - Diagrama de timp a CAN cu aproximații succesive

Valoarea lui a_k depinde de valorile biților anteriori a_1, a_2, \dots, a_{k-1} și este :

$$a_k = 1 \Leftrightarrow 0 < U_{in} - (a_1/2 + a_2/2^2 + \dots + a_{k-1}/2^{k-1}) \cdot U_{ref} < 0 \Rightarrow a_k = 0 \quad (2.34)$$

Este necesară și perioada "n+1" de tact pentru inițializarea registrului de control la începutul conversiei. La sfârșitul conversiei tensiunea de reacție U_r , (care reprezintă cea mai bună aproximație a semnalului de intrare realizată cu "n" biți) este :

$$U_r = (a_1/2 + a_2/2^2 + \dots + a_n/2^n) \cdot U_{max} \quad (2.35)$$

unde a_i are valoarea "0" sau "1" în funcție de rezultatul comparației de ordinul i . Numărul binar $(a_1 a_2 \dots a_n)$ care se găsește înscris în SAR reprezintă rezultatul conversiei și este disponibil la ieșirile de date în momentul terminării conversiei. Acest moment este semnalizat de modificarea stării semnalului "BUSY".

Viteza maximă de conversie este de 8 kHz, adică durata unui ciclu este de 125 microsecunde obținându-se aproximativ 8000 de conversii în fiecare secundă.

Acest timp este determinat real de posibilitățile de funcționare ale calculatorului în care se implementează placa și nu în ultimul rând de programul soft utilizat.

Perioada de achiziție poate fi stabilită soft și hard datorită introducerii în structura plăcii a numărătorului programabil de tip INTEL 8254 a cărui schemă bloc este prezentată în figura 2.26⁽⁵⁷⁾.

Acesta este alcătuit din 3 numărătoare de 16 biți independente a căror conținut poate fi citit în orice moment de timp. Modul de numărare poate fi în sistem binar sau ZCB, având loc o decrementare a valorii numărătorului la fiecare impuls de tact. Tactul acestuia poate fi ales de la o sursă externă sau de la oscilatorul local de 5 MHz.

Semnalele de intrare sunt specifice procesoarelor 8080, etc. iar modulele de adresare (structura biților de control) sunt prezentate în tabelul 2.1.

Conectarea la magistrala de date a sistemului se face printr-un registru tampon bidirecțional. Fiecare numărător este controlat de o intrare "Poartă" și are o singură ieșire prin care se indică momentul în care numărătorul a atins valoarea "0".

Fiecare numărător are nevoie de un singur cuvânt de control pentru a i se stabili modul de funcționare. Structura acestuia este dată în tabelul 2.2.

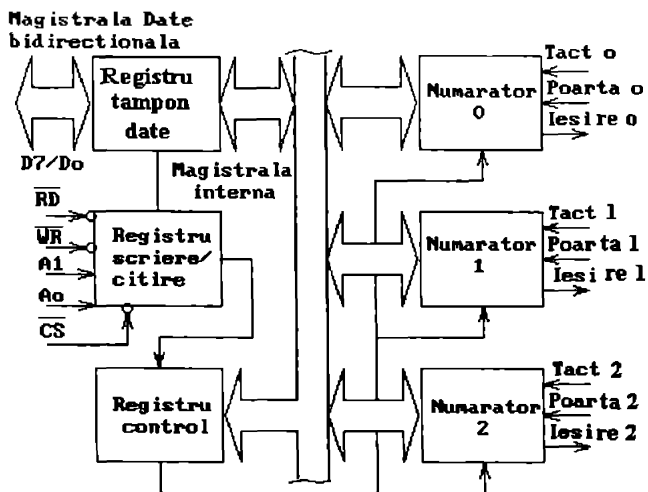


Fig.2.26 - Schema bloc a circuitului INTEL 8254

CS	WR	RD	A1	A0	Operații
0	0	1	0	0	Incarcă numărătorul 0
0	0	1	0	1	Incarcă numărătorul 1
0	0	1	1	0	Incarcă numărătorul 2
0	0	1	1	1	Inscrie cuvântul de control
0	1	0	0	0	Citește numărătorul 0
0	1	0	0	1	Citește numărătorul 1
0	1	0	1	0	Citește numărătorul 2

Tabelul 2.1 - Modurile de adresare Intel 8254

D7	D6	D5	D4	D3	D2	D1	D0
SC1	SC0	RL1	RL0	M2	M1	M0	BCD

Select Count(SC)	Read/Load (RL)	Mod (M)	BCD
00-Num.0	00-Salvează num.	000-Mod 0 x11-Mod 3	0-Binar
01-Num.1	01-Citește cuv.inf.	001-Mod 1 100-Mod 4	1-ZBC
10-Num.2	10-Citește cuv.sup	x10-Mod 2 101-Mod 5	
	11-Citește cuv.sup și cuv.inf.		

Tabelul 2.2 - Structura cuvântului de control al CI-8254

Cele 6 moduri de funcționare au următoarele particularități specifice importante
 -Mod 0 : ieșirea numărătorului este "0" imediat după înscrierea cuvântului de control iar numărătorul decrementează la fiecare impuls de tact ; "Poarta" doar inhibă

numărarea când este activă ("0"). Ieșirea trece în starea "1" doar la atingerea valorii "0" a numărătorului.

-Mod 1 : Ieșirea devine "0" pe primul front pozitiv al tactului, "Poarta" fiind folosită pentru redeclanșarea decrementării de la valoarea inițială a numărătorului Ieșirea trece în starea "1" doar la atingerea valorii "0" a numărătorului. O nouă valoare a numărătorului nu afectează ciclul în desfășurare fiind valabilă la următorul ciclu.

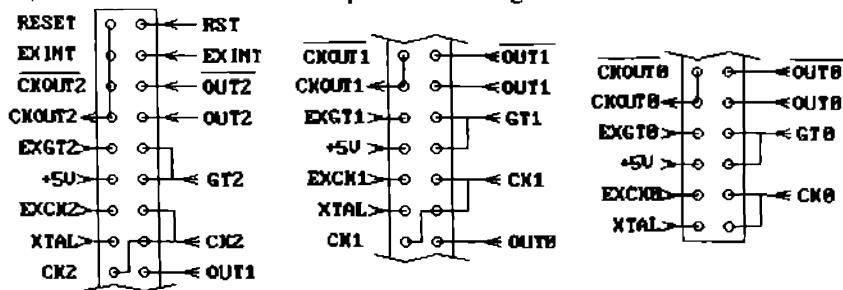
-Mod 2 : Ieșirea este "0" pe durata unui impuls de tact ,la sfârșitul fiecărei secvențe de numărare . O nouă valoare a numărătorului nu afectează ciclul în desfășurare fiind valabilă la următorul ciclu .Numărătorul reia secvența de numărare atâta timp cât "Poarta" este "1".

-Mod 3 : este asemănătoare cu Mod-2 , cu deosebirea că ieșirea are factorul de umplere egal cu 1/2 .(la valoare inițială impară starea "1" conține un tact în plus) .

-Mod 4 : Ieșirea este "0" pe durata unui impuls de tact ,la sfârșitul fiecărei secvențe de numărare . "Poarta" doar inhibă numărarea când este activă ("0").

-Mod 5 : este asemănător cu Mod 4 cu deosebirea că un front pozitiv pe "Poartă" va declanșa numărarea iar valoarea "0" a acesteia nu inhibă o secvență deja declanșată .

Pentru a oferi o gamă cât mai largă de posibilități în alegerea perioadei de timp real , selectarea frecvenței de intrare a fiecărui numărător se poate face prin jumperii "P6", variantele de conectare fiind prezentate în figura 2.27⁽⁵⁵⁾ :



XTAL-tact intern 5 MHz. CK₀₋₂ - Tact₀₋₂ GT₀₋₂- Poarta₀₋₂ OUT₀₋₂-Ieșire₀₋₂
EXGT₀₋₂-semnal extern poartă EXCK₀₋₂-semnal extern tact

Fig.2.27 - Conectorul P₆ utilizat la stabilirea perioadei de timp real

Prezența circuitului de interfață paralelă INTEL 8255 a cărui schemă bloc este prezentată în figura 2.28 , oferă avantajul prezenței a 16 linii de comunicație compatibile TTL/CMOS la conectorul de comunicație exterioră al plăcii și a 8 linii interne de comunicație selectabile prin modul de operare .

Modurile de operare ale circuitului 8255 sunt următoarele⁽⁵²⁾ :

-Mod 0 : "Basic Input/Output" -oricare din port poate fi folosit ca un registru de intrare sau ca unul de ieșire

-Mod 1 : "Strobed Input/Output"-portul A și B sunt folosite ca registre de intrare / ieșire iar portul C pentru semnalele de control (STB-strobare , IBF-input buffer full , INTR-interrupt request pentru controlul intrărilor și OBF-output buffer full , ACK-acknowledge , INTR pentru controlul ieșirilor) .

-Mod 2 : "Bidirectional Bus"-asigură o bună fluentă a transferului bidirecțional prin utilizarea doar a portului A și celor 5 linii ale portului C .

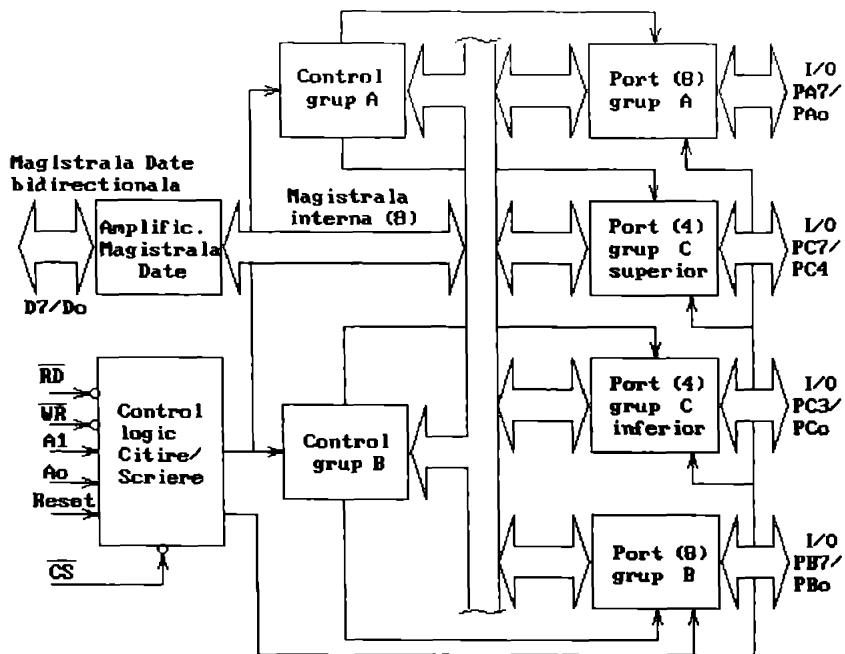
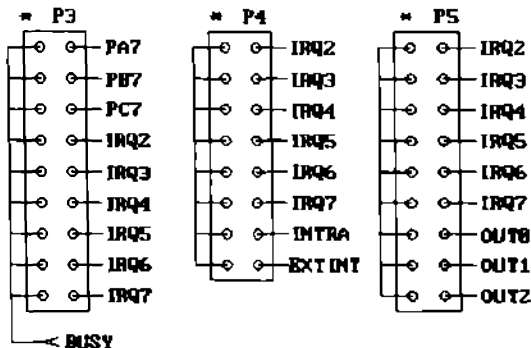


Fig.2.28 - Schema bloc a circuitului INTEL 8255

Selecția semnalelor cererilor de întreruperi pe care interfața le poate furniza calculatorului prin intermediul magistralei acestuia este realizată, din punct de vedere constructiv, prin introducerea a trei conectori P₃, P₄, P₅ tip "jumper" a căror intrări - ieșiri este dată în figura 2.29⁽⁵⁵⁾. Prin intermediul acestora pot fi selectate cererile de întrerupere conectate (sau nu) la magistrala calculatorului (IRQ₂/IRQ₇) pentru:

- terminarea conversiei analog-numerice (BUSY) -jumper conector P3
- selecție cerere de întrerupere externă (EXTINT-conector I/O) sau cerută de PPI - jumper conector P4
- selecția uneia din cele 3 ieșiri ale PIT - jumper conector P5



* - pin 1 ; IRQ₂₋₇ -semnal cerere întrerupere ; PA7 -ieșire port A 7 CI-8255

Fig.2.29 - Conectori de selecție semnal cerere întrerupere - AD 200

Cea de-a doua interfață prezentată și utilizată în cadrul aplicațiilor, produsă de aceeași firmă, Real Time Devices Inc. din USA, este VF-900. Schema bloc este prezentată în figura 2.30⁽⁵⁸⁾:

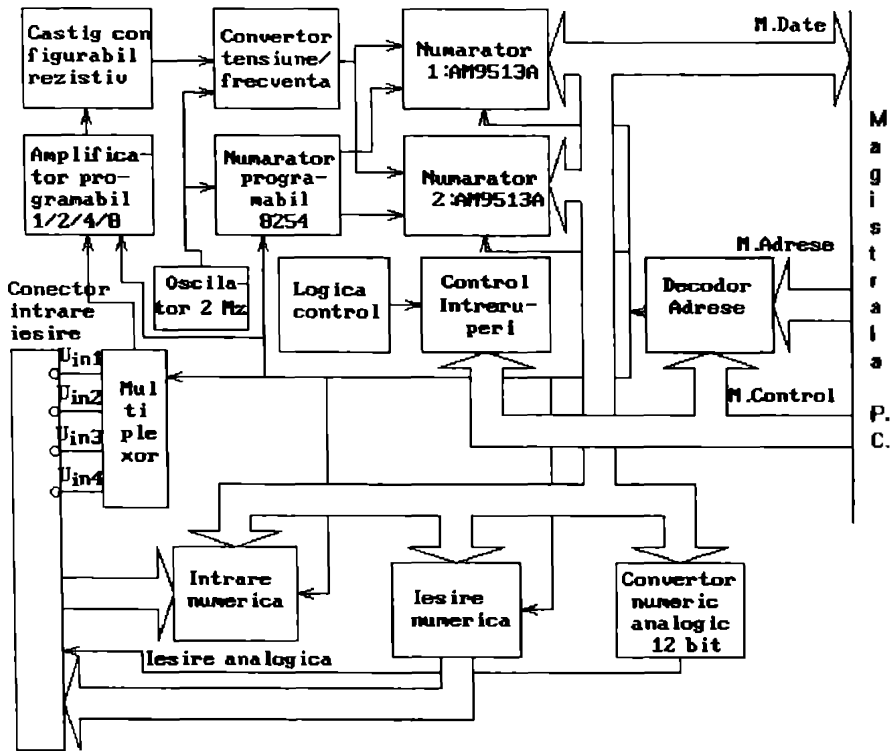


Fig.2.30 - Schema bloc a interfeței VF-900

Interfața este prevăzută cu posibilitatea conectării a maximum 4 tensiuni de intrare care atacă direct circuitul de multiplexare. Acest circuit de multiplexare este realizat în tehnologie CMOS astfel încât impedența de intrare minimă este de 10 Mohmi. Soluția aleasă oferă posibilitatea sincronizării conversiei simultane a două tensiuni de intrare în regim "Master-Slave". Sincronizarea conversiei poate fi comandată, în cadrul aplicațiilor care necesită acest lucru, din exterior de un impuls de sincronizare. Tipul mărimii de intrare: unipolar sau bipolar și domeniul de variație al acesteia: (0, 5) V, (-2,5, 2,5) V, (0, 10) V, (-5, 5) V poate fi ales prin intermediul unor comutatoare.

Utilizarea unui amplificator cu câștig programabil face posibilă selectarea soft a următorilor factori de amplificare: 1, 2, 4, 8.

Pentru a putea măsura semnale de amplitudine foarte mică mai este prevăzut un amplificator la care, se poate modifica, ca și în cazul prezentat în figura 2.19 amplificarea globală, de data aceasta printr-un potențiomtru (R este un potențiomtru multitură). Se utilizează același tip de circuit integrat - AD 712 ca în cazul interfeței AD - 200.

Rezoluția maximă este de aproximativ $19 \mu V$, obținută pentru o conversie de 18 biți , putând fi efectuate aproximativ 4 conversii / secundă .

Conversia analog-numerică este realizată cu un convertor tensiune - frecvență . Circuitele de conversie analog - numerice cu transformare tensiune frecvență convertesc mărimea de intrare într-un tren de impulsuri sau o undă dreptunghiulară având frecvența riguros proporțională cu nivelul mărimii de intrare .

Această transformare a mărimii de intrare se realizează prin integrarea acesteia având ca efect un tren de impulsuri de frecvență variabilă . Acestea sunt numărate într-un interval de timp fix . Schema bloc a unui astfel de convertor este prezentată în figura 2.31⁽⁴³⁾ :

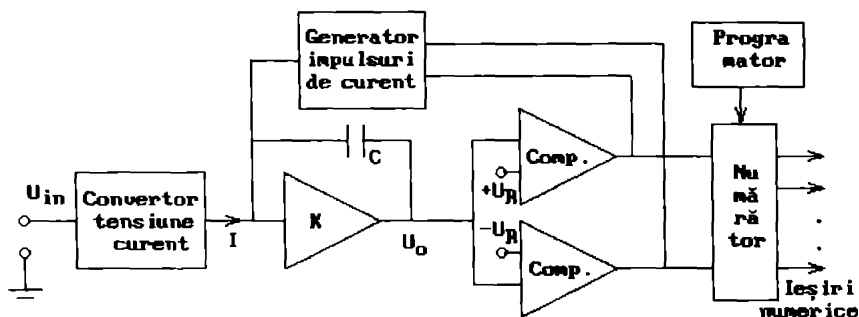


Fig.2.31 - Circuit de conversie tensiune - frecvență

Tensiunea de intrare este transformată prin integrare într-un semnal rampă având polaritatea opusă mărimii de intrare . Când amplitudinea semnalului rampă atinge valoarea fixă prestabilită U_R ($-U_R$) comparatorul comandă generatorul de impulsuri de curent . Acesta generează un impuls care are amplitudinea și durata stabilită în așa fel încât sarcina lui să fie egală și de semn opus celei de pe condensatorul C , asigurându-se evacuarea completă a sarcinii efective stocate de integrator .

Dacă notăm cu U_o tensiunea la ieșirea integratorului , se poate scrie că :

$$U_o = \frac{1}{C} \int_0^t i dt = \frac{1}{C} \int_0^t \frac{U_{in}}{R} dt \quad (2.36)$$

Dacă mărimea de intrare nu variază pe durata integrării ($U_{in} = \text{constant}$) și notând cu t_d durata semnalului rampă , din relația 2.36 rezultă :

$$U_{o_{max}} = U_R \Rightarrow \frac{U_{in}}{RC} t_d = U_R \Rightarrow t_d = \frac{U_R}{U_{in}} RC \quad (2.36 a)$$

Durata de evacuare a sarcinii stocate de condensator este fixă . Notând cu t_e timpul de evacuare a sarcinii de pe condensatorul integratorului , frecvența pulsurilor generate este:

$$f = \frac{1}{T} = \frac{1}{t_d + t_e} = \frac{U_{in}}{U_R RC + U_{in} t_e} \quad (2.37)$$

Dacă se impune condiția ca termenul $U_m t_c$ să fie mult mai mic decât $U_R RC$ rezultă o dependență liniară a frecvenței generate de tensiunea de intrare . Condiția impusă limitează frecvența maximă generată de convertorul tensiune-frecvență , deci implicit introduce o limitare a rezoluției . Rezoluția poate fi însă schimbată prin schimbarea intervalului de timp de numărare , eliminând astfel principalul dezavantaj al acestui tip de conversie : viteza relativ redusă .

Un alt dezavantaj îl constituie măsurarea tensiunilor având nivelul apropiat de zero , când frecvența generată trebuie să fie apropiată de zero iar existența unui curent de offset al integratorului îngreunează acest deziderat .

Deoarece valoarea rezultatului conversiei (mărimea de ieșire) este obținută prin numărare pe o perioadă de timp semnificativă , cea mai mare parte a zgomotelor sunt eliminate prin mediere . Dacă se alege perioada de numărare multiplu al perioadei sursei principale de zgomot , eliminarea perturbațiilor acestora este aproape completă .

Un avantaj al acestei metode este oferit în cazul măsurătorilor continue , când utilizarea ca mărime de ieșire a succesiunii continue de impulsuri oferă avantaje deosebite în cazul transmiterii la distanță a informației (prin utilizarea a numai două fire fără nici o sincronizare suplimentară) sau în cazul în care este necesară o separare galvanică între convertor și restul sistemului de prelucrare (prin utilizarea unui singur cuplur optic) , necesitate impusă de unele aplicații industriale .

Eliminarea dezavantajului măsurării tensiunilor apropiate de valoarea zero și a erorilor datorate tensiunilor de " offset " ale amplificatoarelor de intrare este posibilă prin perfecționarea schemei , ca în cazul prezentat în figura 2.32 ⁽⁴³⁾ :

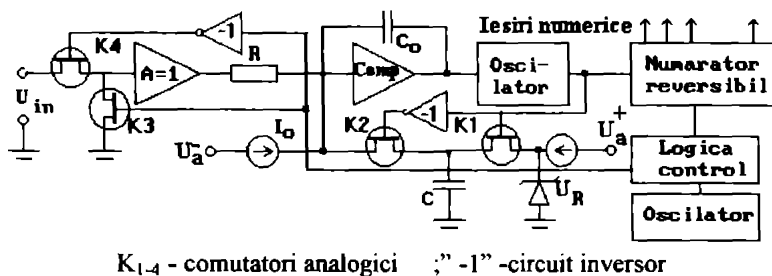


Fig.2.32 - Convertor tensiune-frecvență cu tensiune de intrare bipolară

Prin introducerea curentului de polarizare I_0 , se pot măsura tensiuni de intrare bipolare , eliminându-se astfel erorile la măsurarea tensiunilor apropiate de zero . Semnalul de polarizare I_0 este ales mai mare decât valoarea maximă a curentului de intrare astfel încât curentul total de intrare , deci și frecvența generată prezintă variații procentuale mai mici .

Un ciclu de funcționare este prezentat sub formă grafică în figura 2.33 . Acesta este compus din două subintervale principale (0-100 ; 120-220) și două subintervale mai mici (100-120 ; 220-240) necesare stabilizării proceselor tranzitorii care au loc , respectiv transferului rezultatului conversiei . După cum se va constata , la sfârșitul ciclului are loc încărcarea condensatorului C_0 (K_1 închis , K_2 deschis) și resetarea numărătorului reversibil . Deci , putem considera (în principiu conversia de

acest tip are loc în mod continuu) că un ciclu de funcționare începe cu condensatorul C_u încărcat și numărătorul reversibil resetat .

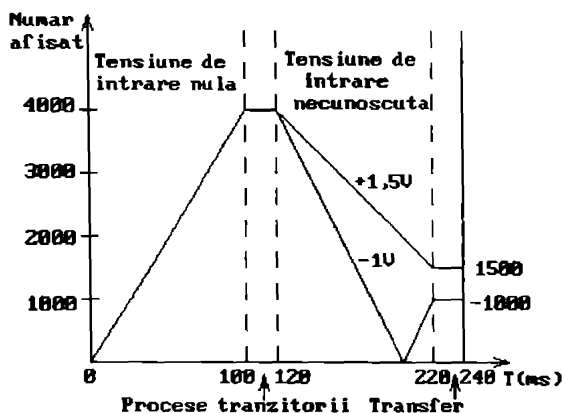


Fig. 2.33 - Ciclu de funcționare a unui convertor tensiune-frecvență

La o conversie singulară , înainte de începerea perioadei de conversie utilă această condiție este îndeplinită prin introducerea unui interval de timp corespunzător încărcării condensatorului și resetării numărătorului .

Integratorul și oscilatorul formează un sistem în buclă cu reacție negativă , la care frecvența generată f se va stabili la o valoare pentru care suma curenților de intrare este nulă . Curentul de descărcare al integratorului este :

$$i_d = f C U_R \quad (2.38)$$

Dacă se notează cu i_{in} curentul de intrare (obținut în urma conversiei tensiune-curent) se poate scrie că :

$$i_d + i_{in} + I_o = 0 \quad \Rightarrow \quad i_{in} + I_o = - f C U_R \quad (2.39)$$

Dacă se execută două determinări succesive , pentru două semnale de intrare diferite , se poate scrie :

$$I_{in1} + I_o = - f_1 C U_R ; I_{in2} + I_o = - f_2 C U_R \Rightarrow I_{in1} - I_{in2} = - C U_R (f_1 - f_2) \quad (2.40)$$

Dacă se impune condiția ca primul semnal de intrare să fie nul , rezultă că valoarea semnalului de intrare este funcție de diferența dintre două frecvențe :

$$I_{in2} = C U_R (f_1 - f_2) \quad (2.41)$$

În prima perioadă de timp (figura 2.33 intervalul 0-100 msec) comutatorul K_4 este deschis , K_3 închis (semnal de intrare nul) , K_2 închis și K_1 deschis . Frecvența de ieșire este determinată numai de curentul de polarizare I_o , condensatorul integratorului și valoarea tensiunii de prag U_R . În această perioadă de integrare numărătorul reversibil contorizează prin numărare directă , impulsurile de tact primite la intrarea sa de la oscilatorul comandat în tensiune . Terminarea perioadei este urmată de intervalul (100-120 msec) necesar stabilizării proceselor tranzitorii care au loc .

După terminarea perioadei în care procesele tranzitorii se stabilizează (starea comutatoarelor analogici , numărătorului , etc.) are loc cea de-a doua perioadă de integrare . În această perioadă (intervalul 120 - 220 msec) K_1 este închis , K_2 deschis , K_3 deschis și K_4 închis . Are loc integrarea semnalului de intrare simultan cu decrementarea numărătorului cu tactul impus de oscilatorul comandat în tensiune .

Pentru semnale pozitive de intrare frecvența oscilatorului scade iar pentru cele negative crește. Dacă la intrare semnalul are valoarea " 0 " după terminarea ciclului la ieșire se regăsește valoarea " 0 " .

Prin înmulțirea corespunzătoare a mărimii de ieșire cu coeficientul de conversie se obține la ieșire valoarea corespunzătoare a mărimii de intrare .

Prin alegerea corespunzătoare a referinței de timp și a frecvenței oscilatorului comandat în tensiune (de exemplu $T = 240 \text{ msec.}$, $f = 40 \text{ kHz.}$ la tensiune de intrare nulă) și utilizarea numărătoarelor reversibile zecimale cu sistemul de afișare corespunzător , se poate obține un aparat de măsurare a tensiunii cu afișare numerică .

Convertorul analog-numeric utilizat în cadrul interfeței VF-900 are schema bloc prezentată în figura 2.34 ⁽⁵⁸⁾ :

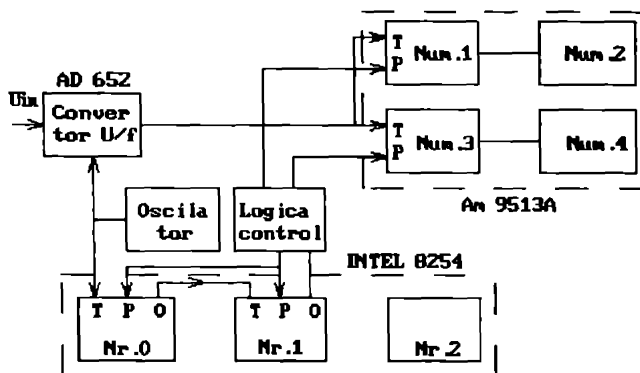


Fig.2.34 - Schema bloc a CAN cu conversie tensiune-frecvență utilizat în cadrul interfeței VF-900

Convertorul tensiune frecvență este realizat cu circuitul integrat AD 652 . Acesta prezintă o liniaritate foarte bună , precizia garantată fiind de $+ / - 0,005 \%$ maxim . El este comandat cu un tact extern de 2 Mhz. care este divizat intern cu 2 rezultând un ecart al frecvenței cuprins între 0 / 1 Mhz.

Aceiași frecvență de tact comandă și numărătorul programabil - circuitul INTEL 8254 a cărui programare stabilește perioada de numărare . În acest mod se elimină erorile pe care lipsa concordanței între perioada de numărare și frecvența de tact le poate genera (numărul maxim de impulsuri numărate este constant pentru o perioadă de timp precizată) .

Pentru obținerea perioadei de numărare este suficient să se utilizeze doar două din numărătoarele circuitului Intel 8254 ,cel de-al treilea putând fi utilizat în alte aplicații , având pinii conectați la cupla de comunicație .

Calibrarea convertorului tensiune-frecvență poate fi făcută de câte ori este necesar . În acest sens prin proiectare trebuie prevăzută posibilitatea ajustării atât a tensiunii de offset cât și a câștigului (capătul de scală) .

Ca numărător este utilizat circuitul Am 9513A ,a cărui schemă bloc este prezentată în figura 2.35. Acesta este un circuit specializat care oferă suficiente facilități în selectarea funcțiilor de generare sau numărare .Modul de conectare specific rezultă din figura 2.34 ⁽⁵⁸⁾ .

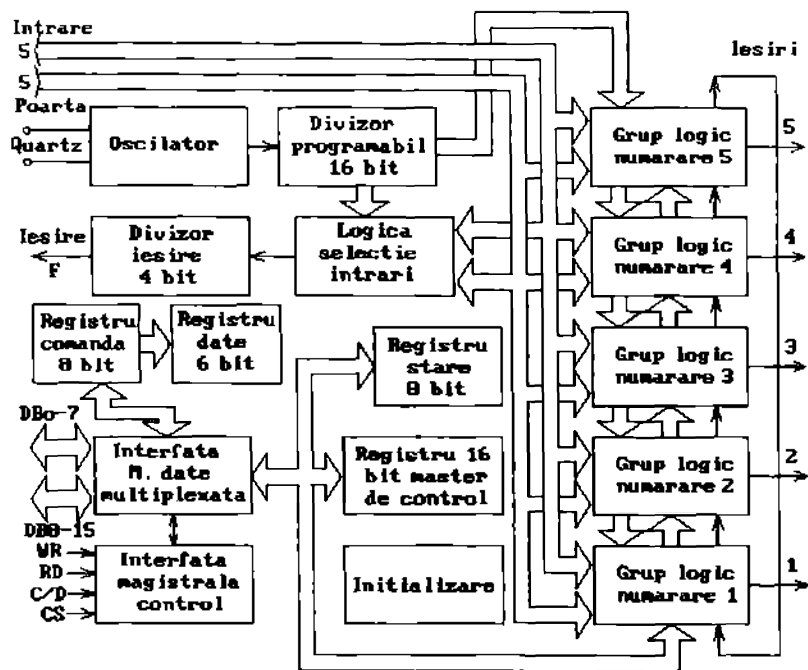


Fig.2.35 - Schema bloc a circuitului Am 9513A

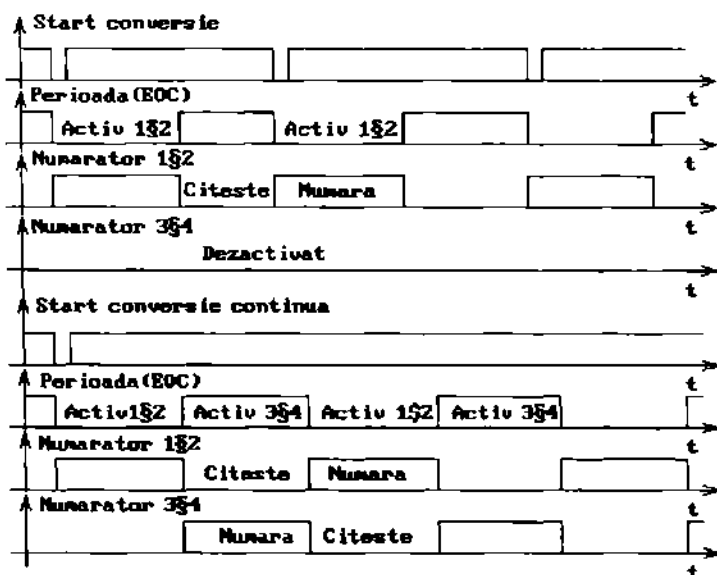


Fig.2.36 - Diagramele de timp pentru conversia simplă / multiplă a interfeței VF-900

Modul de lucru al circuitului Am 9513A este ales astfel încât să se realizeze două divizoare de frecvență cu 32 . Acestea sunt obținute prin înserierea grupurilor logice de numărare de 16 biți 1,2 respectiv 3 și 4 . Un singur divizor este suficient pentru numărarea impulsurilor furnizate de convertorul tensiune-frecvență .

Din punct de vedere al posibilităților de programare al conversiei , în funcționarea interfeței VF-900 se disting două regimuri : conversie singulară și conversie continuă .

Modul de conversie continuă se desfășoară în regim “ flip-flop “ și anume în timp ce unul dintre grupurile de numărare contorizează impulsurile furnizate la intrare de convertorul tensiune-frecvență , celălalt furnizează la ieșire rezultatul numărării anterioare (ieșire de tip serial) .

Diferența dintre cele două posibilități de lucru este pusă în evidență de diagramele de timp corespunzătoare prezentate în figura 2.36 .

Viteza de conversie depinde de rezoluție . Interfața VF-900 are rezoluția selectabilă soft între 12-18 biți ⁽⁵⁸⁾ . În tabelul 2.3 se prezintă conținutul numărătoarelor programabile în funcție de rezoluția aleasă și tipul de conversie utilizat precum și timpul de conversie necesar , determinat pentru frecvența de tact de 2 MHz.

Rezoluție			Conversie simplă		Conversie continuă		Timp conv.
	LSB(0)	MSB(0)	LSB(1)	MSB(1)	LSB(1)	MSB(1)	
12 bits	0	8	2	0	4	0	4,096 ms
13 bits	0	8	6	0	8	0	8,192 ms
14 bits	0	8	14	0	16	0	16,384 ms
15 bits	0	8	30	0	32	0	32,768 ms
16 bits	0	8	662	0	64	0	65,536 ms
17 bits	0	8	126	0	128	0	131,07 ms
18 bits	0	8	254	0	0	1	262,14 ms

Tabelul 2.3 - Rezoluția convertorului A / D VF-900

Față de interfața AD-200 timpul de conversie este , la aceeași rezoluție de 12 biți mult mai mare . Dacă prima interfață prezentată poate atinge o viteză maximă de 8000 de conversii / secundă , această interfață atinge doar o viteză maximă de 250 de conversii / secundă . La măsurarea pH-ului având în vedere constanta de timp a electrozilor (de ordinul secundelor) , se poate utiliza chiar și rezoluția maximă .

În cadrul sistemelor de măsurare a pH-ului , a căror schemă bloc este asemănătoare cu cea din figura 1.18 , convertorul analog-numeric și dispozitivul de afișare constituie de fapt un voltmetru electronic .

Circuitul integrat MMC 7106 ⁽⁵⁹⁾ cuprinde în structura sa un convertor analog-numeric bazat pe metoda conversiei tensiune-frecvență . Schema bloc este prezentată în figura 2.37 (circuitul analogic) și în figura 2.38 (circuitul numeric) . Ea cuprinde și componentele minim necesare unei aplicații tipice .

Realizat în tehnologie CMOS de înaltă performanță acest convertor analog - digital de 3 - 1/2 digit are perioada de măsurare divizată în trei faze: auto-zero (A / Z), integrare (I n) , deintegrare (DE) .

Circuitul cuprinde o parte analogică alcătuită din :

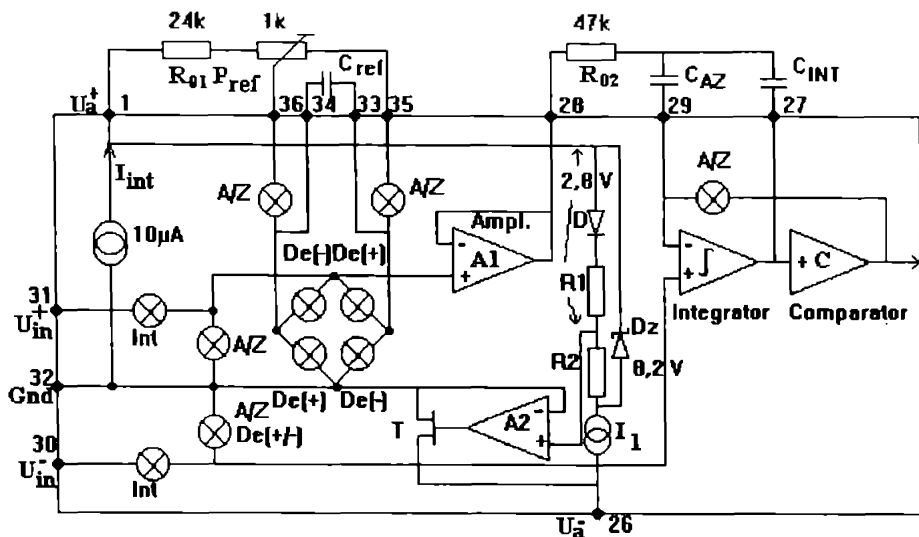


Fig.2.37 - Schema analogică a C.I. MMC 7106

-mai mulți comutatoari analogici , notați cu simbolurile fazelor în care aceștia își schimbă starea (acționează) .

-amplificatorul de intrare (tampon) - " Ampl "

-integratorul - " Integrator "

-comparatorul - " Comparator "

-generatorul intern de referință .

În timpul primei faze (A / Z) comutatoarii analogici " Int " deconectează tensiunea de măsurat de la intrarea convertorului și scurtcircuitează bornele de intrare (pini interni corespunzători) la masa analogică . Prin conexiunea de " feedback " realizată de comutatorul analogic " A / Z " între ieșire și intrarea integratorului , se încarcă condensatorul C_{AZ} cu tensiunea de "offset" a amplificatorului , integratorului și comparatorului . Perioada de timp este suficient de mare astfel încât încărcarea condensatorului are loc până când tensiunea de la ieșirea integratorului nu mai variază în timp . Tot în timpul primei faze are loc încărcarea condensatorului C_{REF} la tensiunea de referință prin intermediul comutatoarelor " A / Z " . Tensiunea de referință se poate obține și din tensiunea de alimentare , prin divizarea acesteia cu un divizor rezistiv .

În faza a doua se închid comutatoarii care permit accesul tensiunii de intrare , iar ceilalți comutatoarii sunt deschiși . Integratorul generează o tensiune în rampă a cărei pantă este proporțională cu tensiunea de intrare , sensul rampei fiind memorat .

Integrarea tensiunii de referință se face în faza a treia (DE) . În funcție de informația de semn a rampei " Logica de comandă " închide corespunzător comutatoarii " DE " astfel încât condensatorul C_{ref} , încărcat cu o tensiune echivalentă cu U_{ref} , să genereze la intrarea amplificatorului de intrare tensiunea " 0 " sau " $2U_{ref}$ " având loc descărcarea condensatorului C_{INT} . Intervalul de timp în care are loc atingerea tensiunii nule este proporțional cu tensiunea de intrare .

Partea numerică împreună cu dispozitivul de afișare are schema prezentată în figura 2.38 :

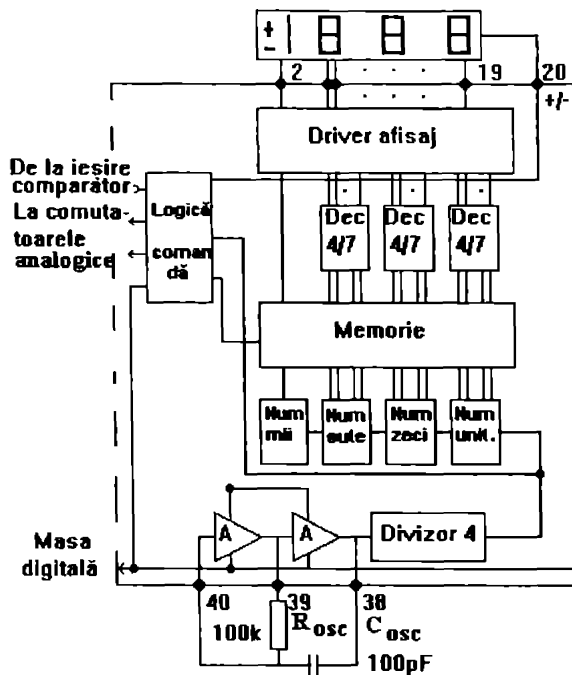


Fig.2.38 - Schema numerică a C.I. MMC 7106

Aceasta este alcătuită dintr-un oscilator realizat cu ajutorul a două amplificatoare și o buclă de reacție R - C (sau quartz) prin intermediul căreia se stabilește frecvența de oscilație , patru numărătoare zecimale a căror ieșiri sunt conectate la un bloc de memorie ,circuitul de decodificare BCD - 7 segmente " Dec 4/7 " și circuitul driver de comandă a dispozitivelor de afișare " Driver afișaj " . Circuitul MMC 7106 are circuitul driver realizat pentru comanda unor dispozitive de afișare cu diode electroluminiscente .

Numărul maxim afișat fiind 1999 (3 1/2 digiți) sunt necesare doar trei circuite de decodificare BCD - 7 segmente .

Logica de comandă stabilește regimurile de funcționare a părții analogice de conversie , a numărătoarelor precum și a circuitului de memorare a rezultatului .

Dezvoltarea microelectronicii și implementarea sistemelor cu microprocesoare specializate a făcut posibilă crearea de sisteme de măsurare a pH-ului și stocarea unui număr limitat dar , în cazul determinărilor statice , suficient de rezulate .

Caracteristicile acestor sisteme , cum ar fi sistemul SIPAN-3P prezentat în figura 1.20 , pe lângă gradul tehnologic avansat și prețul de cost relativ ridicat , îl constituie posibilitatea de manipulare și utilizare simplă și practică . Prezența memoriilor nevolatile Eeprom și programelor de calcul specifice implementate cu ajutorul memoriilor Eprom (figura 1.20) simplifică operația de calibrare și măsurare . Consumul energetic redus și greutatea proprie mică recomandă majoritatea sistemelor actuale atât în determinări pe teren cât și în cadrul laboratoarelor de cercetare .

2.4 Concluzii

Măsurarea tensiunii electrochimice furnizată de majoritatea electrozilor de pH necesită utilizarea unor circuite electronice specifice, dintre care circuitele de intrare de impedanță ridicată realizate cu tranzistoare cu efect de câmp s-au impus datorită avantajelor pe care le prezintă.

La proiectarea circuitelor de intrare de impedanță ridicată trebuie să se țină cont de următoarele cerințe:

- utilizarea tranzistoarelor de tip MOS-FET în vederea obținerii unei impedanțe maxime de intrare, alese în funcție de următorii parametrii:
 - impedanța de intrare trebuie să fie cât mai mare
 - curenți reziduali cât mai mici
 - punctul de derivă termică nulă care trebuie să coincidă cu punctul static de funcționare
 - caracteristica $U_{GS} - I_D$ să fie cât mai liniară în domeniul de variație al tensiunilor de intrare
- utilizarea unui circuit de intrare tip diferențial pentru a putea regla potențialul de asimetrie al electrozilor
- cuplarea termică a tranzistoarelor de intrare pentru a micșora influența temperaturii asupra circuitului
- în vederea măsurării directe a tensiunii electrochimice (operația de verificare a celulei), amplificarea în tensiune se recomandă să fie unitară
- eliminarea semnalelor parazite de intrare prin " gardarea " acestuia.

Utilizarea unui circuit de măsurare a temperaturii prezintă avantajul posibilității cunoașterii acesteia, în condițiile de lucru, fiind necesar și la compensarea automată a variației pH-ului cu temperatura.

Circuitul de intrare de impedanță ridicată și circuitul de măsurare a temperaturii pot fi utilizate atât în cadrul unui sistem unitar de măsurare a pH-ului, cât și ca traductoare de bază în cadrul unor sisteme de achiziție implementate în P.C.

Sistemele de achiziție de date utilizate, produse de firma R.T.D., de tip AD 200 și VF 900, prezintă o serie de avantaje, cum ar fi:

- utilizarea unor metode de conversie: rapidă la AD 200 - metoda aproximațiilor succesive respectiv lentă - VF 900 - conversia tensiune frecvență.
- implementarea unui circuit de conversie numeric - analitică (VF 900)
- soft ușor de elaborat în diferite limbaje: Basic, Pascal, C, etc.
- numărul de canale: patru canale de intrare multiplexate
- amplificare reglabilă, prin modificarea unor rezistențe sau prin program, atât pentru fiecare canal cât și globală
- posibilitatea programării interne a ceasului de timp real
- rezoluție de 12 bit (AD 200) respectiv 12-18 bit (VF 900) programabilă
- prețul de cost competitiv.

Elaborarea sistemelor numerice de măsurare a pH-ului prezintă o serie de avantaje în preluarea și stocarea datelor⁽⁶⁰⁾, în analiza și reprezentarea acestora⁽⁶¹⁾, în interpretarea și prelucrarea lor, dar mai ales în sistemele de conducere numerică a reglării pH-ului în cadrul instalațiilor industriale.

Capitolul 3

Modalități de îmbunătățire a performanțelor sistemelor de măsurare a pH-ului

Complexitatea sistemelor de măsurare a pH-ului reprezintă o caracteristică de proiectare și depinde de performanțele impuse și de domeniul în care acestea se utilizează. Ofertele firmelor actuale, în funcție de domeniul de utilizare, constau în^{(62),(63)}:

- sisteme de măsurare a pH-ului portabile . Acestea pot fi simplu de transportat , au greutate mică , dimensiuni geometrice corespunzătoare , consum energetic redus și alimentare de la baterii (acumulatori) . In general utilizează electrozi combinați iar opțional senzori de temperatură

- sisteme de măsurare a pH-ului de laborator , care sunt utilizate în general doar la măsurarea pH-ului cu o precizie cât mai bună , fiind prevăzute cu compensarea automată cu temperatura . In general structura lor cuprinde și un circuit ieșire (analogic sau numeric) standartizat util la conectarea cu alte sisteme .

- sisteme de măsurare a pH-ului industriale care trebuie să fie cu fiabilitate ridicată , ușor de programat și întreținut , cu un circuit de ieșire proiectat pentru a putea fi utilizat în sisteme de reglare automată .

Tendința generală este de a oferi sisteme ușoare , fiabile , cu consum energetic scăzut , ușor de utilizat și având un preț de cost acceptabil . Dezvoltarea microelectronicii și apariția circuitelor integrate de complexitate foarte mare și consum redus a făcut posibilă realizarea acestor deziderate . Soluțiile adoptate sunt în general specifice fiecărui producător iar performanțele sistemelor de măsurat pH-ul sunt în general aceleași . Principalul motiv îl constituie faptul că la determinarea pH-ului există o limitare a preciziei la minim $\pm 0,02$ unități pH.

Utilizarea microcontroalelor , microprocesoarelor specializate⁽³⁴⁾ și memoriilor de capacitate medie oferă posibilitatea existenței unei comunicații cu utilizatorul agreabilă . Absența potențioanelor de reglaj a simplificat operația de calibrare din punctul de vedere al utilizatorului . Metodele de calibrare , în cazul utilizării celulelor electrochimice , respectă principiul utilizat și anume calibrarea în unul - trei puncte prin utilizarea soluțiilor tampon , modificarea constând în memorarea valorilor reale ale tensiunilor electromotoare obținute pentru soluțiile tampon . Rezultatul determinării se obține printr-un calcul matematic care ține cont de calibrarea efectuată și de tensiunea de offset , compensată deseori , în mod automat .

Din punct de vedere al ofertei, datorită cerințelor , gama sistemelor portabile este mult mai mare , atât datorită creșterii performanțelor prin implementarea sistemelor numerice cât și datorită faptului că nu există diferențe majore între acestea și sistemele de laborator (cu excepția sursei de alimentare și eventual a standului cu braț mobil pus la dispoziție în determinările de laborator) .

Principalele caracteristici funcționale ale sistemelor actuale sunt :

- domeniul de măsurare pH : 0 - 14 cu o precizie de $\pm 0,02$ pH
- afișarea rezultatului este digitală și selectabilă : pH, mV, temperatura de lucru
- compensare automată cu temperatura 0 - 100°C cu o precizie de $\pm 0,1$ °C
- etaloane de pH recunoscute automat : 4 , 7 , 10

- calibrare în mai multe puncte (în general trei)
- memorarea rezultatelor determinărilor efectuate pe teren : pH, ° C , data , etc.
- design variat , dimensiuni de gabarit optime , etc.

Un sistem de măsurare a pH-ului performant trebuie să cuprindă :

- un circuit de intrare de impedanță ridicată a cărui derivă statică (în special termică) să fie cât mai mică și care să fie cât mai puțin influențat de perturbațiile externe (zgomote)

- un circuit de măsurare a temperaturii care să poată fi utilizat și la compensarea dependenței de temperatură a pH - ului

- un bloc de funcții cu ajutorul căruia să poată fi selectată :

- măsurarea pH-ului
- măsurarea temperaturii (opțional)
- măsurarea tensiunii electrochimice

- un circuit de conversie analog - numerică și un dispozitiv de afișare tip display

Utilizarea unor interfețe analog - numerice implementate în calculatoare P.C. permite realizarea unor sisteme de măsurare a pH-ului , temperaturii (și a altor parametrii) , ca în figura 2.17 , pentru aplicațiile industriale .

Alegerea corespunzătoare a circuitelor utilizate precum și elaborarea unor programe adecvate duce la îmbunătățirea performanțelor acestor sisteme .

În acest scop , în capitolul 4 , s-a elaborat un set de programe care acoperă o gamă largă de aplicații în domeniul :

- măsurării pH-ului și temperaturii
- prezentării grafice , în domeniul timp sau tabelară a rezultatelor
- stocării informațiilor utile

- creerii unei biblioteci de date utile în elaborarea algoritmilor de conducere a proceselor , pentru studiul comportării electrozilor în timp și diagnosticarea funcționării corecte a acestora , etc .

Prin utilizarea unei interfețe numeric - analogice s-a realizat și reglarea automată a pH-ului , prin intermediul calculatorului P.C., în vederea îmbunătățirii parametrilor reglării automate .

3.1 Sistem de măsurare a pH-ului cu afișare directă

Din analiza datelor de catalog a diferitelor sisteme de măsurare a pH-ului , produse în țară și în străinătate , precum și din necesitățile suplimentare sesizate în exploatarea acestora , în cadrul diferitelor colective din țară , rezultă următoarele caracteristici impuse sistemului de măsurare a pH-ului :

- domeniu de : pH : 0 -14 cu o precizie de 0,02 pH
- mV : -1999 / +1999 mV cu o precizie de +/- 1 mV
- temperatură : 0 - 100 °C cu o precizie de +/- 0,5 °C
- reglarea potențialului de asimetrie al electrozilor : -50 / +50 mVolți
- reglarea câștigului (pantei electrozilor) : 45 / 65 mVolți / pH
- compensarea cu temperatura a variației pH-ului :
 - automată (cu ajutorul unei termorezistențe PT 100)
 - manuală (prin modificarea câștigului)
- impedanță de intrare minimă : $10^{10} \Omega$
- cupla de conectare la un sistem de prelucrare suplimentară : tensiune 0 / 2 V.

- alimentare : portabil : 6 baterii R 6 (6x1,5 V)
rețea : 220 V , 50 Hz .

Sistemul de măsurare a pH-ului cu afișare directă propus s-a realizat în două variante constructive : varianta portabilă și respectiv varianta de laborator . Acestea nu diferă semnificativ din punct de vedere al schemei electronice utilizate . Diferențele sunt date de sursa de alimentare , dimensiunile geometrice respectiv greutatea proprie și prețul de fabricație .

Schema bloc a sistemului de măsurare a pH-ului cu afișare directă propus este prezentată în figura 3.1 :

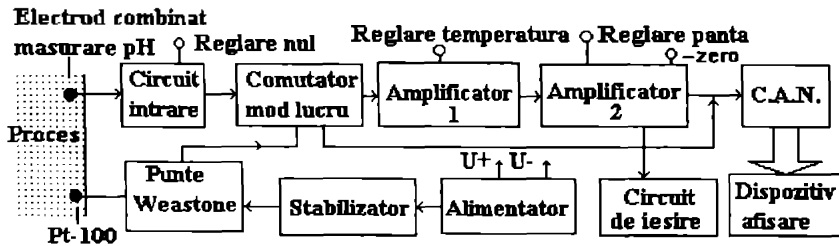


Fig 3.1 Schema bloc a unui sistem de măsurare a pH-ului cu afișare directă

Din punct de vedere al realizării practice , s-a ales varianta a patru blocuri funcționale , și anume :

- circuitul de intrare
- blocul de funcțiuni
- circuitul de conversie și afișare
- sursa de alimentare

Se are în vedere realizarea tuturor caracteristicilor impuse unui sistem actual și performant . Modalitățile de îmbunătățire a performanțelor constau din alegerea schemei bloc și din soluțiile tehnice adoptate la realizare .

3.1.1 Circuitul de intrare

Datorită caracteristicilor electrozilor , circuitul de intrare trebuie să satisfacă următoarele cerințe :

- impedanța de intrare : -minim 10^{10} ohmi
- tensiunea de intrare tipică : -500 / +500 mVolți
maximă : -1999 / +1999 mVolți
- eliminarea capacităților parazite de intrare prin " gardarea " acestuia
- rejecția de mod comun ridicată : >60 dB

Performanțele circuitului de intrare , depind , în primul rând de tipul tranzistorului cu efect de câmp utilizat . În tabelul 3.1 sunt prezentate câteva exemple de tranzistoare cu efect de câmp , fiind precizate datele de catalog corespunzătoare ^{(64),(65)} .

Din considerentele teoretice prezentate în capitolul 2 rezultă că importanță majoră o au : impedanța de intrare , tensiunea de prag și deriva termică , parametrii care în general nu sunt specificați în datele de catalog sau pot varia între anumite limite , motiv pentru care se impune , dacă este posibil , determinarea lor experimentală ⁽⁶⁶⁾ .

Cod	Tip	V_{DS} Volt	$I_{D\ max}$ mA	V_p Volt	g_{m0} m Ω	R_{DS} Ω (off)	C_{IN} pF	C_{GD} pF	C_{DS} pF
BF244	J-n	30	10	0,6	3/6,5	-	4/8	1,1	-
3N138	M-n	35	50	-5	6	$>10^{10}$	3	0,18	0,7
BSV81	M-n	30	50	-2	-	$>10^{11}$	<5	$<0,5$	$<1,2$
MEM 520	M-p	30	50	-4	1	-	2,5	1,5	0,15

J-n : J-FET cu canal n

M-n(p) : MOS-FET cu canal n(p)

Tabelul 3.1 Principalele caracteristici ale unor tranzistoare cu efect de câmp

Determinarea experimentală a tensiunii de prag are în vedere faptul că aceasta indică de fapt valoarea tensiunii de grilă de la care începe să circule curent prin tranzistor , pentru orice valoare a tensiunii de drenă .

Pentru a putea defini punctul static de funcționare (punctul Z - figura 2.10 b) , este necesară trasarea caracteristicii $U_{in} - I_D$.

Montajul utilizat la trasarea caracteristicilor este similar celui prezentat în figura 2.11 b, la care sursa de semnal este un C.N.A . Acesta furnizează la ieșire un potențial continuu între -3 / +2 V, cu un ecart de 10 mV . Curentul corespunzător se determină prin măsurarea tensiunii de ieșire : $I_D = I_S = U_S / R_S$; $R_S = 1\ K\Omega$. Tensiunea se măsoară cu ajutorul unui canal al C.A.N al interfeței VF 900 . Modificarea temperaturii tranzistorului se face prin imersarea acestuia (prevăzut cu radiator pentru obținerea unui transfer termic adecvat) într-o baie termostatăată .

În urma testelor efectuate pentru diverse tipuri de tranzistoare s-a ales ca tranzistor de intrare tipul BSV 81 fabricat de firma Philips. În tabelul 3.2 respectiv în figurile 3.2 și 3.3 sunt prezentate rezultatele obținute :

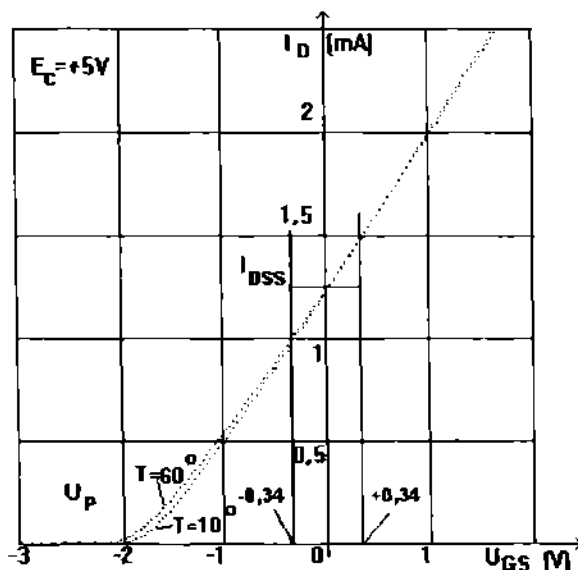


Fig.3.2 Caracteristica $U_{in} - I_D$ ($E_C=5\ V$) la 10 și 60 °C a MOS-FET BSV 81

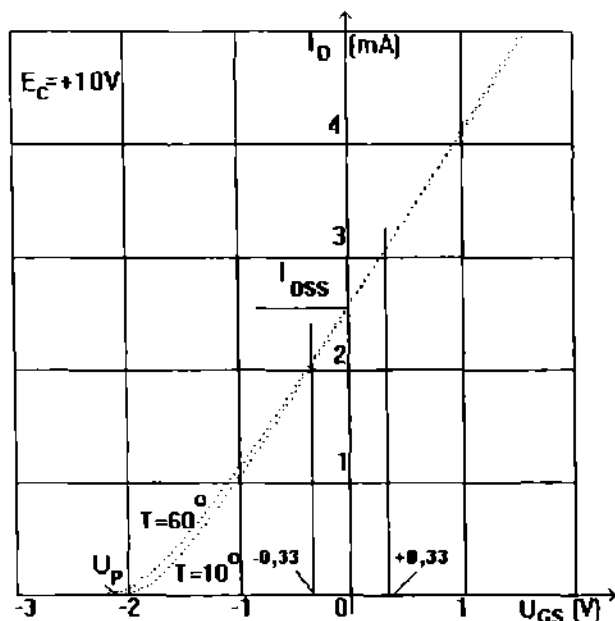


Fig.3.3 Caracteristica $U_{GS} - I_D$ ($E_C=10\text{ V}$) la 10 și 60 °C a MOS-FET BSV 81

Din analiza caracteristicilor , constatăm că tensiunea de prag nu depinde de tensiunea de alimentare E_C a montajului , iar variația temperaturii în sensul creșterii ei duce la micșorarea tensiunii de prag . Deoarece , în gama 10-60 °C , variația tensiunii de prag este sub 0,1 V. , în calculele de proiectare se poate neglija influența temperaturii asupra acesteia , astfel încât valoarea rezultată este :

$$U_P = -2\text{ V} . \quad (3.1)$$

Punctul static de funcționare (punctul Z) este , conform figurii 3.3 , definit de :

$$U_{GS} = -1,25\text{ V} . \quad I_D = 2,5\text{ mA} . \quad (3.2)$$

Intervalul de liniaritate maximă a circuitului de intrare , la variații termice normale (10 , 60) °C , care corespunde unui interval de pH (pentru electrodul de tip combinat având 55 mV. / pH) este :

$$\Delta U_{GS} = (-0,33 , +0,33)\text{ V} . \quad \Delta \text{pH} = (1 , 13) \quad (3.3)$$

O altă concluzie a caracteristicilor prezentate este aceea că , la măsurarea pH-ului circuitul de intrare are o caracteristică liniară . Neliniaritatea circuitului de intrare datorată variației temperaturii mediului este mai accentuată la măsurarea tensiunilor negative , apropiate de tensiunea de prag .

Din datele de catalog rezultă că tranzistorul BSV 81 prezintă :

- rezistența drenă - sursă R_{DS} de valoare foarte mare ($> 10^{11}\ \Omega$)
- capacitatea de intrare C_{GS} foarte mică ($< 5\text{ pF}$)
- capacitatea grilă - drenă C_{GD} foarte mică ($< 0,5\text{ pF}$)

adică toți parametrii care asigură impedanța de intrare ridicată a montajelor care utilizează acest tip de tranzistor sunt foarte buni .

U_{N-V}	I_{D-60}	I_{D-10}	U_{N-V}	I_{D-60}	I_{D-10}	U_{N-V}	I_{D-60}	I_{D-10}	U_{N-V}	I_{D-60}	I_{D-10}	U_{N-V}	I_{D-60}	I_{D-10}
-1.99	0.03	0.00	-1.24	0.39	0.34	-0.49	0.89	0.87	0.27	1.43	1.43	1.02	2.00	2.01
-1.95	0.03	0.00	-1.20	0.41	0.36	-0.45	0.92	0.89	0.30	1.46	1.46	1.06	2.03	2.04
-1.91	0.05	0.02	-1.16	0.43	0.39	-0.41	0.94	0.92	0.34	1.49	1.49	1.09	2.05	2.07
-1.88	0.06	0.02	-1.13	0.46	0.41	-0.37	0.97	0.95	0.38	1.52	1.51	1.13	2.08	2.10
-1.84	0.07	0.03	-1.09	0.48	0.44	-0.34	0.99	0.97	0.42	1.54	1.54	1.17	2.11	2.13
-1.80	0.08	0.04	-1.05	0.50	0.46	-0.30	1.02	1.00	0.45	1.57	1.57	1.21	2.14	2.16
-1.76	0.10	0.06	-1.01	0.53	0.49	-0.26	1.05	1.03	0.49	1.60	1.60	1.24	2.17	2.19
-1.73	0.12	0.07	-0.97	0.55	0.52	-0.22	1.07	1.06	0.53	1.63	1.63	1.28	2.20	2.22
-1.69	0.13	0.09	-0.94	0.58	0.54	-0.18	1.10	1.09	0.57	1.66	1.66	1.32	2.23	2.25
-1.65	0.15	0.10	-0.90	0.60	0.57	-0.15	1.13	1.11	0.61	1.69	1.69	1.36	2.26	2.27
-1.61	0.17	0.12	-0.86	0.63	0.59	-0.11	1.16	1.14	0.64	1.71	1.72	1.39	2.28	2.30
-1.58	0.19	0.14	-0.82	0.66	0.62	-0.07	1.18	1.17	0.68	1.74	1.75	1.43	2.31	2.33
-1.54	0.21	0.16	-0.79	0.68	0.65	-0.03	1.21	1.20	0.72	1.77	1.77	1.47	2.34	2.36
-1.50	0.23	0.18	-0.75	0.70	0.67	0.00	1.24	1.23	0.76	1.80	1.80	1.51	2.37	2.39
-1.46	0.25	0.20	-0.71	0.73	0.70	0.04	1.27	1.25	0.79	1.83	1.83	1.54	2.40	2.42
-1.43	0.27	0.22	-0.67	0.76	0.73	0.08	1.29	1.28	0.83	1.85	1.86	1.58	2.43	2.45
-1.39	0.30	0.25	-0.64	0.78	0.75	0.12	1.32	1.31	0.87	1.88	1.89	1.62	2.46	2.48
-1.35	0.32	0.27	-0.60	0.81	0.78	0.15	1.35	1.34	0.91	1.91	1.92	1.66	2.49	2.51
-1.31	0.34	0.29	-0.56	0.84	0.81	0.19	1.38	1.37	0.94	1.94	1.95	1.69	2.52	2.54
-1.28	0.36	0.32	-0.52	0.86	0.84	0.23	1.41	1.40	0.98	1.97	1.98	1.73	2.54	2.57

Tabelul 3.2 Determinări experimentale : $U_{N} - I_{D}$ (10 și 60 °C)

Analiza considerentelor teoretice și a diferitelor sisteme de măsurare a pH-ului precum și diferitele experimentări de blocuri funcționale efectuate , pun în evidență necesitatea utilizării :

- unui circuit diferențial de intrare realizat cu tranzistoare MOS - FET cu polarizare automată prevăzut cu o sursă de curent constant care să asigure impedența de intrare minim necesară și o rejecție de mod comun corespunzătoare . Având în vedere valorile relativ reduse ale surselor de alimentare s-a optat pentru varianta de circuit repetor (ieșirea în sursa tranzistorului)

- unui amplificator diferențial care să transforme tensiunea diferențială a circuitului de intrare într-o tensiune de ieșire obținută față de masă

- unei reacții negative unitare astfel încât să se realizeze " gardarea " intrării . La ieșire se obține o tensiune egală cu tensiunea de intrare astfel încât să se poată verifica ușor , dacă este necesar , tensiunea celei electrochimice

- unui potențiomtru de reglare a tensiunii de ieșire la valoarea zero atunci când valoarea pH-ului la intrare este : $pH = 7$ astfel încât să se poată realiza operația de compensare a eventualelor nesimetrii ale circuitului sau a potențialului de asimetrie a electrozilor

- unui filtru " trece - jos " de eliminare a zgomotelor .

În urma experimentărilor diverselor posibilități de realizare , pe baza considerentelor de proiectare prezentate , schema circuitului de intrare este prezentată în figura 3.4 ^{(67),(68)} :

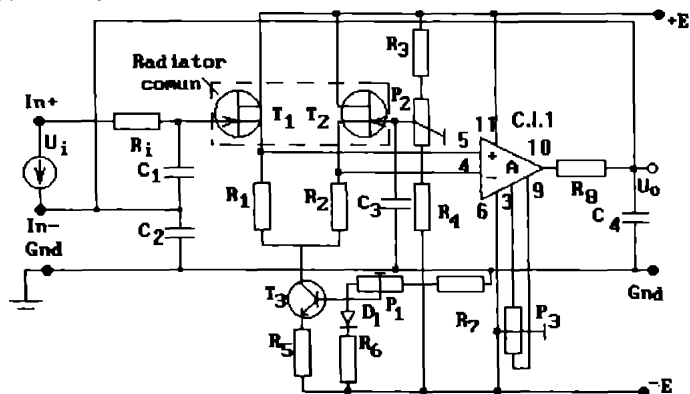


Fig. 3.4 Circuitul de intrare

Valorile tensiunilor de alimentare , stabilite ca parametri de proiectare , diferă foarte puțin , în cazul celor două variante , motiv pentru care , ca date de proiectare se consideră că :

$$+ E = + 5 V. \quad - E = - 5 V. \quad (3.4)$$

Tranzistorii T_1, T_2 sunt de tip ⁽⁶⁹⁾ :

$$T_1 = T_2 = BSV 81$$

care au tensiunea de prag : $U_P = -2 V.$

Punctul static de funcționare al tranzistorului T_1 este situat în punctul Z (figura 3.3) pentru a anula deriva termică a acestuia , pentru care : $I_{DT1} = 2,5 mA$

Amplificatorul diferențial de intrare este simetric dacă cele două tranzistoare ale sale respectă anumite condiții inițiale în ce privește împerecherea lor statică și dinamică iar rezistențele R_1 și R_2 au aceeași valoare (și clasă de precizie ridicată) ⁽⁷⁰⁾.

Pentru tranzistorul T_2 potențialul grilei se va alege egal cu potențialul grilei primului tranzistor pentru $pH = 7$ adică :

$$U_{GT2} = 0 \text{ V.} \quad (3.5)$$

Reglarea potențialului de asimetrie a electrozilor se va efectua modificând tensiunea de intrare a tranzistorului T_2 . Cum tensiunea de decalaj datorată componentelor electronice este mică (datorită sortării lor), variația maximă de potențial se va alege în funcție de variația maximă a potențialului de asimetrie a electrozilor în domeniul $(-1, 1)$ pH adică de maximum $0,1 \text{ V}$:

$$\Delta U_{P2} = 0,1 \text{ V.} \quad (3.6)$$

Se alege curentul prin P_2 (I_{P2}) la valoarea :

$$I_{P2} = 0,3 \text{ mA.} \quad (3.7)$$

Deoarece curentul de grilă al tranzistorului T_2 este neglijabil în raport cu curentul prin P_2 , rezultă următoarele valori :

$$R_3 = (E_c - \Delta U_{P2}) / I_{P2} = 4,9 / 0,3 = 16 \text{ K } \Omega ; \quad P_2 = 0,1 / 0,3 = 0,4 \text{ K } \Omega \quad (3.8)$$

$$P_2 = 1 \text{ K } \Omega ; \quad R_3 = R_4 = 15 \text{ k}\Omega$$

Determinarea rezistenței R_1 din sursa tranzistorului trebuie să țină cont de faptul că circuitul este un circuit repetor iar excursia maximă a tensiunii de intrare este (în cazul utilizării electrodului combinat) :

$$U_{in \text{ max pl}} = 0,056 \cdot 7 = 0,3942 \text{ V.} \quad (3.9)$$

Ca dată de proiectare, în cazul măsurării tensiunii de intrare, din necesitatea respectării standardelor internaționale această valoare s-a considerat a fi de 2 V . Deci :

$$R_1 = U_{in \text{ max}} / I_{DT1} = 2 / 2,5 = 0,8 \text{ k}\Omega \quad (3.10)$$

Valoarea standard acoperitoare este : $R_1 = R_2 = 1 \text{ k}\Omega$

Punctul static de funcționare al tranzistoarelor T_1, T_2 este definit de următoarele valori : $U_{GT1} = U_{GT2} = 0 \text{ V.}$; $U_{DST1} = U_{DST2} = 3,75 \text{ V.}$; $I_{DT1} = I_{DT2} = 2,5 \text{ mA}$

Tranzistorul T_3 are rolul unui generator de curent constant. Alegerea tranzistorului nu este impusă de nici o restricție, motiv pentru care tipul acestuia este unul uzual : $T_3 = \text{BC } 107$

Curentul prin tranzistor are valoarea :

$$I_{CT3} = 2 \cdot I_{DT1} = 2 \cdot 2,5 = 5 \text{ mA.} \quad (3.11)$$

Pentru calculul rezistenței R_5 se are în vedere următoarea ecuație :

$$I_{CT3} R_5 + U_{CET3} + I_{DT1} R_1 + U_{DST1} = E_c - (-E_c) \quad (3.12)$$

Tranzistorul T_3 trebuie să aibă punctul de funcționare în zona activă, motiv pentru care se alege o valoare mai scăzută a rezistenței R_5 : $R_5 = 100 \Omega$

Din relația 3.12 rezultă :

$$5 R_5 + U_{CET3} = 10 - 2,5 - 3,75 = 3,75 \text{ V.} \quad U_{CET3} = 3,75 - 0,5 = 3,25 \text{ V.}$$

Punctul static de funcționare al tranzistorului T_3 este definit de următoarele valori : $I_{CT3} = 5 \text{ mA}$, $U_{CET3} = 3,25 \text{ V}$.

Compensarea efectelor negative ale curentului generatorului de curent constant datorate variației temperaturii mediului se realizează introducând în circuitul de polarizare a bazei dioda D_1 .

Variația caracteristicii statice a unei diode de tip 1 N 4148 polarizată direct la temperaturile de 10 și $60 \text{ }^\circ\text{C}$ este prezentată în figura 3.5 :

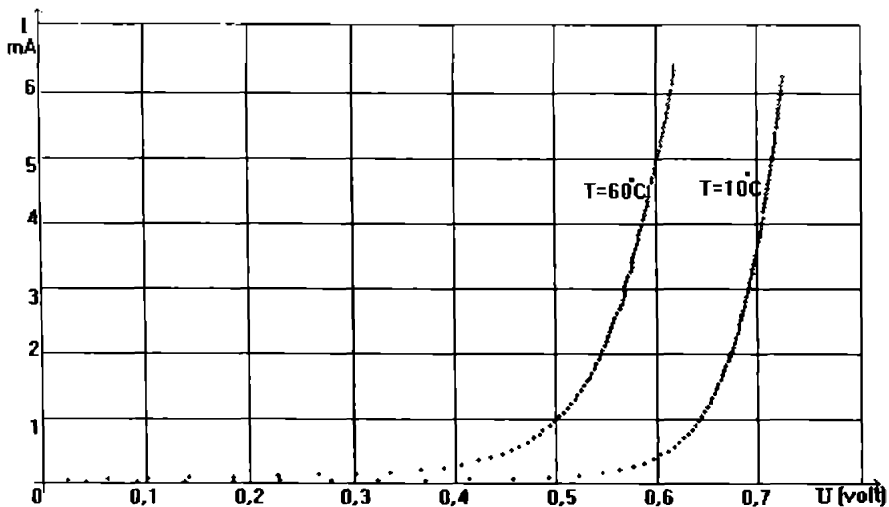


Fig. 3.5 Caracteristica statică ($t = 10$ și 60 °C) a diodei 1N4148 polarizată direct

În urma testelor efectuate, dioda care prezintă forma de dependență a caracteristicii statice cu temperatura cât mai apropiată de joncțiunii BE a tranzistorului de tip BC 107 este 1 N 4148⁽⁷⁰⁾. Deci: $D_1 = 1 N 4148$

Tranzistorul BC 107 are factorul de amplificare mare ($\beta > 100$) la curentul de 5 mA, motiv pentru care putem neglija influența curentului de bază ($I_B \approx I_C / \beta$) asupra divizorului de tensiune necesar polarizării bazei tranzistorului T_3 .

Pentru a compensa cât mai bine efectele temperaturii mediului asupra generatorului de curent constant, curentul prin dioda D_1 trebuie să fie egal cu curentul prin tranzistor:

$$I_{D1} = I_{CT3} = 5 \text{ mA} \quad (3.13)$$

Pentru a putea modifica potențialul bazei, deci curentul tranzistorului T_3 la valoarea dorită, se introduce în circuitul de polarizare al bazei un potențiometrul semireglabil (P_1). Deoarece, conform relației 3.13:

$$U_{R5} = U_{R6} \Rightarrow R_5 = R_6 \quad (3.14)$$

rezultă că:

$$R_7 + P_1 = (-E_c - I_{D1} R_6 - U_{D1}) / I_{D1} = (5 - 5 \cdot 0,1 - 0,6) / 5 = 780 \Omega \quad (3.15)$$

Alegând valoarea potențiometrului P_1 rezultă următoarele valori:

$$P_1 = 100 \Omega ; \quad R_6 = 100 \Omega ; \quad R_7 = 680 \Omega$$

Punctul static de funcționare al tranzistorului T_3 este definit de următoarele valori (măsurate față de Gnd):

$$U_{BT3} = 3,9 \text{ V} ; \quad U_{ET3} = 4,5 \text{ V} ; \quad U_{CT3} = 1,25 \text{ V}.$$

Amplificatorul operațional utilizat trebuie să aibă o derivă termică cât mai mică și a cărui tensiune de offset să poată fi reglată fin. În tabelul 3.3 sunt prezentate câteva exemple de amplificatoare operaționale^{(71),(72),(73)}.

În condiții normale de utilizare se alege un amplificator de uz general, și anume:

$$\text{C.I. 1} = \beta A 741$$

Tip	Utilizare	Curent alimentare	Curent de offset	Deriva termică	Rejecție mod comun
βA 741	uz general	2,5 mA	50 nA		70 dB
βM 108	derivă termică redusă	0,6 mA	0,2 nA	1 μV / °	110 dB
βM 201	de precizie	3 mA	20 nA	15 μV / °	70 dB

Tabelul 3.3 Principalele caracteristici ale unor amplificatoare operaționale

La cerere, acesta poate fi înlocuit, la variații mari ale temperaturii mediului, cu un amplificator cu derivă termică redusă sau cu un amplificator de precizie, în cazul determinărilor industriale.

Potențiometrul de reglaj al tensiunii de offset recomandat pentru acest circuit are valoarea :

$$P_3 = 10 \text{ k}\Omega$$

Având în vedere puterea maximă disipată de amplificatorul operațional se recomandă introducerea rezistenței R_8 , astfel încât curentul să nu depășească valoarea maxim admisibilă :

$$R_8 = 100 \Omega$$

Rezistența de intrare este astfel aleasă încât să fie satisfăcută condiția impedanței minime de intrare (conform datelor de proiectare inițiale) :

$$R_i = 20 \text{ M}\Omega$$

Rezistența R_i împreună cu condensatorul C_1 formează un filtru de tip trece - jos care are rolul de a înlătura componentele parazite care pot apărea la intrare (datorită cablului de legătură a traductorului). Alegând frecvența de tăiere $f_T = 50 \text{ Hz}$, rezultă următoarea valoare pentru condensatorul C_1 :

$$C_1 = 1 / (f_T \cdot R_i) = 1 / (50 \cdot 20 \cdot 10^6) = 1 \text{ nF} \quad (3.16)$$

Condensatoarele C_2 , C_3 , C_4 sunt condensatoare de decuplare având valorile :

$$C_2 = C_4 = 0,1 \mu\text{F} \quad ; \quad C_3 = 100 \mu\text{F}$$

Amplificarea circuitului de intrare este unitară datorită reacției existente între ieșire și intrare .

3.1.2 Circuitul de conversie și afișare

În urma diferitelor variante experimentate ⁽⁷⁴⁾, circuitul de conversie și afișare utilizat este C.I. MMC 7106 . Schema circuitului de conversie și afișare aleasă este prezentată în figura 3.6 ⁽⁵⁹⁾. Acest circuit reprezintă de fapt un voltmetru electronic care poate măsura, în varianta prezentată, o tensiune continuă de intrare având excursia maximă de +/- 0,2 V sau în cazul variantei portabile de +/- 2 V.

Circuitul se alimentează cu o singură tensiune de alimentare având valoarea :

$$+ E = + 5 \text{ V.}$$

Valoarea tensiunii de referință externă depinde de valoarea tensiunii de intrare și de numărul afișat . Dacă tensiunea de intrare este 0,1999 V. (1,999 V.) numărul afișat este 1999 iar tensiunea de referință are valoarea tipică :

$$U_{\text{Ref.L}} = U_{\text{inmax}} / 2 = U_{\text{Ref.H}} - U_{\text{ref.L}} = 100 \text{ mV} \quad ; \quad U_{\text{Ref.L}} = U_{\text{inmax}} / 2 = 1000 \text{ mV} \quad (3.17)$$

Pentru a se obține această tensiune, având în vedere fluctuațiile destul de mari ale tensiunii de alimentare în cazul variantei portabile când sistemul este alimentat de la baterii, este necesară utilizarea unei tensiuni stabilizate .

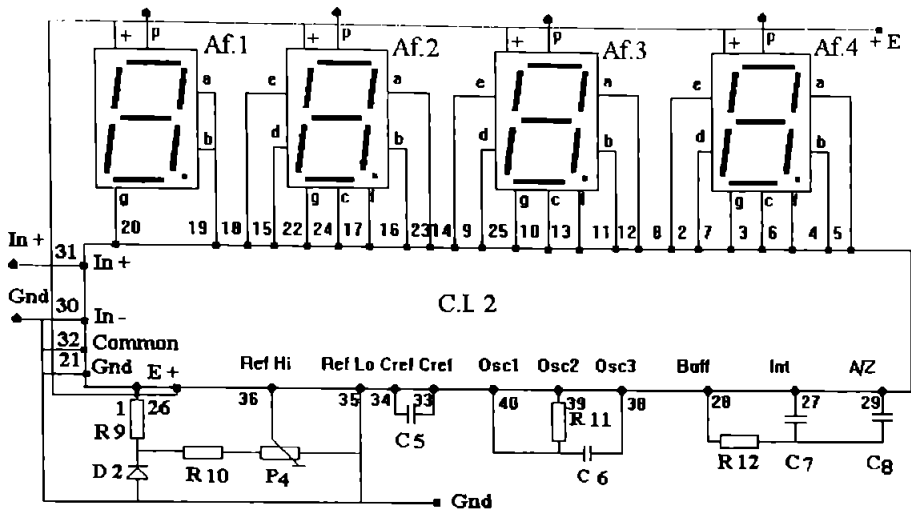


Fig. 3.6 Circuitul de conversie și afișare

Un coeficient de stabilizare suficient de bun (având în vedere consumul redus) îl asigură utilizarea unei diode Zener sau o diodă semiconductoră polarizată direct.

Având în vedere valoarea tipică a U_{ref} se utilizează dioda semiconductoră polarizată direct și anume:

$$D_{2I} = 1N4148 \quad ; \quad D_{2II} = 1N4148$$

Din graficul caracteristicii statice (figura 3.5) al acestui tip de diodă se alege curentul necesar obținerii unui coeficient de stabilizare cât mai bun:

$$I_{D2} = 4,4 \text{ mA}$$

Rezultă:

$$R_9 = (E - U_{D2}) / I_{D2} = (5 - 0,6) / (4,4 \cdot 10^{-3}) = 1 \text{ k}\Omega \quad (3.18)$$

O valoare cât mai exactă a tensiunii de referință se obține prin utilizarea unui potențiomtru multitură. Pentru a nu micșora coeficientul de stabilizare este necesar ca curentul prin R_{10} să fie mult mai mic decât curentul prin R_9 . Rezultă:

$$R_{10} + P_4 = U_{D2} / (I_{D2} / 10) = 0,6 / (4,4 \cdot 10^{-2}) = 12 \text{ k}\Omega \quad (3.19)$$

Alegând valoarea potențiometrului P_4 obținem:

$$P_4 = 2 \text{ k}\Omega \quad ; \quad R_{10} = 10 \text{ k}\Omega$$

Valoarea condensatorului de referință (C_5) recomandată, când tensiunea de referință se obține față de masă (Gnd.) este:

$$C_5 = 0,1 \mu\text{F}$$

Frecvența oscilatorului intern (figura 2.38) depinde de valoarea rezistenței R_{11} și a condensatorului C_6 :

$$f_{osc} = 0,45 / (R_{11} C_6) \quad (3.20)$$

Un ciclu complet de măsurare se efectuează în 4000 de perioade de tact iar frecvența oscilatorului este divizată cu 4 pentru a se obține frecvența de tact (figura 2.38). Pentru a obține o rejecție maximă a frecvenței de 50 Hz. este necesar ca ciclul de măsurare să se efectueze într-un interval de timp multiplu al perioadei $1/50$.

Alegând frecvența oscilatorului de 40 kHz. este îndeplinită această condiție.

caz în care se obțin 2,5 cicluri / secundă . Funcționarea optimă a oscilatorului , la recomandarea producătorului , implică pentru :

$$R_{11} = 100 \text{ K}\Omega$$

Rezultă conform relației 3.20 :

$$C_6 = 0,45 / (40 \cdot 10^3 \cdot 10^5) = 110 \text{ pF}$$

Valoarea standard aleasă este :

$$C_6 = 100 \text{ pF.}$$

În cazul în care este necesară o rejecție mai bună a frecvenței de 50 Hz. , adică o frecvență riguroasă de 40 kHz. , reglarea frecvenței oscilatorului se va face prin modificarea valorii rezistenței R_{11}

Rezistența R_{12} trebuie astfel dimensionată încât integratorul (figura 2.37) să funcționeze corect . Neliniariitățile pe care acesta le poate introduce sunt neglijabile dacă valoarea rezistenței , pentru domeniul de măsurare 0,2 (2) V / scală , este :

$$R_{12I} = 47 \text{ k}\Omega \quad ; \quad R_{12II} = 47 \text{ k}\Omega$$

Condensatorul C_7 , de integrare , trebuie astfel dimensionat încât , la valoarea maximă a tensiunii de intrare , să nu se satureze integratorul . Valoarea recomandată de fabricant este :

$$C_7 = 0,22 \text{ }\mu\text{F}$$

Valoarea condensatorului C_8 , de auto-zero , are influență asupra eliminării zgomotului propriu sistemului , mai ales pentru domeniul ales (0,2 sau 2 V.) . Din acest motiv se recomandă o valoare mai mare :

$$C_{8I} = 0,47 \text{ }\mu\text{F} \quad ; \quad C_{8II} = 0,047 \text{ }\mu\text{F}$$

În funcție de tipul sursei utilizată (baterii sau rețea) se alege și tipul de afișaj (în funcție de curentul absorbit) și anume :

Af.1 - Af.4 = MDE 2201 (baterii) ; Af.1 - Af.4 = LA - 5461 (rețea)

Primul tip de afișaj are dimensiuni mai mici și deci și nun consum mai redus (de două ori față de al doilea) . Datorită regimului de funcționare secvențial al afișării , se poate alege totuși (la cerere) și cel de-al doilea tip de afișaj în cazul variantei portabile datorită dimensiunii mai mari și culorii diferite (verde față de roșu în primul caz) .

3.1.3 Blocul de funcțiuni

În cadrul unui sistem de măsurare a pH - ului trebuie să existe și :

- un circuit de compensare a pH - ului cu temperatura
- un circuit de modificare a amplificării astfel încât să se poată efectua operația de calibrare (în funcție de valorile unor standarde de pH - soluții tampon) și de electrodul utilizat
- un circuit de măsurare și afișare a temperaturii mediului de lucru ⁽⁷⁵⁾
- un circuit de selecție a modului de lucru :
 - compensare cu temperatura :
 - manuală
 - automată
 - afișare mV , pH sau temperatura mediului

circuite care pot fi reunite sub denumirea de bloc de funcțiuni .

În urma experimentărilor diverselor scheme realizate pe baza considerentelor teoretice prezentate, circuitul de compensare a pH - ului cu temperatura în mod manual și automat are schema bloc prezentată în figura 3.7 :

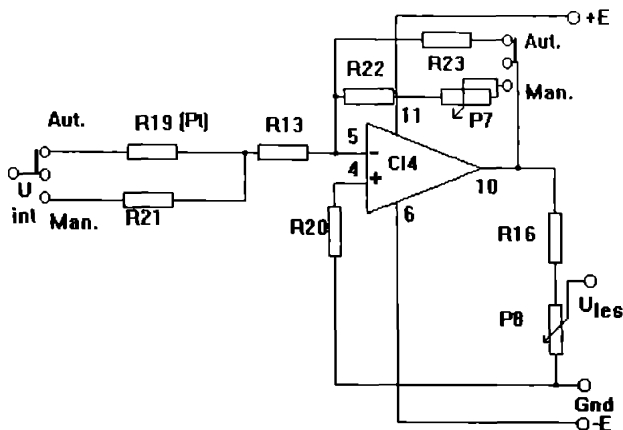


Fig. 3.7 Circuit de compensare a valorii pH-ului cu temperatura

Compensarea pH-ului cu temperatura, în mod automat, utilizează circuitul de amplificare inversor prezentat în figura 2.15. Pornind de la relațiile 2.23 scrise pentru acest circuit inversor, de la relația 2.24 și tabelul 1.1 care definesc variația pH-ului cu temperatura, rezultă că :

- amplificatorul operațional utilizat este de tip :

$$C.I. 4 = \beta A 741$$

- termorezistența utilizată este de tip Pt-100 :

$$R_{19} = Pt - 100$$

- valoarea rezistenței legată în serie cu termorezistența este :

$$R_{13} = 6,55 \Omega$$

Alegând rezistența de reacție : $R_{23} = 400 \Omega$

rezultă :

-amplificarea etajului (calculată la $0^\circ C$) :

$$A_{U_{CI4}} = - R_{23} / (R_{19} + R_{13}) = - 400 / 106,55 = - 3,75 \quad (3.21)$$

- valoarea rezistenței R_{20} rezultă din următoarea formulă :

$$R_{20} = (R_{19} + R_{13}) \parallel R_{23} \quad (3.22)$$

$$\text{- la } 0^\circ C : R_{20} = 106,55 \cdot 400 / 506,55 = 84,1 \Omega$$

$$\text{- la } 100^\circ C : R_{20} = 145,55 \cdot 400 / 545,55 = 106,7 \Omega$$

Valoarea standard aleasă este o medie a acestor valori : $R_{20} = 100 \Omega$

Trasarea caracteristicii statice a acestui circuit, pentru două valori de temperatură, este prezentată în figura 3.8. În figură R_i reprezintă rezistența R_{19} iar R_r reprezintă rezistența R_{23} .

Corecția valorii pH-ului cu temperatura în " Regimul de lucru manual " impune trecerea comutatorului cu două poziții (figura 3.7) în poziția " Man. ". Pentru ca această modificare să nu afecteze și restul sistemului este necesar ca :

- valoarea rezistenței R_{21} să fie egală cu a celei înlocuite (R_{19}), deci :

$$R_{21} = 100 \Omega$$

- amplificarea etajului să se păstreze .Deci :

$$R_{23} / (R_{19} + R_{13}) = (R_{22} + P_7) / (R_{21} + R_{13}) = A_{U_{CI4}}$$

$$R_{22} + P_7 = (R_{21} + R_{13}) \cdot R_{23} / (R_{19} + R_{13}) \quad (3.23)$$

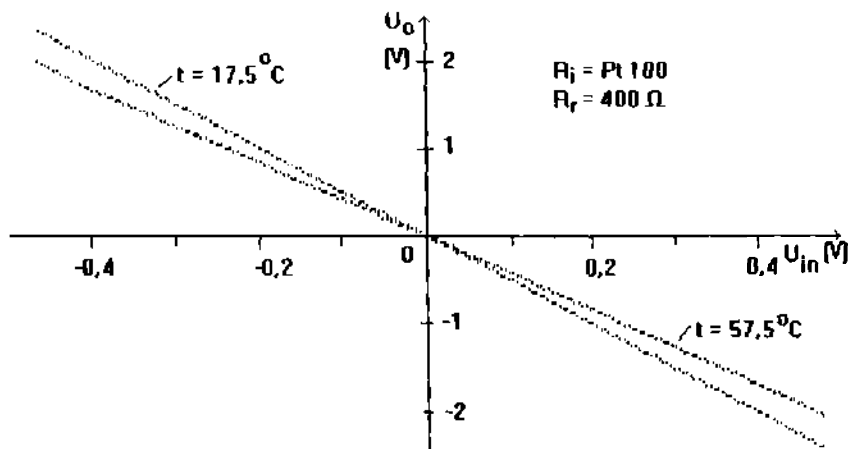


Fig.3.8 Modificarea pantei caracteristicii statice în funcție de temperatură

Pentru valorile extreme ale temperaturii se obține :

- la 0 °C : $R_{22} + P_7 = (100 + 6,55) \cdot 400 / (100 + 6,55) = 400 \Omega$

- la 100 °C : $R_{22} + P_7 = (100 + 6,55) \cdot 400 / (139 + 6,55) = 292,8 \Omega$

Prin alegerea unor valori standard rezultă deci că :

$$R_{22} = 300 \Omega ; P_7 = 100 \Omega$$

Calculul divizorului tensiunii de ieșire utilizat $R_{16} - P_8$ se va face în funcție de raportul de divizare necesar .

În urma experimentărilor diverselor posibilități de realizare , circuitul de conversie a temperaturii într-o tensiune are schema prezentată în figura 3.9 :

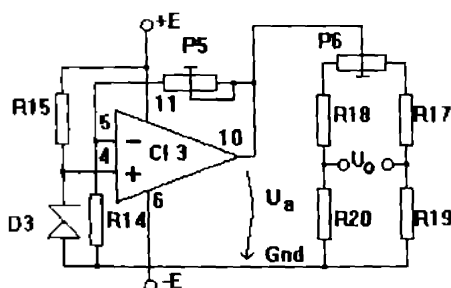


Fig.3.9 Circuit de conversie temperatură - tensiune

Elementul sensibil utilizat este o termorezistență Pt - 100 :

$$R_{19} = 100 \Omega \text{ la } 0^\circ \text{C (Pt - 100)}$$

Puntea Wheatstone are sensibilitate maximă dacă , la echilibru, toate rezistențele din brațele punții sunt egale . Deci :

$$R_{17} = R_{18} = R_{20} = 100 \Omega$$

Datorită dispersiei componentelor (de până la + / - 5 %) este necesară introducerea potențiometrului P_6 pentru echilibrarea punții . Valoarea sa este :

$$P_n = (5 + 5) \cdot 100 / 100 = 10 \Omega \quad (3.24)$$

Sursa stabilizată de tensiune, U_0 de alimentare a punții de măsurare, are în componența sa un amplificator operațional de uz general (tabelul 3.3), și anume :

$$C.I. 3 = \beta A 741$$

Tensiunea U_0 , dependentă de temperatură, se obține în diagonala punții, motiv pentru care este necesară utilizarea unui amplificator diferențial pentru a putea fi afișată direct valoarea temperaturii cu dispozitivul de conversie și afișare utilizat.

Pentru reducerea prețului de cost și simplificarea montajului se va utiliza ca amplificator C.I.4 din circuitul de compensare a valorii pH-ului cu temperatura.

Schema circuitului de măsurare a temperaturii este ilustrată în figura 3.10 :

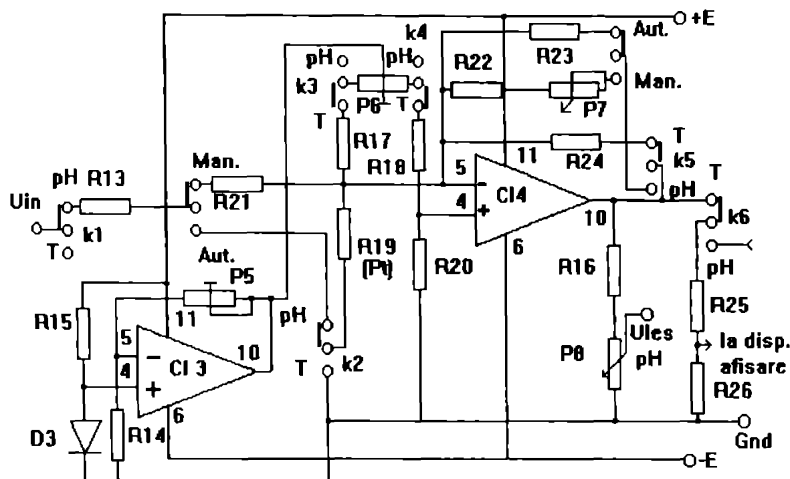


Fig.3.10 Circuit de măsurare a temperaturii

Din caracteristicile circuitului de conversie și afișare, pentru ca valoarea afișată să fie direct în $^{\circ}C$ este necesar ca la temperatura de :

- $0^{\circ}C$ tensiunea de ieșire să fie de $0V$.

- $100^{\circ}C$ tensiunea de ieșire să fie de $0,1V$.

Deoarece valoarea maximă a tensiunii de intrare a circuitului de conversie și afișare este de $0,2V$, pentru a putea verifica direct, cu precizie ridicată, tensiunea celulelor electrochimice, la ieșirea blocului de funcțiuni se utilizează un circuit de divizare al tensiunii. Acesta este alcătuit din rezistențele :

$$R_{25} = 1 k\Omega ; R_{26} = 100 \Omega$$

având un factor de divizare :

$$k_1 = R_{26} / (R_{26} + R_{25}) = 100 / 1100 = 0.09 \quad (3.25)$$

În cazul variantei portabile acest divizor lipsește deoarece tensiunea maximă de intrare a circuitului de conversie și afișare este de $2V$.

Alegând rezistența de reacție în regimul de măsurare a temperaturii a amplificatorului :

$$R_{24} = 200 \Omega$$

rezultă următorul coeficient de amplificare în regimul de măsurare a temperaturii :

$$A_{UC14} = R_{24} / R_{19} = 2$$

Pe baza relațiilor 2.20 și 2.26 se exprimă tensiunea de ieșire necesară cu care putem calcula valoarea necesară a tensiunii de alimentare a punții U_a :

$$U_{af} = A_{UC14} \cdot k_1 \cdot U_0 = A_{UC14} \cdot k_1 \cdot 0,0039 \cdot U_a \cdot t / 2 \quad (3.26)$$

unde prin U_{af} s-a notat tensiunea la intrarea circuitului de conversie și afișare iar prin " t " temperatura în ° C . Pentru valoarea temperaturii de 100 ° C se obține :

$$U_a = 2 \cdot 0,1 / (2 \cdot 0,09 \cdot 0,0039 \cdot 100) = 2,85 \text{ V}$$

Deoarece , conform relației 2.20 :

$$U_a = (1 + P_5 / R_{14}) U_{D3} \quad (3.27)$$

vom alege ca diodă stabilizatoare de tensiune o diodă stabilizatoare care să aibe tensiunea de stabilizare mai mică de 2 V , , adică dioda :

$$D_3 = 1 \text{ N } 4148$$

polarizată direct cu curentul : $I_{D3} = 4,4 \text{ mA}$.

Rezultă :

$$R_{15} = (+ E - U_{D3}) / I_{D3} = 4,4 \cdot 10^3 / 4,4 = 1 \text{ k}\Omega \quad (3.28)$$

Rezistențele de intrare ale amplificatorului operațional trebuie să fie de valori apropiate sau egale , deci : $R_{14} = R_{15} = 1 \text{ k}\Omega$

Din relația 3.30 se calculează valoarea rezistenței P_5 :

$$P_5 = (U_a - U_{D3}) \cdot R_{14} / U_{D3} = (2,84 - 0,6) / 0,6 = 3,77 \text{ k}\Omega$$

Reglajul fin al valorii tensiunii de alimentare a punții se face cu ajutorul potențiometrului P_5 . Valoarea standard aleasă , care acoperă un domeniu de reglaj suficient de mare , este :

$$P_5 = 5 \text{ k}\Omega$$

Funcționarea schemei în cele două regimuri distincte :

- măsurarea pH-ului notată în figura 3.10 cu - pH
- măsurarea temperaturii notată în figura 3.10 cu - T

implică folosirea unui comutator cu 6 poziții , notate în figura 3.10 cu k1-k6 , la fiecare poziție fiind specificat regimul de funcționare .

Din caracteristicile tehnice ale electrozilor , prezentate în capitolul 1 , rezultă că neliniaritatea maximă a pantei admisă este de 6 % din valoarea sa teoretică .

Reglarea pantei se face utilizând montajul prezentat în figura 2.16 pentru care s-a trasat , în figura 3.11 , caracteristica statică pentru două valori ale rezistenței de reacție :

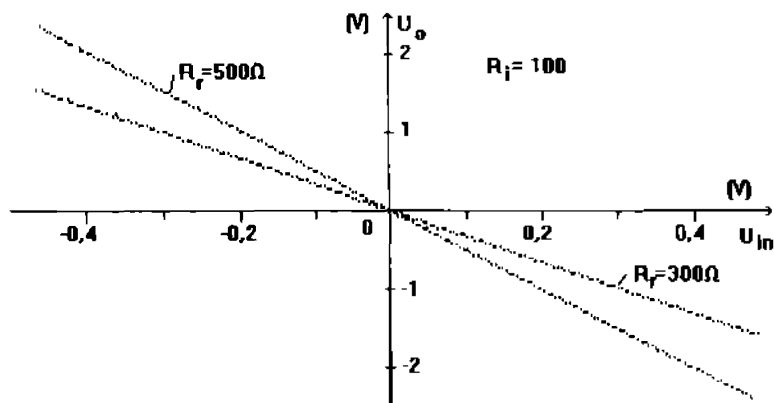


Fig.3.11 Modificarea amplificării în funcție de modificarea rezistenței de reacție

Calculul amplificării, deci a tensiunii necesare de ieșire a blocului de funcțiuni ține cont de:

- datele de proiectare ale circuitului de conversie și afișare și anume de tensiunea maximă de intrare (0,2 sau 2 V.) și de numărul maxim afișat (1999). Considerentele teoretice prezentate în capitolul 1 au pus în evidență precizia maximă teoretică care se poate atinge la determinarea pH-ului și anume de $\pm 0,01$ pH motiv pentru care este suficientă afișarea pH-ului cu doar două virgule zecimale.

- tensiunea de intrare U_{pH} a acestuia și anume tensiunea de ieșire a celulei electrochimice (amplificarea circuitului de intrare în tensiune este unitară).

Pentru a putea afișa direct unitățile de pH este necesar ca tensiunea U_{pH} din lanțul de măsurare să fie însumată cu o tensiune astfel încât la intrarea circuitului de conversie și afișare să se obțină valorile prezentate în tabelul 3. 4 :

U(mV)	0	10	20	30	40	50	60	70
pH	00,00	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00
U(mV)	80	90	100	110	120	130	140	
pH	8,00	9,00	10,00	11,00	12,00	13,00	14,00	

Tabel 3.4 Caracteristica U_m - pH afișat a circuitului de conversie și afișare

Schema circuitului de însumare și de modificare a pantei rezultată în urma diverselor variante experimentate este prezentată în figura 3.12 ⁽⁷⁶⁾ :

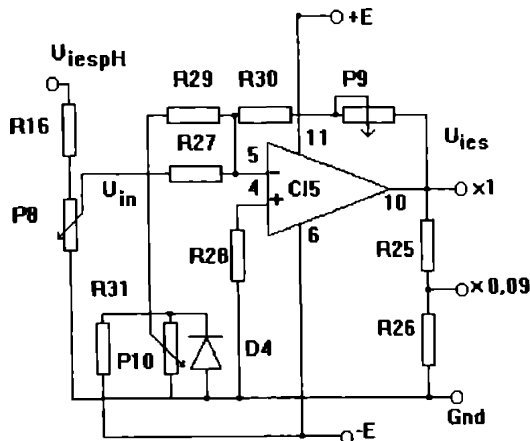


Fig. 3.12 Circuit de însumare și de modificare a pantei

Amplificatorul operațional utilizat este de tipul :

C.I. 5 = BA 741

Conform tabelului 3.4 tensiunea de intrare a circuitului de conversie și afișare este de valoare mică (maxim 140 mV.), motiv pentru care la ieșirea blocului de funcțiuni este prevăzut un circuit de divizare alcătuit din rezistențele R_{25} și R_{26} având factorul de divizare k_1 .

Din tabelul 3.4 și din relația 2.26 se calculează tensiunea de însumare necesară la intrarea C.I.5 în funcție de amplificarea acestuia A_{CIS} . Dacă $A_{CIS} = 2$ atunci :

$$U_{D10} = -U_{pH1} \cdot (k_1 \cdot A_{CIS}) = -0,07 / (0,09 \cdot 2) = -0,385 \quad (3.29)$$

Această tensiune este de valoare mică , motiv pentru care vom alege ca diodă stabilizatoare de tensiune dioda : $D_4 = 1N4148$ polarizată direct . Din figura 3.5 rezultă că la curentul $I_{D4} = 5 \text{ mA}$ tensiunea stabilizată este $U_{D4} = 0,6 \text{ V}$. Deci :

$$I_{D4} = 5 \text{ mA} \quad U_{D4} = 0,6 \text{ V}$$

Valoarea rezistenței R_{31} se calculează cu formula :

$$-(-E) - U_{D4} = I_{D4} \cdot R_{31} ; \quad R_{31} = (5 - 0,6) / 5 = 0,88 \text{ k}\Omega \quad (3.30)$$

Valoarea standard aleasă este : $R_{31} = 1 \text{ k}\Omega$

Pentru a nu influența coeficientul de stabilizare al diodei curentul prin potențiometrul P_{10} trebuie să fie de aproximativ 10 ori mai mic decât curentul prin diodă . Valoarea acestui potențiometru , de reglare al punctului de zero al aparatului prin peplarea fină a tensiunii însumate , se calculează cu formula :

$$P_{10} = 10 \cdot U_{D4} / I_{D4} \quad P_{10} = 6 / 5 = 1,2 \text{ k}\Omega \quad (3.31)$$

Potențiometrul standard ales este un potențiometru multitură de valoare :

$$P_{10} = 1 \text{ k}\Omega$$

Potențiometrele multitură de această valoare sunt fiabile , motiv pentru care se alege și potențiometrul P_9 de același tip : $P_9 = 1 \text{ k}\Omega$

Extinderea domeniului de reglare a pantei permite eliminarea punctului suplimentar de reglaj al amplificării pentru C.I.4 , motiv pentru care domeniul de reglare al amplificării cu ajutorul potențiometrului P_9 este de $+ / - 10 \%$ din valoarea totală . Această alegere ne permite calcularea rezistenței R_{30} :

$$0,9 \cdot A_{CIS} \cdot (R_{30} + P_{10}) = 1,1 \cdot A_{CIS} \cdot R_{30} \Rightarrow 0,2 \cdot A_{CIS} R_{30} = 0,9 \cdot A_{CIS} \cdot P_{10} \quad (3.32)$$

$$R_{30} = 0,9 \cdot 2 / (0,2 \cdot 2) = 4,5 \text{ k}\Omega$$

Valoarea standard aleasă este : $R_{30} = 4,7 \text{ k}\Omega$

Conform relației 2.26 se calculează valoarea rezistenței de intrare R_{27} :

$$R_{27} = (R_{30} + 0,5 \cdot P_9) / A_{CIS} ; \quad R_{27} = 2,6 \text{ k}\Omega \quad (3.33)$$

Valoarea standard aleasă este : $R_{27} = 2,7 \text{ k}\Omega$

Cele trei rezistențe de intrare ale C.I. 5 trebuie să fie egale deci :

$$R_{28} = 2,7 \text{ k}\Omega \quad R_{29} = 2,7 \text{ k}\Omega$$

Stabilirea coeficientului de divizare k_2 :

$$k_2 = P_8 / (P_8 + R_{16}) \quad (3.34)$$

se face având în vedere :

- excursia de tensiune obținută la ieșirea circuitului de intrare pentru variația pH-ului cu o unitate :

$$\Delta U_{ms / pH} = 0,059 \text{ V}$$

- amplificarea circuitului de compensare a valorii pH-ului cu temperatura :

$$A_{(K)4} = -3,75$$

- amplificarea circuitului de însumare și de modificare a pantei :

$$A_{1CIS} = -2$$

- coeficientul de divizare k_1 :

$$k_1 = 0,09$$

-excursia de tensiune necesară la intrarea circuitului de conversie și afișare pentru variația pH-ului cu o unitate :

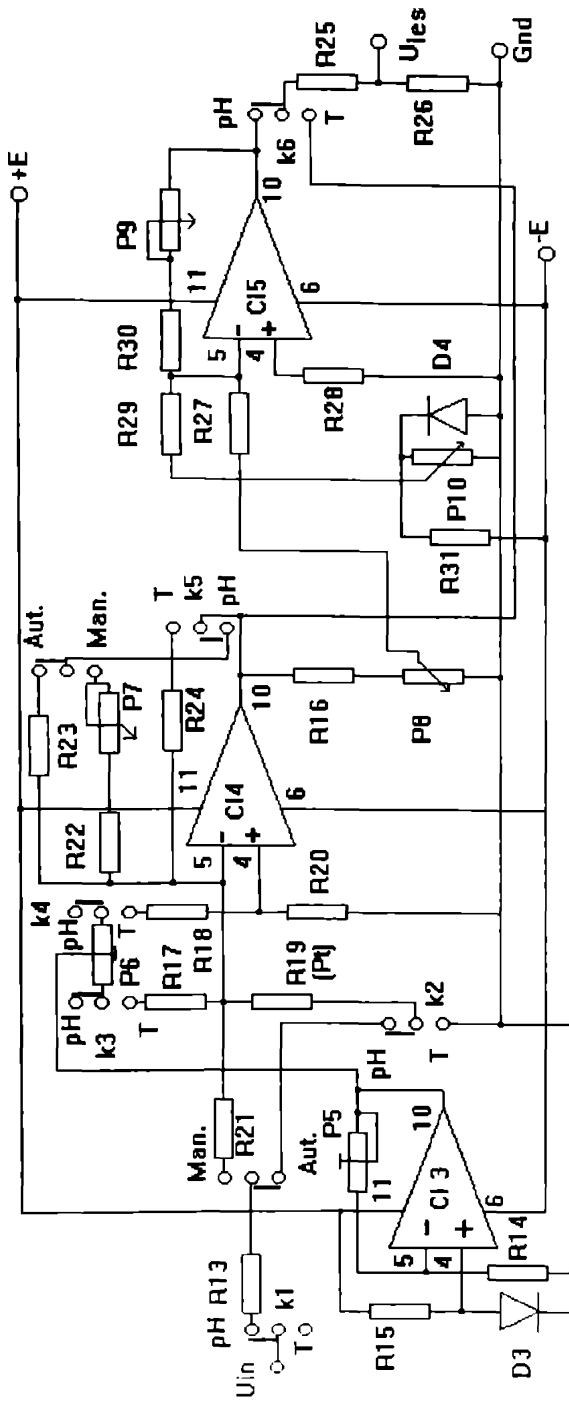


Fig.3.13 Schema blocului de funcțiuni

$$\Delta U_{\text{int}/\text{pH}} = 0,01 \text{ V}$$

$$\Delta U_{\text{int}/\text{pH}} = A_{\text{UC14}} \cdot \Delta U_{\text{ies}/\text{pH}} \cdot k_2 \cdot A_{\text{UC15}} \cdot k_1 \quad (3.35)$$

Relația 3.38 permite calcularea coeficientului k_2 :

$$0,01 = 3,75 \cdot 0,059 \cdot k_2 \cdot 2 \cdot 0,09 \quad ; \quad k_2 = 0,25$$

Dacă se alege $P_8 = 100 \Omega$, acest factor de divizare se obține dacă rezistența R_{16} are valoarea:

$$R_{16} = P_8 \cdot k_2 / (1 - k_2) = 100 \cdot 0,25 / 0,75 = 330 \Omega \quad (3.36)$$

Pentru a putea regla valoarea coeficientului de amplificare k_2 , valoarea reală trebuie să fie mai mică, deci: $R_{16} = 270 \Omega$

Schema totală a blocului de funcțiuni, obținută pe baza considerentelor de proiectare, este prezentată în figura 3.13.

Comutatorul modului de lucru pH - T este simbolizat în poziția de măsurare a pH-ului iar comutatorul de compensare a variației pH-ului cu temperatura în poziția "Automat".

3.1.4 Circuitul de alimentare

Circuitul de alimentare trebuie să asigure tensiunile necesare funcționării sistemului, atât în cazul utilizării variantei portabile, cât și în cazul variantei fixă.

În cazul variantei portabile, sursa de alimentare este alcătuită din 6 baterii B1 - B6, de tip 3 R 12, conectate ca în figura 3.14:

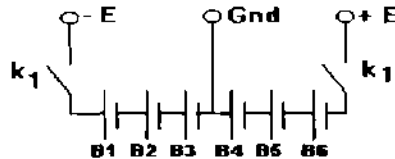
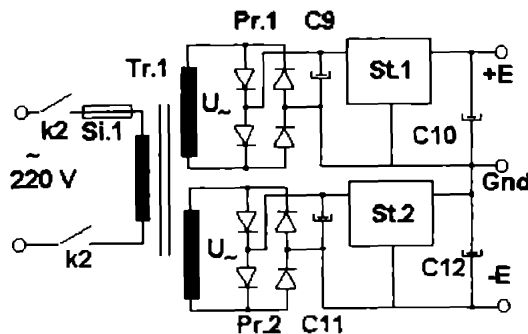


Fig.3.14 Sursa de alimentare a variantei portabile

Varianta fixă poate utiliza la alimentarea circuitelor, atât varianta prezentată cât și o sursă de alimentare ca cea prezentată în figura 3.15^{(77),(78),(79),(80)}.



3.15 Sursa de alimentare - varianta fixă

Calculul puterii necesare se face în funcție de curentul necesar fiecăruia din circuitele prezentate :

- pentru circuitul de intrare curentul necesar I_1 al sursei pozitive, respectiv I_2 al sursei negative , se calculează pe baza schemei din figura 3.4 fiind dat de relația 3.37:

$$I_1 = I_{C13} + I_{C11} + I_{P2} \quad ; \quad I_2 = I_1 + I_{D1} \quad (3.37)$$

Conform relațiilor 3.7 , 3.11 , 3.13 și a tabelului 3.3 , valorile rezultate sunt :

$$I_1 = 5 + 2,5 + 0,3 = 7,8 \text{ mA} \quad ; \quad I_2 = 7,8 + 5 = 13,8 \text{ mA}$$

- pentru blocul de funcționii curentul necesar I_3 al sursei pozitive, respectiv I_4 al sursei negative , se calculează pe baza schemei din figura 3.13 fiind dat de relația 3.38:

$$I_3 = I_{C13} + I_{C14} + I_{C15} \quad ; \quad I_4 = I_3 + I_{D3} + I_{D4} \quad (3.38)$$

Conform tabelului 3.3 și a relațiilor 3.31 și 3.33 valorile rezultate sunt :

$$I_3 = 2,5 + 2,5 + 2,5 = 7,5 \text{ mA} \quad ; \quad I_4 = 7,5 + 4,4 + 5 = 16,9 \text{ mA}$$

- pentru circuitul de conversie și afișare curentul necesar I_5 al sursei pozitive, se calculează pe baza schemei din figura 3.6 fiind dat de relația 3.39 :

$$I_5 = I_{C12} + I_{AF1} + I_{AF2} + I_{AF3} + I_{AF4} + I_{D2} \quad (3.39)$$

Din datele de catalog ale C.I. MMC 7106 și afișajelor MDE 2201 respectiv LA 5641 și pe baza relației 3.18 rezultatul obținut este :

$$I_5 = 1,8 + 10 + 10 + 10 + 10 + 4,4 = 46,2 \text{ mA}$$

În toate cazurile prezentate , calculul curenților s-a efectuat pentru valorile medii ale acestuia indicate de producător . Curentul necesar I_1 al sursei pozitive , respectiv I_1 al sursei negative se calculează ca suma tuturor curenților corespunzători , fiind dați de relația 3.40 :

$$I_1 = I_1 + I_3 + I_5 = 7,8 + 7,5 + 46,2 = 61,5 \text{ mA}$$

$$I_1 = I_2 + I_4 = 13,8 + 16,9 = 30,7 \text{ mA} \quad (3.40)$$

Valoarea scăzută a curenților necesari funcționării sistemului de măsurare a pH-ului este în concordanță cu posibilitatea alimentării acestuia de la baterii .

Având în vedere consumul redus al sistemului de măsurare a pH-ului , proiectarea sursei de alimentare pentru varianta fixă nu ridică probleme deosebite .

Calculul elementelor componente ale sursei de alimentare prezentată în figura 3. 15 nu ridică probleme . Alegerea acestora se face în funcție de parametri necesari și ținând cont de ofertele firmelor producătoare în domeniul respectiv .

Pomirea / oprirea alimentării generale se face prin intermediul întrerupătorului k_2 cu două poziții (normal deschise) care alimentează transformatorul $Tr 1$. Acesta are două înfășurări secundare a căror tensiune se calculează în funcție de tensiunea stabilizată necesară ⁽⁸¹⁾ :

$$U_{\sim} = 1,2 \cdot E = 1,2 \cdot 5 = 6 \text{ V vv.} \quad (3.41)$$

Puterea medie necesară se calculează conform relației 3.42 :

$$P = E \cdot (I_1 + I_1) = 5 \cdot (61,5 + 30,7) = 461 \text{ mW.} \quad (3.42)$$

Această putere medie necesară este foarte mică având în vedere faptul că majoritatea transformatoarelor de tensiune de putere mică au minim 2 - 3 W , motiv pentru care alegerea transformatorului utilizat se face din clasa transformatoarelor de putere mică fabricate la ora actuală de diverse firme care furnizează la ieșire două tensiuni a căror valoare este dată de relația 3.41 . În aceste condiții siguranța utilizată va avea valoarea medie :

$$I_1 = P / 220 = 2000 / 220 = 9 \text{ mA} \quad (3.43)$$

valoare de altfel foarte mică . Valoarea standard aleasă este : $S_i I = 50 \text{ mA}$.

În concordanță cu relația 3.40 sistemele de redresare utilizate Pr.1 și Pr.2 au un

curent foarte mic de redresare . Din oferta firmelor producătoare s-a optat pentru punțile redresoare : Pr.1 = Pr.2 = 1 PM 0,5

Din familia circuitelor integrate stabilizatoare de tensiune care nu necesită componente externe face parte și C.I. LM 7805 a cărei schemă bloc este prezentată în figura 3.16⁽⁷⁷⁾ :

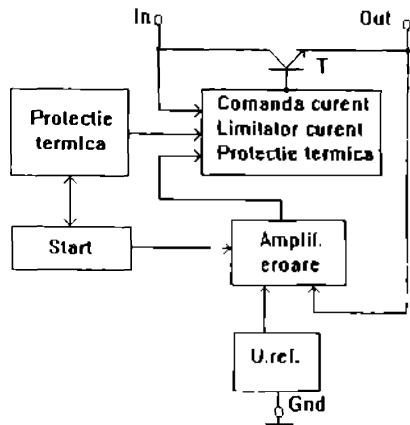


Fig.3.16 Stabilizatorul de tensiune LM 7805

Acest circuit de stabilizare a tensiunii este foarte răspândit datorită performanțelor sale . El asigură o foarte bună stabilitate a tensiunii de ieșire , având un factor de stabilizare tipic de 1%. Totodată are prevăzut un circuit de protecție la supraîncălzire și la suprasarcină prin limitarea curentului de scurtcircuit . Tensiunea stabilizată este de 5 V. la un curent tipic de 1 A.

Datorită acestor performanțe s-a optat pentru varianta de stabilizare a tensiunii pozitive și conectarea corespunzătoare a ieșirilor (figura 3.15) . Deci :

$$\text{St.1} - \text{St.2} = \text{LM 7805}$$

Firmele producătoare a acestor circuite recomandă și valoarea condensatoarelor de filtraj care se vor utiliza , și anume :

$$C_9 = C_{11} = 500 \mu\text{F} / 16 \text{ V.} \quad C_{10} = C_{12} = 100 \mu\text{F} / 10 \text{ V.}$$

Conform blocurilor constructive componente prezentate , structura sistemului numeric de măsurare a pH-ului este prezentată în figura 3.17 :

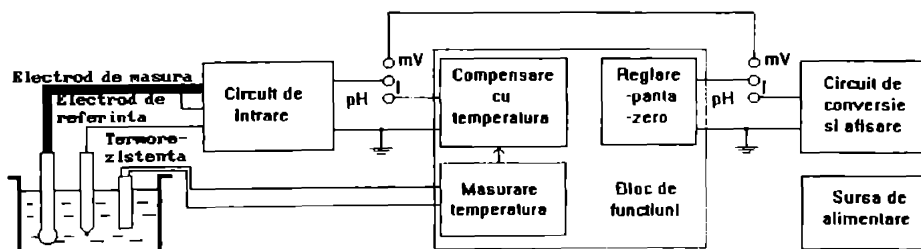


Fig.3.17 Structura sistemului numeric de măsurare a pH-ului

Modul de realizare , punerea în funcție și performanțele obținute sunt prezentate în capitolul 4.

3.2 Sisteme de măsurare a pH-ului realizate cu P.C.

Sistemele de măsurare numerice realizate cu ajutorul calculatoarelor personale de capacitate medie și interfețelor de proces , prezentate în capitolul 2.3 ,au schema bloc asemănătoare celei din figura 2.17 .

Avantajele oferite de utilizarea P.C. , a căror prezență de altfel poate fi constatată pretutindeni , și eventual , a unei singure interfețe aleasă în funcție de necesități , în realizarea sistemelor de achiziție de date dintr-un proces și , eventual , comanda unei (sau mai multor) mărimi de intrare ale acestuia sunt în general eliminate datorită necesității utilizării sistemelor de măsurare complexe a parametrilor fizici sau chimici care caracterizează procesul respectiv . Cu toate că aceste sisteme de măsurare au la bază anumite principii de conversie a mărimii fizice sau chimice respective într-un semnal electric (curent sau tensiune)^{(82),(83)} ele au în componența lor multe alte blocuri componente care permit în general afișarea directă a rezultatului , înregistrarea acestuia , realizarea anumitor compensări și amplificări intermediare în scopul liniarizării caracteristicii de ieșire adică prin implementarea unor funcții de transfer specifice și riguros definite , etc. , care au ca rezultat creșterea gradului de complexitate , a numărului de surse de alimentare utilizate și deci și a consumului general necesar , a dimensiunilor carcasei utilizate și , nu în ultimul rând a prețului de cost total rezultat

Cu toate acestea , aceste sisteme⁽⁸⁴⁾ pătrund tot mai des în toate domeniile ingineresti datorită avantajelor pe care le oferă utilizarea tehnicii de calcul numeric în achiziția , stocarea , prelucrarea informațiilor dintr-un proces fizic sau chimic⁽⁸⁵⁾ precum și posibilităților de comandă numerică ale acestuia .

Dezavantajele prezentate se regăsesc și în cazul sistemelor de măsurare a pH-ului similare celui prezentat în figura 2.17 unde se utilizează ca traductoare de bază diferite sisteme complexe de măsurare a pH-ului , cum ar fi pH-metrul PH-100 . Schema unui astfel de sistem care utilizează o interfață de tip VF-900 este prezentată în figura 3.18 :

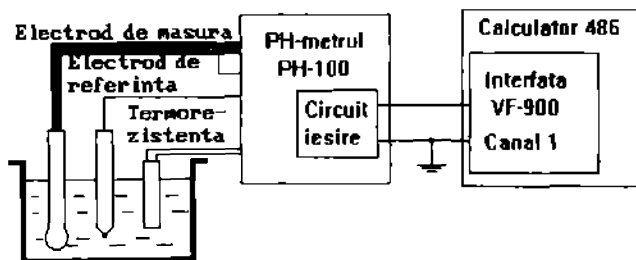


Fig.3.18 Sistem de măsurare a pH-ului realizat cu pH-metrul PH-100

Acest sistem , sau cele similare acestuia , necesită , pe lângă realizarea efectivă un program specific care va fi elaborat în funcție de :

- scopul urmărit : afișarea , stocarea și reprezentarea datelor rezultate în urma unei titrări , unei măsurări în flux continuu a pH-ului , etc.
- durata procesului de măsurare și intervalul de timp dintre măsurători

- nivelul tensiunii de ieșire a pH-metrului care trebuie să fie în concordanță cu nivelul tensiunii de intrare a interfeței (selectabil de altfel)

-limbajul de programare utilizat .

Cu ajutorul sistemului prezentat în figura 3.18 și a programului 1 prezentat în continuare , se poate trasa orice curbă de titrare .

PROGRAMUL 1

REM PROGRAM PENTRU TRASAREA CURBEI DE TITRARE CU VF900

CLS

SCREEN 9

DIM RESULT AS DOUBLE

DIM MSB AS DOUBLE

DIM LSB AS DOUBLE

REM "ENTER BASE ADDRESS IN DECIMAL :"; BA

BA = 896

INPUT "SELECT INPUT RANGE :"; IR

IF IR = 1 THEN V = 5: O = 0

IF IR = 2 THEN V = 10: O = 0

IF IR = 3 THEN V = 5: O = 2.5

IF IR = 4 THEN V = 10: O = 5

REM "SELECT CHANNEL (1 - 4) :"; CH

CH = 1

INPUT "SELECT GAIN (1, 2, 4, 8) :"; GN

IF GN = 1 THEN GAIN = 0: GOTO 100

IF GN = 2 THEN GAIN = 4: GOTO 100

IF GN = 4 THEN GAIN = 8: GOTO 100

IF GN = 8 THEN GAIN = 12: GOTO 100

100 i = 1

LOCATE 10, 2: INPUT "Doriti stocarea datelor ? (y/n) = "; stoc\$

IF stoc\$ = "n" OR stoc\$ = "N" THEN GOTO 2

LOCATE 12, 2: INPUT "Nume fisier depozit = "; a\$

2 REM LOCATE 14, 2: INPUT "Numarul de determinari = "; NDET

REM LOCATE 16, 2: INPUT "Perioada (s) = "; T

DIM V1(NDET)

timpmin=0 : timpmax=NDET : Amin=0 : Amax=14

VIEW (30, 10)-(630, 230)

WINDOW (timpmin, Amin)-(timpmax, Amax)

FOR m = timpmin TO timpmax STEP (timpmax - timpmin) / 10

PSET (m, Amin)

DRAW "U220"

NEXT m

FOR m = Amin TO Amax STEP (Amax - Amin) / 14

PSET (timpmin, m)

DRAW "R600"

NEXT m

TIMER ON

ON TIMER(T) GOSUB MAIN

1000 GOTO 1000


```

MAIN:
  GOSUB INIT
  GOSUB TIMERINIT
  GOSUB CNTRINIT
  GOSUB CONVINIT
  GOSUB CONVERT
  PSET (i, V1(i))
IF stoc$ = "n" OR stoc$ = "N" THEN GOTO 4
OPEN a$ FOR APPEND AS #2
PRINT #2, USING "#### "; i,
PRINT #2, USING "###,### "; V1(i),
CLOSE #2
4 REM
i = i + 1: IF i > NDET THEN END
RETURN
INIT:
  DIGOUT = BA + 0      'DIGITAL OUT
  DIGIN = BA + 0      'DIGITAL IN
  STRTCONV = BA + 1   'START SINGLE CONVERSION
  STAT = BA + 1      'STATUS WORD (EOC)
  CONTCONV = BA + 2  'START CONTINUOUS CONVERSION
  CLRCONV = BA + 3   'CLEAR
  CHAN = BA + 4      'CHANNEL & GAIN
  TA = BA + 8        '8254 TIMER 0
  TB = BA + 9        '8254 TIMER 1
  TC = BA + 10       '8254 TIMER 2
  DR = BA + 12       'AM9513 DATA REGISTER
  CR = BA + 13       'AM9513 CONTROL REGISTER
  OUT CHAN, (CH - 1) OR GAIN  'SET CHANNEL AND GAIN
CONVERT:
  OUT CHAN, (CH - 1) OR GAIN
  OUT STRTCONV, 0    'START CONVERSION
  GOSUB EOCHI       'CHECK END OF CONVERT SIGNAL
  OUT CR, &H83      'DISARM & SAVE CNTR 1 & 2
  OUT CR, &H63      'LOAD & ARM CNTR 1 & 2
  OUT CR, &H11      'POINT TO CNTR 1 HOLD REGISTER
  LSB1 = INP(DR)    'CNTR 1 LSB
  MSB1 = INP(DR)    'CNTR 1 MSB
  OUT CR, &H12      'POINT TO CNTR 2 HOLD REGISTER
  LSB2 = INP(DR)    'CNTR 2 LSB
  MSB2 = INP(DR)    'CNTR 2 MSB
  RESULT = (((LSB1 + (MSB1 * 256) + (LSB2 * 65536) + (MSB2 * 16777216)) * Cf))
  VOLT = (RESULT / (1000000 / V)) - O
  V1(i) = VOLT
LOCATE 20, 5: PRINT V1(i): i
RETURN
EOCHI:

```

```

WT = INP(STAT) AND 1          'WAIT TILL COUNT IS DONE BY
IF WT = 0 THEN GOTO EOCIII    'MONITORING EOC
RETURN

C'NTRINIT:
  OUT CR, &IHF                'RESET 9513
  OUT CR, &H9                 'POINT TO CNTR 1 LOAD REGISTER
  OUT DR, &H0                 'LSB
  OUT DR, &H0                 'MSB
  OUT CR, &HA                 'POINT TO CNTR 2 LOAD REGISTER
  OUT DR, &H0                 'LSB
  OUT DR, &H0                 'MSB
  OUT CR, &HB                 'POINT TO CNTR 3 LOAD REGISTER
  OUT DR, &H0                 'LSB
  OUT DR, &H0                 'MSB
  OUT CR, &HC                 'POINT TO CNTR 4 LOAD REGISTER
  OUT DR, &H0                 'LSB
  OUT DR, &H0                 'MSB
  OUT CR, &H4F                'LOAD CNTR 1, 2, 3 & 4
  OUT CR, &H17                'POINT TO MASTER MODE REGISTER
  OUT DR, &H0                 'LSB
  OUT DR, &H0                 'MSB
  OUT CR, &H1                 'POINT TO CNTR 1 MODE REGISTER
  OUT DR, &H9                 'LSB
  OUT DR, &H82                'MSB
  OUT CR, &H2                 'POINT TO CNTR 2 MODE REGISTER
  OUT DR, &H29                'LSB
  OUT DR, &H0                 'MSB
  OUT CR, &H3                 'POINT TO CNTR 3 MODE REGISTER
  OUT DR, &H29                'LSB
  OUT DR, &H82                'MSB
  OUT CR, &H4                 'POINT TO CNTR 4 MODE REGISTER
  OUT DR, &H29                'LSB
  OUT DR, &H0                 'MSB
  RETURN

TIMERINIT:
  Cf = (2000000 / 2048) / 512  'CORRECTION FACTOR (200Hz/DIVIDER)
  OUT TCW, &H34                'SET TIMER 0 TO MODE 2
  OUT TCW, &H74                'SET TIMER 1 TO MODE 2
  OUT TA, &H0                  'SET TIMER 0 DIVIDER LSB (FIXED: DIVIDE BY 2048)
  OUT TA, &H8                  'SET TIMER 0 DIVIDER MSB (FIXED: DIVIDE BY 2048)
  OUT TB, &H0                  'SET TIMER 1 DIVIDER LSB (VARIABLE: DIVIDER)
  OUT TB, &H2                  'SET TIMER 1 DIVIDER MSB (VARIABLE: DIVIDER)
  RETURN

CONVINIT:
  OUT CLRCONV, 0
  OUT CONTCONV, 0
  RETURN

```

O variantă mult mai simplă de realizare a unui sistem de măsurare a pH-ului se obține prin utilizarea circuitului de intrare prezentat în capitolul 3.1.1. Schema acestui sistem de măsurare a pH-ului este dată în figura 3.19 :

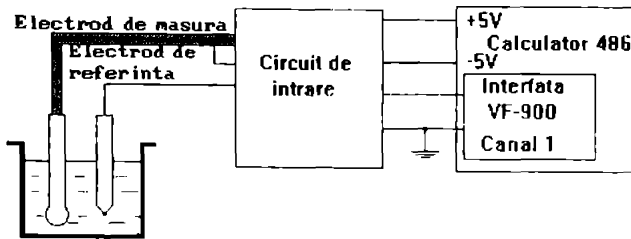


Fig.3.19 Sistem de măsurare a pH-ului realizat cu circuitul de intrare de impedanță ridicată

Datorită prezenței la cupla de conectare a interfeței VF-900 a tuturor tensiunilor prezente pe magistrala calculatorului și consumului scăzut, circuitul de intrare poate fi alimentat direct de la calculator prin intermediul unui cablu de legătură.

Sistemul de măsurare prezentat în figura 3.19 are avantajul simplității construcției și a numărului minim de puncte de reglaj. Așa cum rezultă din capitolul 3.1.1 punctul de reglaj extern al acestui circuit constă doar din reglarea potențialului de asimetrie al electrozilor utilizați deci sursele posibile de erori introduse de sistemul de măsurare sunt minime. Dezavantajul constă în faptul că nu există un circuit de măsurare a temperaturii deci compensarea variației pH-ului cu temperatura poate fi făcută doar printr-un program adecvat și numai atunci când aceasta se cunoaște (putând fi măsurată prin alte procedee). Deoarece temperatura variază în foarte multe aplicații în limite destul de mici, eroarea introdusă de variația temperaturii poate fi neglijată dacă precizia rezultată a determinărilor este mai bună decât cea necesară.

Programul elaborat în vederea utilizării acestui sistem trebuie să țină cont de corelația mV - pH, adică de caracteristica statică a celulei electrochimice utilizate, care va fi determinată de câte ori este necesar.

Prin utilizarea și a blocului de funcțiuni prezentat în capitolul 3.1.3 se obține un sistem de măsurare a pH-ului la care se compensează variația acestuia cu temperatura.

Sistemul prezentat în figura 3.20, permite măsurarea și afișarea valorii temperaturii procesului.

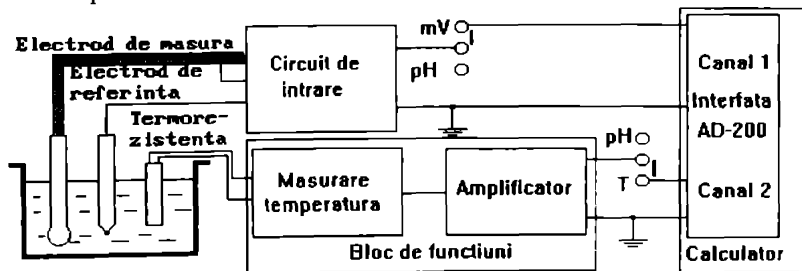


Fig.3.20 Sistem de măsurare a pH-ului și temperaturii

Cu ajutorul sistemului prezentat în figura 3.20 și a programului 2 prezentat în continuare, se poate trasa variația pH-ului și a temperaturii în cazul unui proces care se desfășoară în flux continuu:

PROGRAMUL 2

```

REM PROGRAM PENTRU ACHIZITII DE DATE DIN PROCES :
REM PH - UL SI TEMPERATURA CU INTERFATA AD 200
SCREEN 3
REM Initializare interfete
BOARD% = &H340
CLS
REM Introducere parametrii
LOCATE 16, 2: INPUT "Introduceti valoarea KpH = "; KpH
LOCATE 16, 2: INPUT "Introduceti valoarea KT = "; KT
LOCATE 17, 2: INPUT "Nume fisier depozit = "; a$
LOCATE 19, 2: INPUT "Numarul de determinari = "; Ndet
LOCATE 20, 2: INPUT "Nr. date/esantion = "; Kmax
LOCATE 21, 2: INPUT "Perioada (s) = "; t
PRINT "Doriti salvare: Daca da =s dacă nu =n"
INPUT n$
IF n$ = "s" THEN GOTO 21
GOTO 3
21 LOCATE 4, 2: INPUT "Nume fisier depozit= "; a$
3 DIM V1(Ndet), V2(Ndet), MVOLTS1(Ndet), MVOLT2(Ndet)
i = 1
REM Trasare caroiaj grafic
CLS
timpmin = 0 : timpmax = Ndet * t
Amin = 0 : Amax = 14
VIEW (30, 10)-(630, 230)
WINDOW (timpmin, Amin)-(timpmax, Amax)
FOR m = timpmin TO timpmax STEP (timpmax - timpmin) / 4
PSET (m, Amin)
DRAW "U220"
NEXT m
FOR m = Amin TO Amax STEP (Amax - Amin) / 7
PSET (timpmin, m)
DRAW "R600"
NEXT m
REM Timp real
TIMER ON
ON TIMER(t) GOSUB ACHIZITIE
5 GOTO 5
REM Achizitie date

ACHIZITIE:
i=i+1
IF i>Ndet goto 31

```

REM Achizitie PH

CH=1

FOR k = 1 TO Kmax

OUT board% + (2 * CH - 1), 0

OUT board% + (2 * (CH - 1)), 0

50 MSB = INP(board% + (2 * CH - 1))

BUSY = MSB AND &H80

IF BUSY > 0 THEN GOTO 50

LSB = INP(board% + 2 * (CH - 1))

RESULT = (MSB * 256) + LSB

MVOLTS1(k) = INT((5000 * RESULT) / 4096)

V1(i) = V1(i) + MVOLTS(k)

NEXT k

REM Achizitie Temperatura

CH=2

FOR k = 1 TO Kmax

OUT board% + (2 * CH - 1), 0

OUT board% + (2 * (CH - 1)), 0

500 MSB = INP(board% + (2 * CH - 1))

BUSY = MSB AND &H80

IF BUSY > 0 THEN GOTO 500

LSB = INP(board% + 2 * (CH - 1))

RESULT = (MSB * 256) + LSB

MVOLTS2(k) = INT((5000 * RESULT) / 4096)

V2(i) = V2(i) + MVOLTS%(k)

NEXT k

REM Afisare grafica

timp = i * t

PSET (timp, KpH*V1(i))

PSET (timp, KT*V2(i))

LOCATE 21, 2: PRINT USING "pH= ###.## "; KpH*V1(i)

LOCATE 21, 30: PRINT USING "T=##.### °C"; KT*V2(i)

LOCATE 21, 60: PRINT USING "timp= #####"; timp

RETURN

31 REM Stocarea informatiei

IF n\$ = "n" THEN GOTO 32

FOR i=1 TO NDET

OPEN a\$ FOR APPEND AS #2

PRINT #2, USING "#### "; timp,

PRINT #2, USING "###.## "; V1(i),

PRINT #2, USING "###.## "; V2(i)

NEXT i

CLOSE #2

32 END

3.3 Concluzii

Măsurarea tensiunii electrochimice furnizată de majoritatea electrozilor de pH necesită utilizarea unor circuite electronice specifice .

Proiectarea circuitelor de intrare de impedanță ridicată , în vederea măsurării pH-ului , trebuie să se țină cont de următoarele cerințe :

- amplificarea în tensiune trebuie să fie unitară în vederea verificării electrozilor utilizați adică pentru a putea măsura valoarea tensiunii electrochimice

- eliminarea semnalelor parazite de intrare prin " gardarea " acestora

- utilizarea tranzistoarelor de tip MOS-FET în vederea obținerii unei impedanțe de intrare cât mai mare . Acestea trebuie să prezinte curenți reziduali cât mai mici , punctul de derivă termică nulă trebuie să coincidă cu punctul static de funcționare iar caracteristica $U_{GS} - I_D$ să fie cât mai liniară în domeniul de variație al tensiunilor de intrare

- utilizarea unui circuit de intrare tip diferențial pentru a putea regla potențialul de asimetrie al electrozilor

- cuplarea termică a tranzistoarelor de intrare pentru micșorarea influența temperaturii . Utilizarea unui circuit de măsurare a temperaturii prezintă avantajul cunoașterii acesteia , în condițiile de lucru , fiind necesară și la compensarea automată a variației pH-ului cu temperatura .

Sistemul de măsurare numerică a pH-ului cu afișare directă prezentat se încadrează în clasa de precizie a sistemelor similare actuale având avantajul unui preț de cost redus .

Circuitul de intrare de impedanță ridicată și circuitul de măsurare a temperaturii pot fi utilizate și ca traductoare de bază în cadrul sistemelor de achiziție implementate în P.C.

Sistemele de achiziție de date utilizate , produse de firma R.T.D., de tip AD 200 și VF 900 , prezintă o serie de avantaje , cum ar fi :

- prețul de cost competitiv

- numărul de canale : patru canale de intrare multiplexate

- amplificare reglabilă , prin modificarea unor rezistențe sau prin program , atât pentru fiecare canal cât și globală

- posibilitatea programării interne a ceasului de timp real

- rezoluție de 12 bit (AD 200) respectiv 12-18 bit (VF 900) programabilă

- utilizarea unor metode de conversie : rapidă la AD 200 - metoda aproximațiilor succesive respectiv lentă - VF 900 - conversia tensiune frecvență .

- existența unui circuit de conversie numeric - analitică (VF 900)

- soft ușor de elaborat în diferite limbaje : Basic , Pascal , C , etc.

Sistemele numerice de măsurare a pH-ului prezintă o serie de avantaje:

- simplificarea operației de calibrare prin absența potențioanelor de reglaj și eventuala atenționare printr-un soft corespunzător a potențialului de asimetrie și valoarea pantei caracteristicii statice

- compensarea influenței temperaturii printr-un calcul adecvat bazat pe măsurarea acesteia

- afișarea rezultatelor măsurărilor dinamice sub formă tabelară sau grafică

- stocarea datelor utilă în analiza , prelucrarea și reprezentarea ulterioară a rezultatelor

- în sistemele de conducere numerică a reglării pH-ului .

Capitolul 4

Determinări experimentale

Sistemele utilizate la măsurarea pH-ului și temperaturii sunt de tensiune continuă motiv pentru care caracteristica lor statică (tabelară sau grafică) este cea mai semnificativă . În unele cazuri , se trasează și o caracteristică dinamică utilă mai ales în determinarea întâzierilor introduse de sistemele respective , întâzieri care trebuie avute în vedere în special la determinarea timpului necesar obținerii valorii corecte a rezultatului măsurării . Aplicațiile industriale cele mai răspândite au în vedere realizarea sistemelor de reglare automată ^{(86),(87),(88),(89),(90)}

Trasarea în regim manual a caracteristicilor statice este în general o operație destul de complexă dacă se urmărește obținerea unor precizii ridicate prin numărul mare de date care trebuiesc obținute , prin prelucrarea matematică a acestora și prin prezentarea rezultatelor sub formă tabelară sau grafică .

Dacă mărimile de intrare și ieșire ale unui sistem sunt tensiuni (sau curenți) se poate utiliza , la trasarea caracteristicilor statice și dinamice ale acestuia , un regim de lucru automat bazat pe utilizarea calculatoarelor de capacitate medie prevăzute cu convertoare analog-numerice și numeric-analogice ^{(91),(92),(93),(94),(95)}

Interfața VF-900 a cărei schemă bloc este prezentată în figura 2.30 poate fi utilizată îndeosebi la trasarea caracteristicilor statice , având în vedere timpul relativ mare necesar conversiei analog - numerice și o imunitate sporită la perturbații .

Schema fizică a acesteia este prezentată în figura 4.1 iar în tabelul 4.1 este prezentată configurația principalilor pini ai cuplei de conexiuni exterioare:

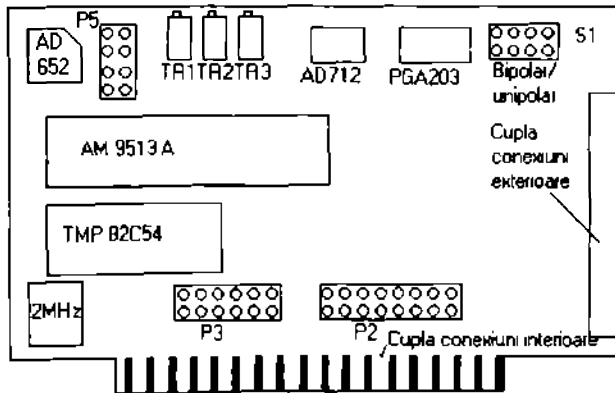


Fig.4.1 Interfața VF-900 -structura fizică

Simbol	In1+	In1-	In2+	In2-	In3+	In3-	In4+	In4-	Out+	Gnd	+5V
Pin	1	26	2	25	3	24	4	23	9	34	49

Tabel 4.1 Pinii principali ai cuplei conexiuni exterioare - VF 900

Conform figurilor 4.1 și 2.30 se poate selecta , pentru tensiunile de intrare :

- tipul acesteia : unipolară sau bipolară pentru fiecare canal de intrare în parte cu întrerupătorul S 1

- domeniul de variație al acesteia : 0 - 5 V., -2,5 - 2,5 V., 0 - 10 V., -5 - 5 V. același pentru toate intrările cu jumperul P 5

- factorul de amplificare poate fi selectat prin soft pentru fiecare canal în parte la valoarea 1 , 2 , 4 , 8 .

Interfața AD - 200 , a cărei schemă bloc este prezentată în figura 2.18 poate efectua până la 8000 de conversii analog - numerice pe secundă .

Schema fizică a acesteia este prezentată în figura 4.2 iar în tabelul 4.2 este prezentată configurația principalilor pini ai cuplei de conexiuni exterioare :

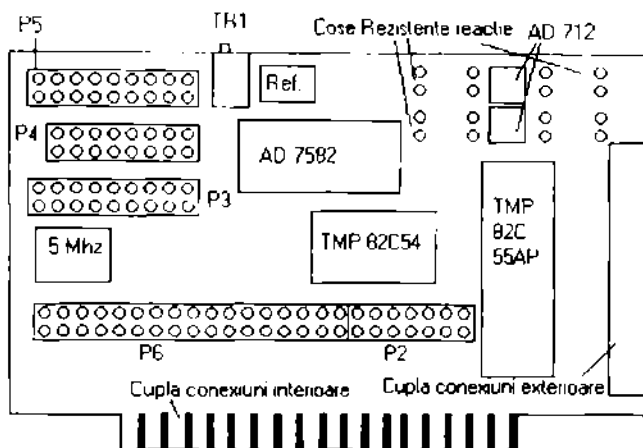


Fig.4.2 Interfața AD - 200 - structura fizică

Simbol	In1	In2	In3	In4	Grnd	+5V	+12V	-12V
Pin	6	25	5	24	3	21	19	20

Tabel 4.2 Pini principali ai cuplei conexiuni exterioare AD - 200

Domeniul de variație al tensiunii de intrare este fix : 0 - 5 V. iar amplificarea poate fi modificată , pe fiecare canal în parte , doar prin modificarea rezistențelor de reacție (cablajul fiind prevăzut în acest sens cu cose) .

Sistemul numeric de trasare a caracteristicilor unor sisteme analogice este prezentat în figura 4.3 . El a fost utilizat la trasarea diverselor caracteristici prezentate în figurile 3.2 , 3.3 , 3.5 , 3.8 , 3.11 , etc.. Circuitul de adaptare are rolul de a proteja sau de a micșora domeniul de variație al tensiunii de ieșire a C.N.A.

În cazul utilizării interfeței VF - 900 cu ajutorul programului 3 prezentat în continuare se poate trasa caracteristica statică a unor sisteme analogice . În funcție de domeniul de variație al mărimii de intrare și de numărul de determinări necesar se elaborează soft ecartul și domeniul de variație al mărimii de ieșire generată de convertorul numeric - analogic . Pentru creșterea preciziei caracteristicilor trasate valoarea acesteia va fi măsurată (Canal 2) și nu stabilită soft .

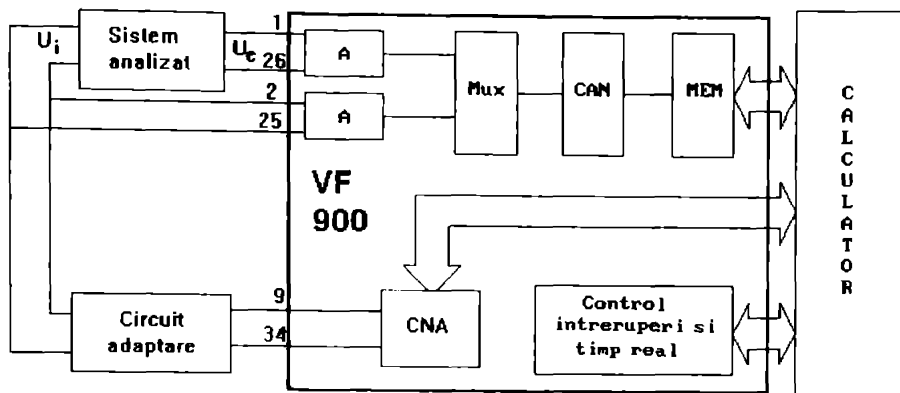


Fig.4.3 Sistem numeric de trasare a caracteristicilor unor sisteme analogice

PROGRAMUL 3

REM Program trasare caracteristici : 2 intrări și o ieșire cu VF 900

REM Stabilirea numărului de determinări

NR = 201

DIM RESULT AS DOUBLE ,MSB AS DOUBLE , LSB AS DOUBLE

DIM VOLT1(2, NR), VOLT2(2, NR)

REM Inițializare interfață

BA = 896 : IR = 3 : V = 5 : O = 2.5

CH = 1 : GN = 1 : GAIN = 0

DIGOUT = BA + 0	'DIGITAL OUT
DIGIN = BA + 0	'DIGITAL IN
STRCONV = BA + 1	'START SINGLE CONVERSION
STAT = BA + 1	'STATUS WORD (EOC)
CONTCNV = BA + 2	'START CONTINUOUS CONVERSION
CLRCONV = BA + 3	'CLEAR
CHAN = BA + 4	'CHANNEL & GAIN
DACLSB = BA + 5	'D/A LSB
DACMSB = BA + 6	'D/A MSB
TA = BA + 8	'8254 TIMER 0
TB = BA + 9	'8254 TIMER 1
TC = BA + 10	'8254 TIMER 2
TCW = BA + 11	'TIMER CONTROL WORD
DR = BA + 12	'AM9513 DATA REGISTER
CR = BA + 13	'AM9513 CONTROL REGISTER

OUT CHAN, (CH - 1) OR GAIN 'SET CHANNEL AND GAIN

GOSUB TIMERINIT

GOSUB CNTRINIT

GOSUB CONVINIT

j = 1

21 REM Stabilirea variație mărimii de intrare

```

FOR i = 0 TO NR - 1
VALUE = 1850 + 2 * i
IF VALUE - 4096 THEN VALUE = 4095
GOSUB IESIRE
GOSUB MAIN
NEXT i
REM Opțiune pentru două determinări
INPUT a$
IF a$ = "1" THEN j = 2: GOTO 21 ELSE GOTO 22
22  i = 1
GOTO 3

```

MAIN:

```

GOSUB CONVERT1
VOLT1(j, i) = (RESULT / (1000000 / V)) - 0
LOCATE 11, 58
PRINT USING "##.#####": VOLT1(j, i);
PRINT " V"; CH;
GOSUB CONVERT2
VOLT2(j, i) = (RESULT / (1000000 / V)) - 0
LOCATE 13, 58
PRINT USING "##.#####": VOLT2(j, i);
PRINT " V"; CH;
RETURN

```

CONVERT1:

```

CH = 1
OUT CHAN, (CH - 1) OR GAIN      'SET CHANNEL AND GAIN
GOSUB EOCHI
OUT CR, &H83                    'DISARM & SAVE CNTR 1 & 2
OUT CR, &H63                    'LOAD & ARM CNTR 1 & 2
OUT CR, &H11                    'POINT TO CNTR 1 HOLD REGISTER
LSB1 = INP(DR)                  'CNTR 1 LSB
MSB1 = INP(DR)                  'CNTR 1 MSB
OUT CR, &H12                    'POINT TO CNTR 2 HOLD REGISTER
LSB2 = INP(DR)                  'CNTR 2 LSB
MSB2 = INP(DR)                  'CNTR 2 MSB
RESULT = (((LSB1 + (MSB1 * 256) + (LSB2 * 65536) + (MSB2 * 16777216)) * CF))
RETURN

```

CONVERT2:

```

CH = 2
OUT CHAN, (CH - 1) OR GAIN      'SET CHANNEL AND GAIN
GOSUB EOCLO
OUT CR, &H8C                    'DISARM & SAVE CNTR 3 & 4
OUT CR, &H6C                    'LOAD & ARM CNTR 3 & 4
OUT CR, &H13                    'POINT TO CNTR 3 HOLD REGISTER
LSB1 = INP(DR)                  'CNTR 3 LSB
MSB1 = INP(DR)                  'CNTR 3 MSB

```

```

OUT CR, &H14          'POINT TO CNTR 4 HOLD REGISTER
LSB2 = INP(DR)        'CNTR 4 LSB
MSB2 = INP(DR)        'CNTR 4 MSB
RESULT = (((LSB1+(MSB1 * 256)+(LSB2 * 65536) + (MSB2 * 16777216)) * CF))
RETURN

```

```

EOCHI:
  WT = INP(STAT) AND 1      'WAIT TILL COUNT IS DONE BY
  IF WT = 0 THEN GOTO EOCHI 'MONITORING EOC
  RETURN

```

```

EOCLO:
  WT = INP(STAT) AND 1      'WAIT TILL COUNT IS DONE BY
  IF WT = 1 THEN GOTO EOCLO 'MONITORING EOC
  RETURN

```

```

IESIRE:
  MSB = VALUE \ 256          'CALCULATE MSB
  LSB = VALUE MOD 256        'CALCULATE LSB
  OUT DACLSB, LSB            'OUTPUT LSB TO D/A 1
  OUT DACMSB, MSB            'OUTPUT MSB TO D/A 1
  RETURN

```

```

CNTRINIT:
  OUT CR, &HFF              'RESET 9513
  OUT CR, &H9                'POINT TO CNTR 1 LOAD REGISTER
  OUT DR, &H0                'LSB
  OUT DR, &H0                'MSB
  OUT CR, &HA                'POINT TO CNTR 2 LOAD REGISTER
  OUT DR, &H0                'LSB
  OUT DR, &H0                'MSB
  OUT CR, &HB                'POINT TO CNTR 3 LOAD REGISTER
  OUT DR, &H0                'LSB
  OUT DR, &H0                'MSB
  OUT CR, &HC                'POINT TO CNTR 4 LOAD REGISTER
  OUT DR, &H0                'LSB
  OUT DR, &H0                'MSB
  OUT CR, &H4F              'LOAD CNTR 1, 2, 3 & 4
  OUT CR, &H17              'POINT TO MASTER MODE REGISTER
  OUT DR, &H0                'LSB
  OUT DR, &H0                'MSB
  OUT CR, &H1                'POINT TO CNTR 1 MODE REGISTER
  OUT DR, &H29              'LSB
  OUT DR, &H82              'MSB
  OUT CR, &H2                'POINT TO CNTR 2 MODE REGISTER
  OUT DR, &H29              'LSB
  OUT DR, &H0                'MSB

```

```

OUT CR, &H3          'POINT TO CNTR 3 MODE REGISTER
OUT DR, &H29         'LSB
OUT DR, &H82         'MSB
OUT CR, &H4          'POINT TO CNTR 4 MODE REGISTER
OUT DR, &H29         'LSB
OUT DR, &H10         'MSB
RETURN

```

TIMERINIT:

```

CF = (2000000 / 2048) / 512  'CORRECTION FACTOR (200Hz/DIVIDER)
OUT TCW, &H34             'SET TIMER 0 TO MODE 2
OUT TCW, &H74             'SET TIMER 1 TO MODE 2
OUT TA, &H0               'SET TIMER 0 DIVIDER LSB (FIXED: DIVIDE BY 2048)
OUT TA, &H18              'SET TIMER 0 DIVIDER MSB (FIXED: DIVIDE BY 2048)
OUT TB, &H10              'SET TIMER 1 DIVIDER LSB (VARIABLE: DIVIDER)
OUT TB, &H2               'SET TIMER 1 DIVIDER MSB (VARIABLE: DIVIDER)
RETURN

```

CONVINIT:

```

OUT CLRCONV, 0
OUT CONTCONV, 0
RETURN

```

3 REM Opțiunea de salvare a datelor în fișier

```

LOCATE 14, 2: INPUT "Doriti stocarea datelor ? (y/n) = "; stoc$
IF stoc$ = "n" OR stoc$ = "N" THEN GOTO 2
LOCATE 16, 2: INPUT "Nume fisier depozit = "; a$
OPEN a$ FOR APPEND AS #2
FOR j = 1 TO 2
FOR i = 1 TO NR - 1
PRINT #2, USING "###    "; j,
PRINT #2, USING "###    "; i,
PRINT #2, USING "##.#### "; VOLT1(j, i),
PRINT #2, USING "##.#### "; VOLT2(j, i)
NEXT i
NEXT j

```

2 REM Stabilirea coordonatelor de trasare a graficului

```

LOCATE 14, 2: INPUT "Variatia marimii de intrare:minim,maxim="; Xmin, Xmax
LOCATE 16, 2: INPUT "Variatia marimii de iesire:minim,maxim="; Ymin, Ymax
SCREEN 2
VIEW (20, 10)-(520, 140)
WINDOW (Xmin, Ymin)-(Xmax, Ymax)
LINE (Xmin, 0)-(Xmax, 0)
LINE (0, Ymin)-(0, Ymax)
FOR j = 1 TO 2
FOR i = 1 TO NR
PSET (VOLT1(j, i), VOLT2(j, i))
NEXT i
NEXT j
END

```

4.1 Realizarea și punerea în funcție a sistemelor de măsurare a pH-ului cu afișare directă

Proiectarea sistemului de măsurare a pH-ului cu afișare directă, prezentată în capitolul 3.1, a ținut cont de posibilitatea de realizare a unor module de bază care să efectueze o anumită funcțiune bine definită în așa fel încât acestea să poată fi utilizate și în cadrul altor aplicații.

Cele două sisteme de măsurare a pH-ului cu afișare directă propuse au multe părți comune. Diferențele care apar se datorează utilizării diferite a sursei de alimentare, a dimensiunilor geometrice și a măsurării temperaturii.

Varianta fixă a sistemului de măsurare este varianta complexă, cuprinzând toate modulele funcționale necesare a căror proiectare a fost prezentată anterior.

Varianta portabilă a sistemului de măsurare elaborată ține cont de domeniul de utilizare și anume de necesitatea măsurării pH-ului în condiții de teren, la o temperatură constantă sau foarte puțin modificabilă. Din necesitatea micșorării dimensiunilor geometrice, a consumului și a greutateii această variantă nu va avea incluse în construcția sa toate obținurile de lucru oferite de varianta fixă. Modificările corespunzătoare ale blocurilor funcționale se vor specifica de fiecare dată când se efectuează în vederea realizării acestei variante.

4.1.1 Circuitul de intrare

Din datele de proiectare (capitolul 3.1.1) rezultă următorul tabel de materiale:

Nr.	Simbol	Tip	Firma prod.	Observații
1	CI 1	βA-741	IPRS-Baneasa	
2	T 1, T 2	BSV 81	Philips	sortate
3	T 3	BC 107	IPRS Baneasa	
4	D 1	1 N 4148	IPRS Baneasa	
5	P 1	100 Ω	ICEE Argeș	+/- 5%; 0,5 W carbon
6	P 2	1 kΩ	ICEE Argeș	+/- 1%; 0,5 W multitură
7	P 3	10 kΩ	ICEE Argeș	+/- 5%; 0,5 W carbon
8	R i1, R i2	10 MΩ	ICEE Argeș	+/- 1%; r.p.metalică
9	R 1, R 2	1 kΩ	ICEE Argeș	+/- 1%; r.p.metalică
10	R 3, R 4	15 kΩ	ICEE Argeș	+/- 1%; r.p.metalică
11	R 5, R 6, R 8	100 Ω	ICEE Argeș	+/- 1%; r.p.metalică
12	R 7	680 Ω	ICEE Argeș	+/- 1%; r.p.metalică
13	C 1	1 nF	ICEE Argeș	+/- 5%; 160V; styroflex
14	C 2, C 3	100 nF	ICEE Argeș	+/- 5%; 160V; policarbon
15	C 3	100 μF	ICEE Argeș	+/- 5%; 16V; electrolic
16	Radiator	S=5 cm ²		Confecționat din cupru
17	Cablaj	5,5 x 3,5 cm	ICEE Argeș	Sticlostratitex dublu

Tabelul 4.3 Necesari de materiale pentru circuitul de intrare

Obs. Rezistența R_{i1} este alcătuită din două rezistențe R_{11} și R_{12} de valoare egală .

Realizarea cablajului imprimat și dispunerea componentelor este prezentată în figura 4.4 . Dimensiunile cablajului sunt : 5,5 cm / 3,5 cm iar desenul este la scara 2/ 1.

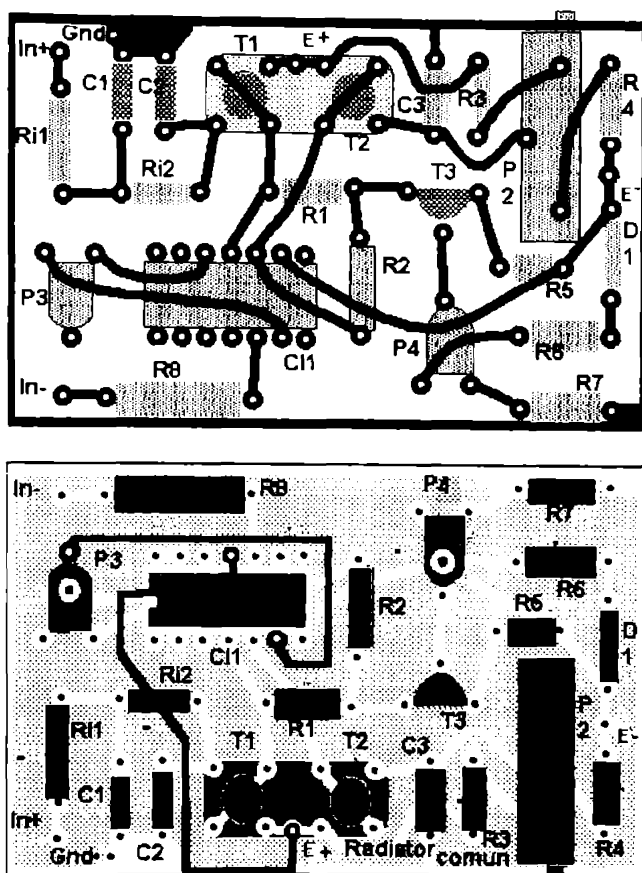


Fig.4.4 Circuitul de intrare -cablaj imprimat : fața placată și fața plantată

Punerea în funcție necesită parcurgerea următoarelor etape (figura 3.4) :

- alimentarea circuitului cu tensiunile de : $+E = + 5 \text{ V}$, $-E = - 5 \text{ V}$.
 - reglarea potențiometrului P_1 astfel încât $U_{CI3} = 1,25 \text{ V}$. (față de Gnd.)
 - reglarea potențiometrului P_2 astfel încât $U_{CI2} = 0 \text{ V}$. (față de Gnd.)
 - scurtcircuitarea intrărilor amplificatorului operațional (C.I. 1: pin 4 , 5) și reglarea potențiometrului P_3 astfel încât tensiunea $U_{in} = 0 \text{ V}$. (față de Gnd.) . După efectuarea operației de reglare a tensiunii de offset a A.O. scurtcircuitul se înlătură .
 - scurtcircuitarea intrării : cosele $In +$ și $In -$ și verificarea tensiunii $U_{in} = 0 \text{ V}$.
- Dacă această tensiune nu este nulă se reiau operațiile de calibrare .

Verificarea funcționării corecte a montajului se face trasând caracteristica statică a acestuia , prezentată în figura 4.5 :

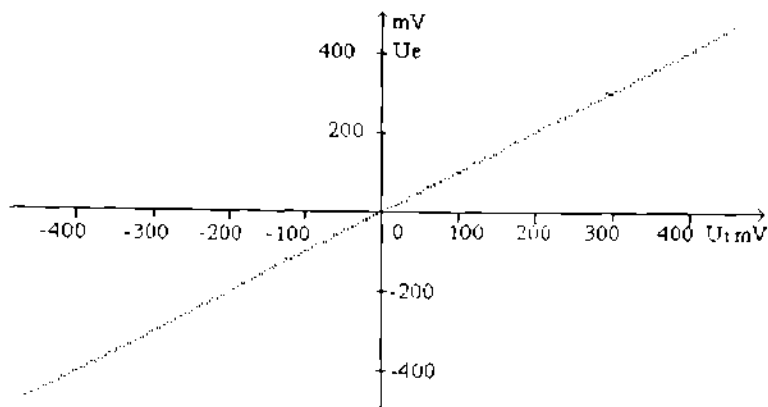


Fig.4.5 Caracteristica statică a circuitului de intrare

Montajul utilizat la trasarea caracteristicii este cel din figura 4.3 , nefiind necesară utilizarea unui circuit de adaptare . Tensiunile măsurate de cele două canale de intrare sunt diferențiale (regim flotant) eliminând în acest fel posibila conexiune între intrarea și ieșirea circuitului de intrare care s-ar realiza prin masa comună a C.A.N. și C.N.A. Tensiunea de ieșire a C.N.A. este stabilită soft în domeniul (-400 , 400) mV.

4.1.2 Circuitul de conversie și afișare

Din datele de proiectare (capitolul 3.1.2) rezultă următorul tabel de materiale :

Nr.	Simbol	Tip	Firma producătoare	Observații
1	CI 2	MMC 7106	ICCE-București	
2	D2	1 N 4148	IPRS Băneasa	varianta laborator
	*	2*1 N 4148	IPRS Băneasa	varianta portabilă
3	Af.1-Af.4	MDE 2201	ICCE București	varianta portabilă
	*	LA 5461	Philips	varianta laborator
4	P4	2 kΩ	ICCE Argeș	+/-1% multitură
5	R9	1 kΩ	ICCE Argeș	+/- 5 % carbon
6	R10	10 kΩ	ICCE Argeș	+/- 5 % carbon
7	R11	100 kΩ	ICCE Argeș	+/- 1 % metalica
8	R12	47 kΩ	ICCE Argeș	+/- 1 % metalica
	*	470 kΩ	ICCE Argeș	+/- 1 % metalica
9	C5	0,1 μF	ICCE Argeș	+/-5%;160V;policarbon
10	C6	100 pF	ICCE Argeș	+/-5%;160V;styroflex
11	C7	0,22 μF	ICCE Argeș	+/-5%;160V;policarbon
12	C8	0,47 μF	ICCE Argeș	+/-5%;160V;policarbon
	*	0,047 μF	ICCE Argeș	+/-5%;160V;policarbon
13	Cablaj	5,5 x 5 cm	ICCE Argeș	Sticlostratitex dublu

Tabelul 4.4 Necesare de materiale pentru circuitul de conversie și afișare

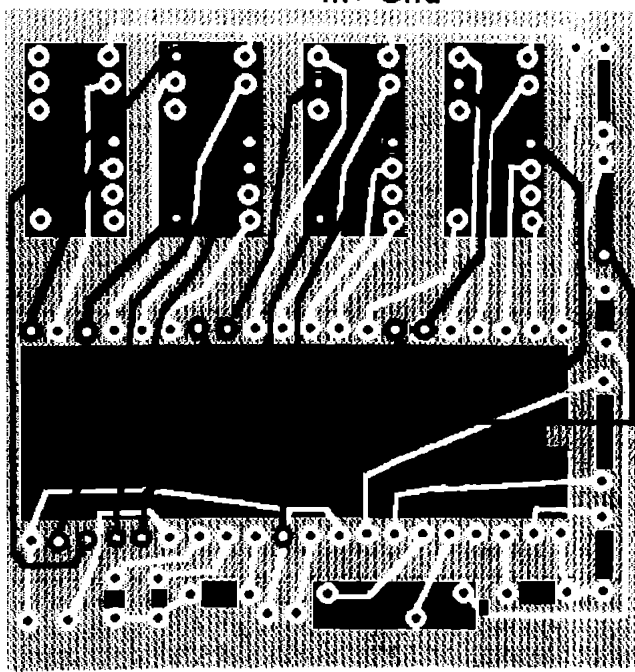
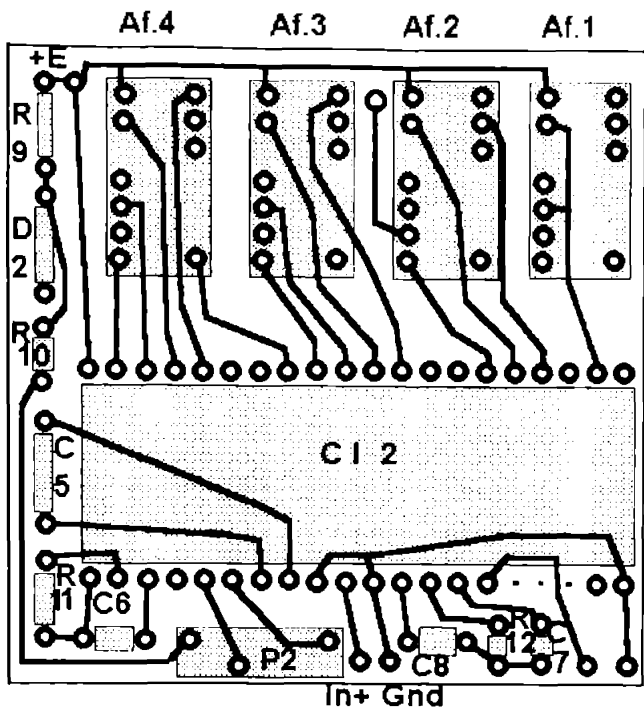


Fig.4.6 Circuitul de conversie și afișare-cablaj imprimat varianta portabilă.
fața pacată și fața plantată

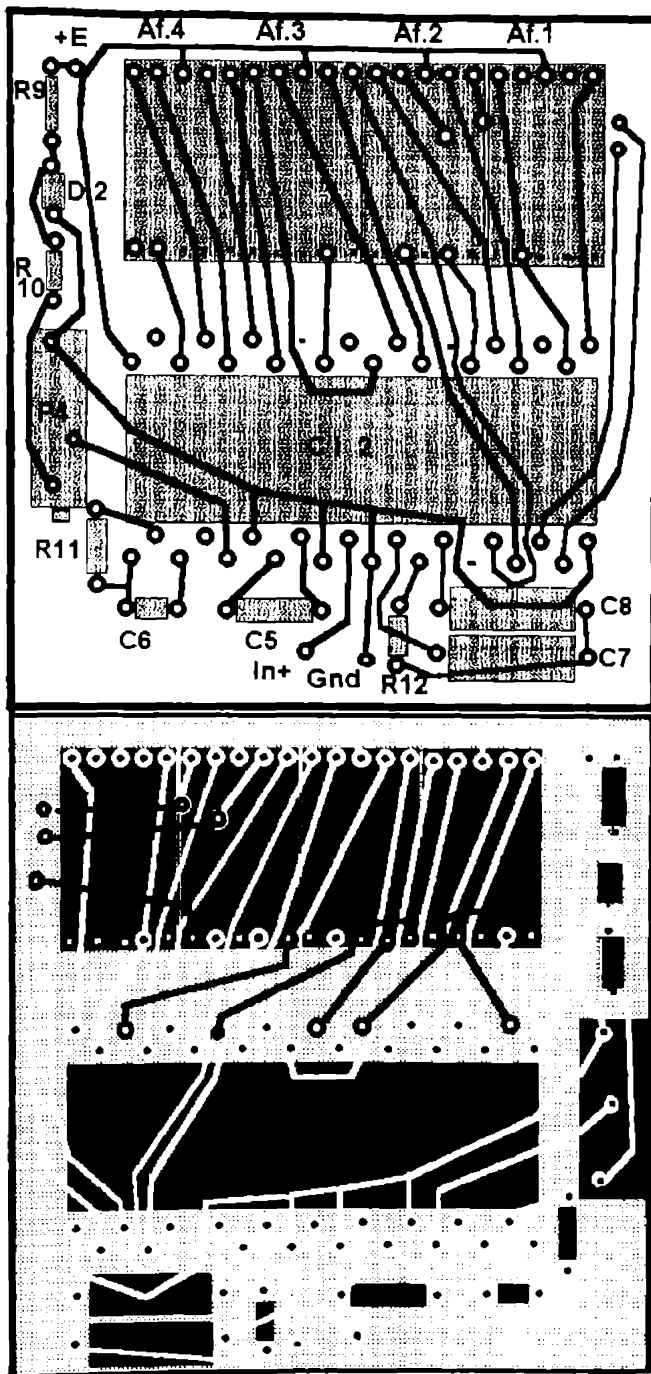


Fig. 4.7 Circuitul de conversie și afișare-cablaj imprimat varianta laborator:
fața pacată și fața plantată

Realizarea cablajului imprimat și dispunerea componentelor este prezentată în figura 4.6 - varianta portabilă și figura 4.7 - varianta de laborator. Dimensiunile cablajului, în ambele cazuri, sunt: 5,5 cm / 5 cm, iar desenul este la scara 2 / 1.

Punerea în funcție necesită, pentru fiecare variantă, parcurgerea următoarelor etape (figura 3.6):

- alimentarea circuitului cu tensiunea de: $\pm E = +5\text{ V}$,
- utilizarea unei surse de precizie a cărei tensiune de ieșire să fie de 100 mV, care se conectează la intrarea circuitului de conversie și afișare
- reglarea potențiometrului P_3 astfel încât numărul afișat să fie 1000

4.1.3. Blocul de funcțiuni

Realizarea blocului de funcțiuni diferă în cazul celor două variante. Varianta complexă o constituie varianta fixă a cărei schemă este prezentată în figura 4.8. Realizarea practică a cablajului imprimat este prezentată în figura 4.9 în care s-au reprezentat și legăturile la comutatoarele regimurilor de lucru și la potențiometrele de reglaj. Având în vedere necesitatea realizării unor dimensiuni minime în cazul variantei portabile, această variantă diferă de varianta fixă și nu conține toate funcțiunile acesteia. Schema acesteia este prezentată în figura 4.10 iar realizarea cablajului imprimat în figura 4.11.

Din datele de proiectare (capitolul 3.1.3) rezultă următorul tabel de materiale:

Nr.	Simbol	Tip	Firma prod.	Observații
1	C13*, 4, 5	$\beta A-741$	IPRS-Baneasa	
2	D 3, 4	1 N 4148	IPRS Baneasa	
3	P 5	5 k Ω	ICEE Argeș	+/- 5%; 0,5 W carbon
4	P 6	10 Ω	ICEE Argeș	+/- 5%; 0,5 W bobinat
5	P 7, P8	100 Ω	ICEE Argeș	+/- 5%; 0,5 W bobinat
6	P 9, P 10	1 k Ω	ICEE Argeș	+/- 1%; 0,5 W rotativ
7	R14*, 15*, 25, 27, 31	1 k Ω	ICEE Argeș	+/- 1%; r.p. metalică
8	R 13*	6,5 Ω	ICEE Argeș	+/- 1%; bobinată
9	R 16	270 Ω	ICEE Argeș	+/- 1%; r.p. metalică
10	R17*, 18*, 20, 21, 26	100 Ω	ICEE Argeș	+/- 1%; r.p. metalică
11	R 19*	Pt 100	FEA București	termorezistență Pt-100
12	R 22	300 Ω	ICEE Argeș	+/- 1%; r.p. metalică
13	R 23*	400 Ω	ICEE Argeș	+/- 1%; r.p. metalică
14	R 24*	200 Ω	ICEE Argeș	+/- 1%; r.p. metalică
15	R 27, 28, 29	2,7 k Ω	ICEE Argeș	+/- 1%; r.p. metalică
16	R 30	4,7 k Ω	ICEE Argeș	+/- 1%; r.p. metalică
17	comutator mV-pH		ICEE Argeș	2 poziții N.I + N.D
18	comutator pH-T		ICEE Argeș	6 poziții N.I + N.D
19	com. Man-Aut		ICEE Argeș	2 poziții N.I + N.D
20	Cablaj		ICEE Argeș	Sticlostratitex simplu
21	Cablaj		ICEE Argeș	Sticlostratitex dublu

Tabelul 4.5 Necesari de materiale pentru blocul de funcțiuni

Observație - componentele notate cu * sunt utilizate numai la varianta fixă.

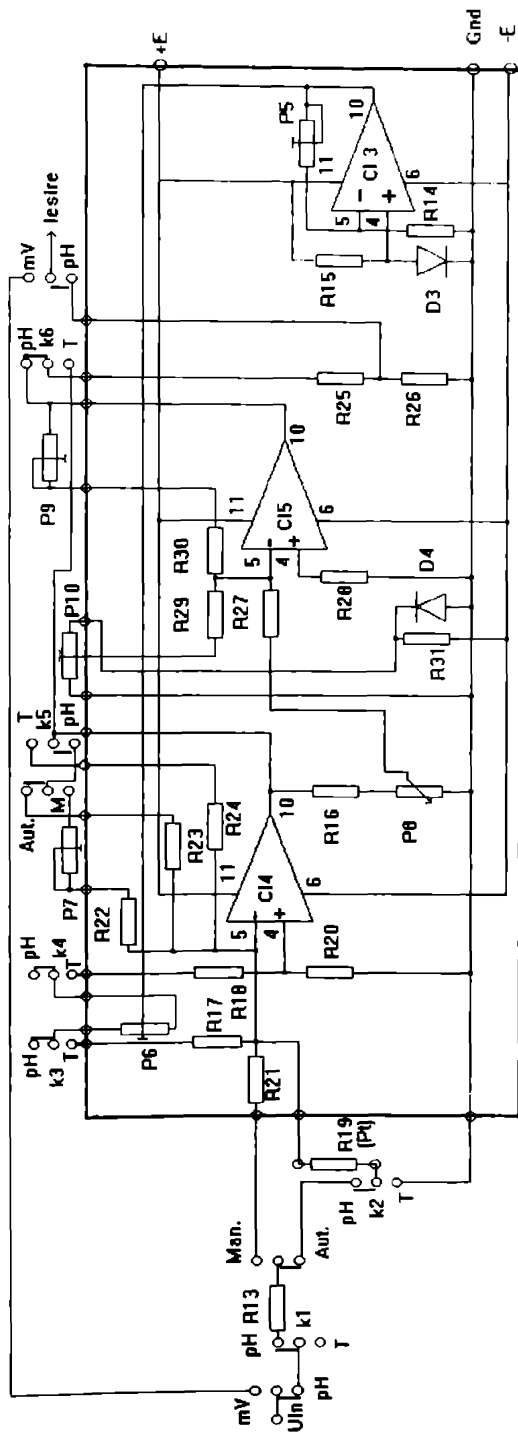


Fig.4.8 Schema blocului de funcțiuni - varianta fixă

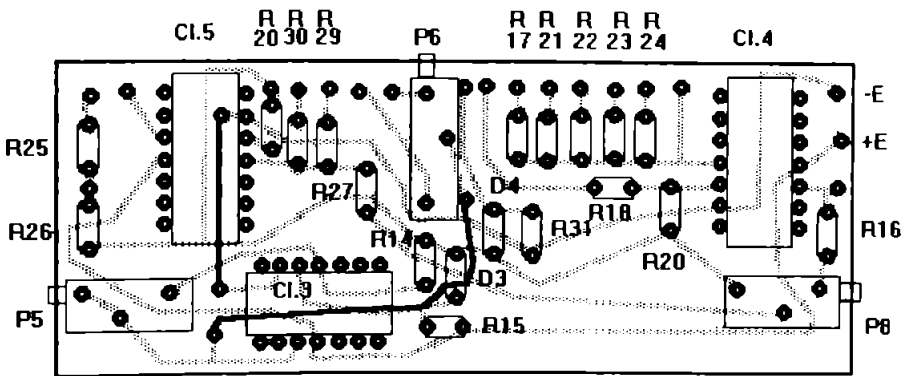
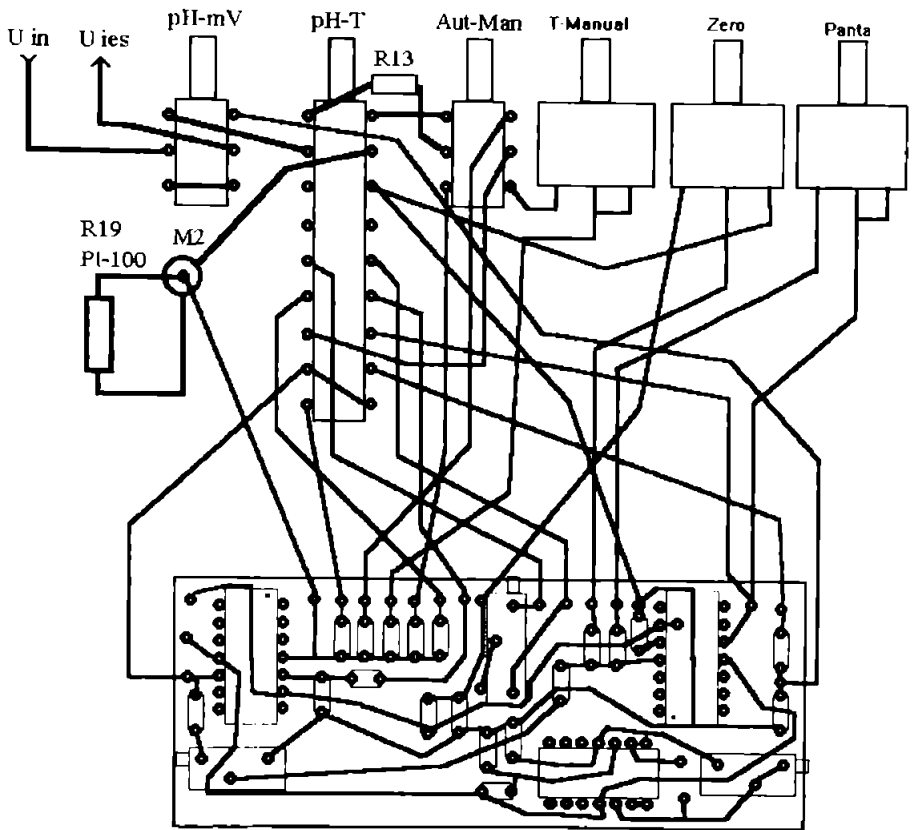


Fig.4.9 Bloc de funcțiuni - varianta fixă
 Cablaj imprimat fața cablată și fața plantată

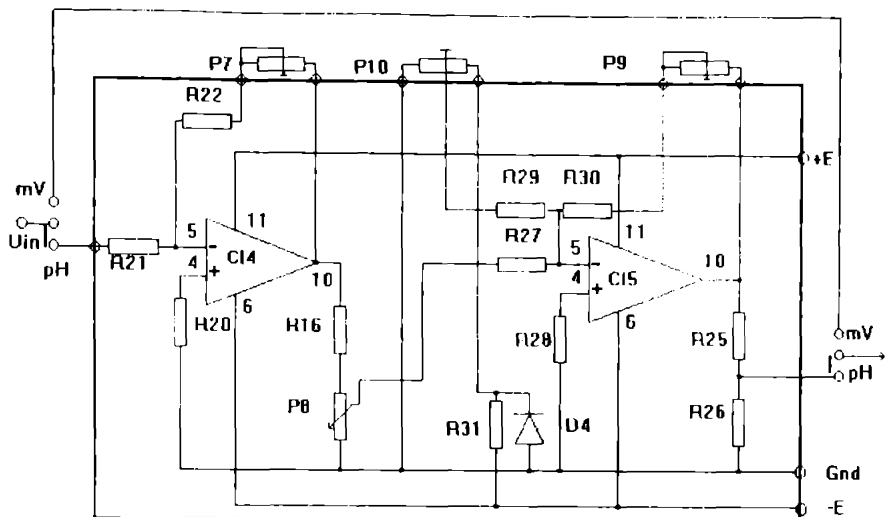


Fig.4.10 Schema blocului de funcțiuni - varianta portabilă

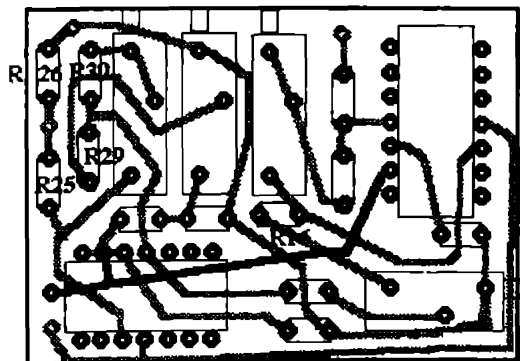
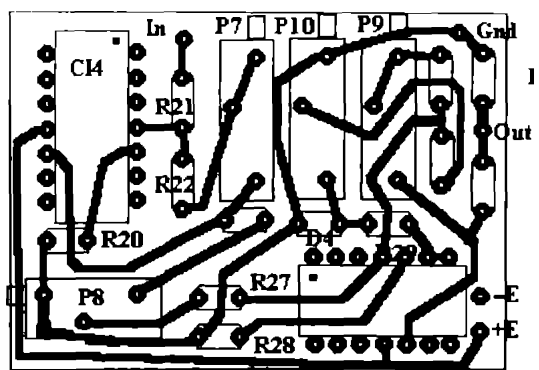


Fig.4.11 Bloc de funcțiuni - varianta portabilă
Cablaș imprimat fața cablată și fața plantată

Punerea în funcție necesită , pentru fiecare variantă , parcurgerea următoarelor etape (figurile 4.8 și 4.10) :

- alimentarea circuitului cu tensiunea de : $+ E = + 5 \text{ V}$, $- E = - 5 \text{ V}$.

- scurtcircuitarea intrării și reglarea potențiometrului P 10 de " Zero " astfel încât la ieșire să avem 700 mV . Valoarea tensiunii de ieșire poate fi măsurată și cu circuitul de conversie și afișare , care va indica valoarea " 7.00 "

- pentru varianta fixă se trece la verificarea circuitului de măsurare a temperaturii prin selectarea corespunzătoare a comutatorului pH - T " - poziția apăsător Termorezistența Pt - 100 se va menține la o temperatură de 0°C . Potențiometrul P 6 se va regla astfel încât tensiunea în diagonala punții de măsurare (R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20}) să fie nulă (zero volți)

- se modifică temperatura mediului în care se află termorezistența la 90°C . Se reglează potențiometrul P 5 astfel încât tensiunea obținută la ieșire să fie de 90 mV adică valoarea indicată de circuitul de afișare să fie de " 90.00 "

- cu ajutorul unei surse de tensiune auxiliară reglabilă , conectată la intrare , se furnizează la intrarea circuitului o anumită tensiune U_{in} în domeniul (- 200 , +200) mV care poate fi măsurată și indicată de circuitul de conversie și afișare conectat la ieșire prin trecerea comutatorului pH.-mV. în poziția " mV " (apăsător) . Se reglează valoarea tensiunii la diferite valori $59 \cdot K$ mV. unde K este un număr întreg din intervalul (-7 , + 7) . Se trece comutatorul pH.-mV. în poziția pH. și se reglează potențiometrul P 8 astfel încât numărul afișat să fie tocmai K .

Operația de realizare a sistemelor de măsurare numerică a pH-ului cu afișare directă mai cuprinde asamblarea blocurilor funcționale care se face pe baza schemelor finale prezentate în figurile 4.12 și 4.13 .

Pentru o utilizare simplă s-au prevăzut următoarele mufe de intrare :

- mufa " In 1 " pentru electrodul de măsurare

- mufa " In 2 " pentru electrodul de referință

- mufa " In 3 " pentru termorezistență

Posibilitatea conectării la alte sisteme este asigurată de mufele de ieșire :

- mufa " Out 1 " a cărei tensiune de ieșire are aceeași valoare cu tensiunea celulei electrochimice dar , spre deosebire de aceasta poate fi măsurată cu orice instrument de măsurare a tensiunii având domeniul de maxim 1 V.

- mufa " Out 2 " care , în funcție de poziția comutatorului k permite măsurarea unei tensiuni proporțională cu temperatura (poziția " T ") sau cu pH-ul a cărei valoare este compensată cu variațiile de temperatură .

Verificarea finală presupune utilizarea mai multor standarde de pH. După operația de calibrare se trece la operația de măsurare utilizându-se în acest sens întreaga gamă de standarde avută . Interpretarea rezultatelor măsurărilor efectuate are ca scop în primul rând stabilirea clasei de precizie a sistemelor realizate .

În acest scop se pot folosi și măsurători paralele utilizând alte sisteme de măsurare a pH - ului a căror parametri (în primul rând precizia) se cunosc .

Măsurarea diverselor standarde de pH , comparativ cu a unui pH-metru de precizie tip PH-100 produs la noi în țară sau Digital pH-meter E 532 produs de firma Metrohm , este o indicație a respectării condiției de impedanță ridicată de intrare constituind totodată și o verificare a pH-ului standardului utilizat .

Standardele cu care s-a făcut verificarea , produse de firma Merck , au : pH = 4 , pH = 4,64 , pH = 7 , pH = 9 și pH = 11 la temperatura de 20°C .

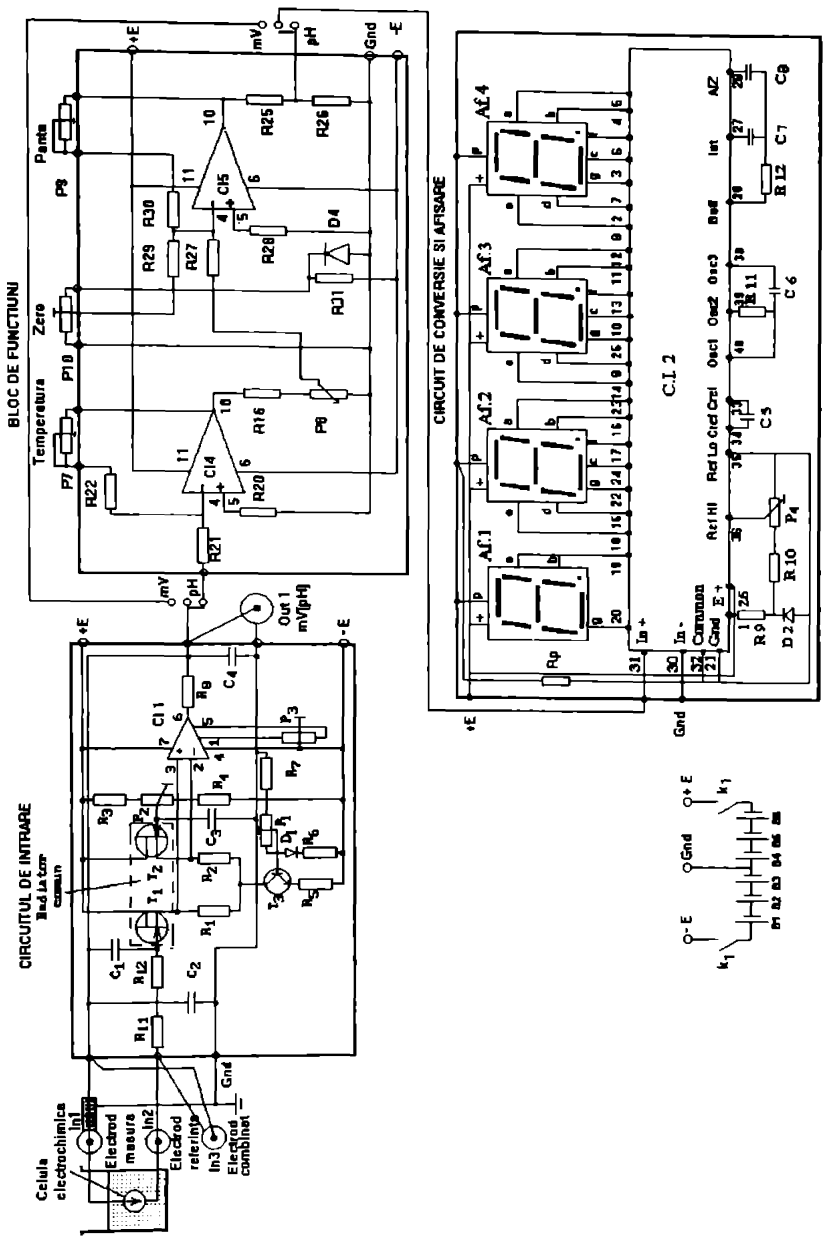


Fig.4.12 Schema sistemului de măsurare a pH-ului :varianta portabila

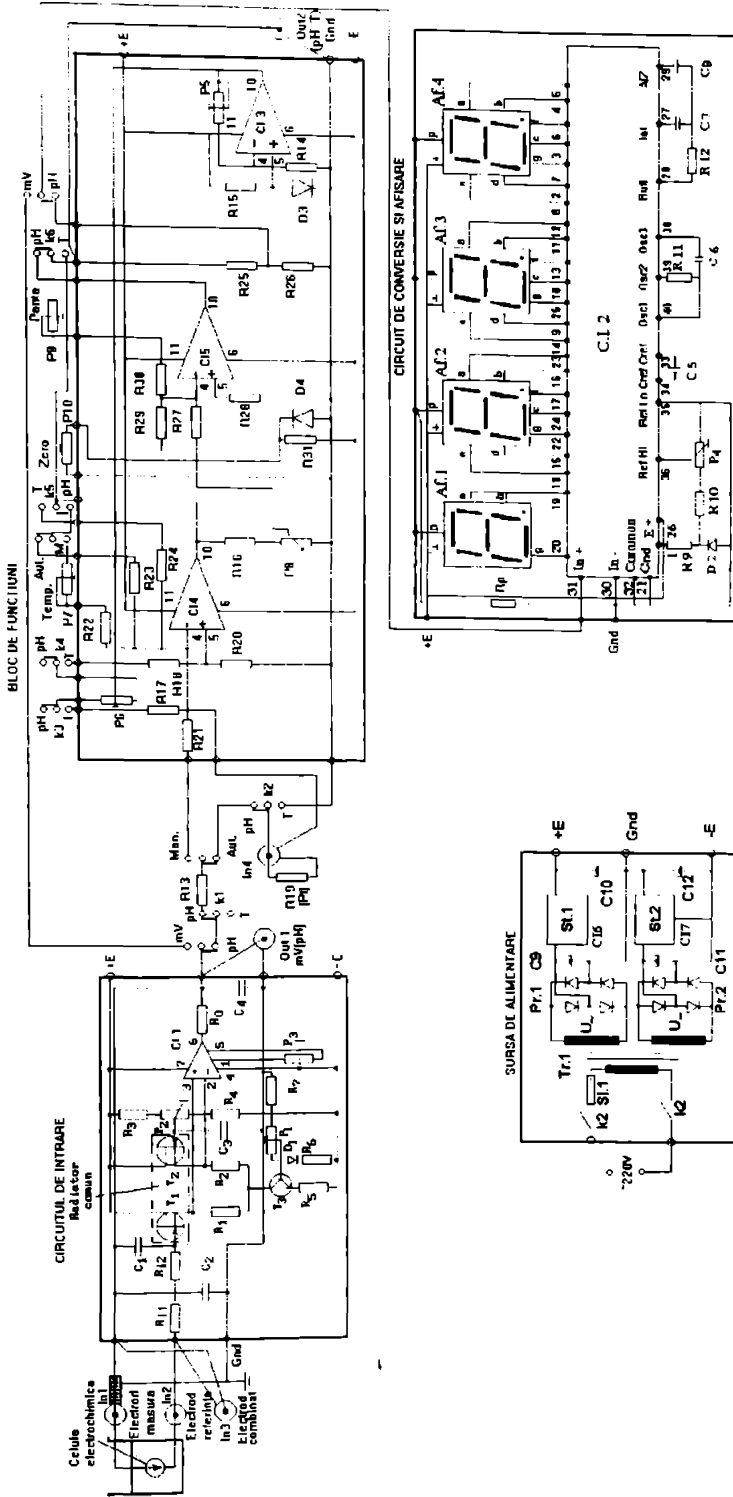


Fig.4.13 Schema sistemului de măsurare a pH-ului :varianta fixă

4.1.4 Sursa de alimentare și carcasa

Din datele de proiectare (capitolul 3.1.4 , figurile 4.12 și 4.13) rezulta următorul tabel de materiale :

Nr	Simbol	Tip	Firma prod.	Observații
1	K1	2 NI+ND	ICCE Argeș	varianta portabilă
2	B ₁ , B ₂ , B ₃ , B ₄ , B ₅ , B ₆	3 R 12	Varta	varianta portabilă
3	K2	2 ND	ICCE Argeș	Varianta fixă
4	Si.1	50 mA	ICCE Argeș	soclu +siguranță
5	Tr.1	2 * 6 V.	ICCE Argeș	tensiunea alim. – 220 V.
6	Pr.1, Pr.2	1 PM 05	IPRS Băneasa	
7	St.1, St.2	LM 7805	Microelectronica	
8	C ₉ , C ₁₁	500μF/16V	ICCE Argeș	
9	C ₁₀ , C ₁₂	100μF/16V	ICCE Argeș	
10	cablu alimentare	3*1,5mm	ICCE Argeș	prevăzută cu fișă
11	6 Mufe conectare	BNC	ICCE Argeș	
12	Carcasă	plastic	-	varianta fixă
13	Carcasă	plastic	-	varianta portabilă
14	cablu conexiuni	flexibil	ICCE Argeș	2 m. diverse culori
15	cablu conexiuni	ecranat	ICCE Argeș	0,5 m.
16	cablaj imprimat	simplu	ICCE Argeș	6,5 * 7,5 cm.
17	surub prindere	M3x 20		20 buc
18	tablă ecranare	1 mm		ecranare transformator

Tabelul 4.6 Necesari de materiale sursa de alimentare și carcasă

Realizarea cablajului imprimat și dispunerea componentelor al sursei de alimentare este prezentată în figura 4.14 . Dimensiunile cablajului sunt 65x75 mm

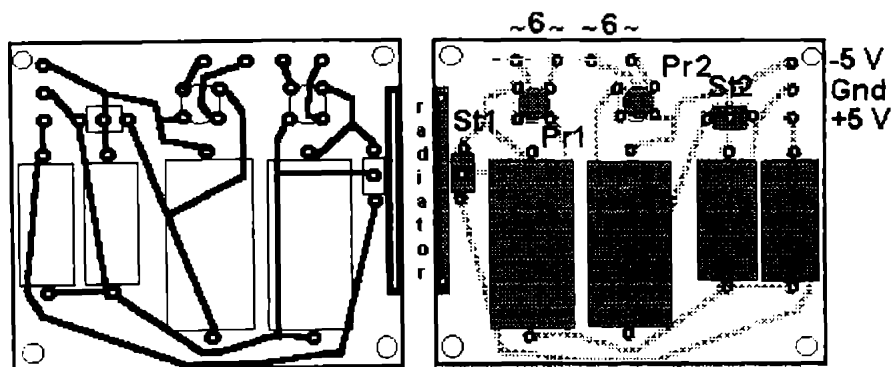


Fig.4.14 Sursa de alimentare - Cablaj imprimat față cablată și față plantată

Punerea în funcție a sursei nu necesită probleme deosebite . Verificarea sa constă în măsurarea tensiunilor de ieșire : + 5 V. respectiv - 5 V.

În figurile 4.15 și 4.16 sunt prezentate carcasa celor două variante constructive precum și dispunerea blocurilor funcționale , întrerupătoarelor și mufelor de conexiuni exterioare :

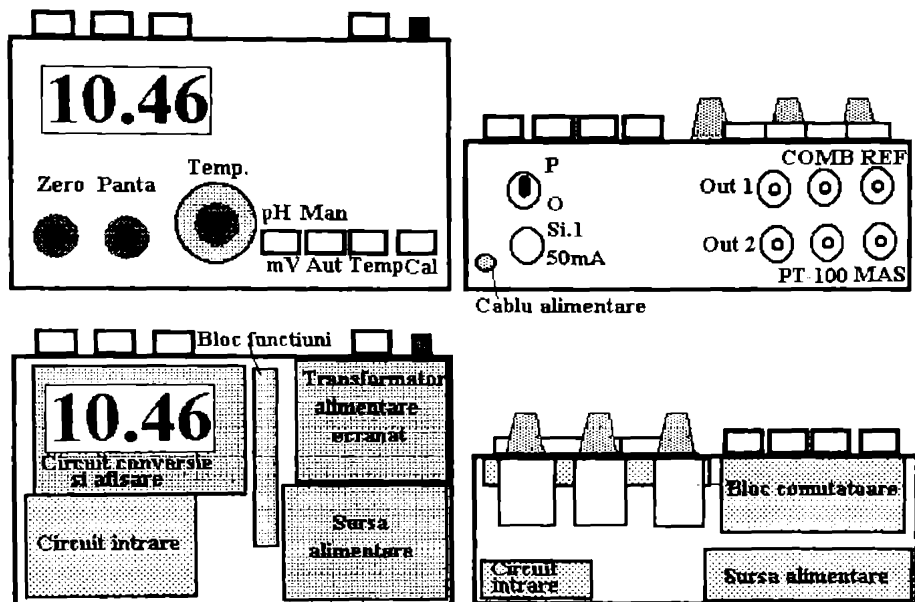


Fig. 4.15 Sistem fix de măsurare a pH-ului - poziționarea blocurilor funcționale

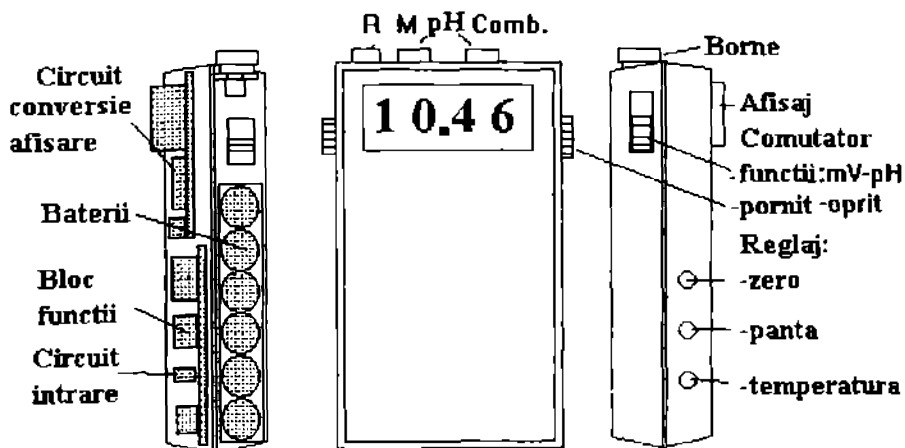


Fig. 4.16 Sistem portabil de măsurare a pH-ului - poziționarea blocurilor funcționale

Operația de calibrare presupune parcurgerea următoarelor etape :

-1. Îndeplinirea condițiilor de alimentare ale sistemului . Această operație este uzuală și nu mai necesită precizări suplimentare .

- 2. Alegerea celei electrochimice și conectarea acesteia la sistem .

- 3. Alegerea regimului de lucru : măsurarea pH-ului cu corecție manuală a temperaturii .

- 4. Utilizarea unei soluții tampon cu pH = 7 a cărei temperatură se măsoară .

- 5. Reglarea potențiometrului de temperatură la valoarea măsurată .

- 6. Îmersarea electrozilor de pH în soluția tampon

- 7. Reglarea potențiometrului de " Zero " astfel încât indicația sistemului să fie egală cu cea a soluției tampon .

- 8. Repetarea punctelor 4-6 în cazul unei soluții tampon cu pH = 4

- 9. Reglarea potențiometrului de " Panta " astfel încât indicația sistemului să fie egală cu cea a soluției tampon .

- 10. Spălarea electrozilor

- 11. Repetarea punctelor 4-6 în cazul unei soluții tampon cu pH = 9 . Indicația sistemului să fie egală cu cea a soluției tampon . În caz contrar se analizează cauzele care au dus la imposibilitatea realizării operației de calibrare , apelându-se la posibilitatea de măsurare directă a potențialului celei electrochimice . Dacă tensiunile sunt corecte se reia operația de calibrare .

- 12. Dacă se va lucra în regim de compensare automată cu temperatura , se va stabili acest regim și se va verifica corectitudinea compensării utilizând una din soluțiile tampon . Valoarea pH-ului măsurat trebuie să fie aceeași cu a soluției tampon .

După operația de calibrare se poate efectua operația de măsurare a pH-ului în soluția a cărei pH nu se cunoaște . Verificarea corectitudinii rezultatelor pentru cele două sisteme realizate se face apelând la soluții tampon cu pH-ul cunoscut .

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.7 :

Soluție tampon la 20°C	Valoare pH					
	4,00	4,62	6,88	9,02	11,00	12,00
pH-metrul fix - minim	calibrare	4,54	calibrare	8,91	calibrare	11,92
pH-metrul fix - maxim		4,70		9,10		12,05
pH-metrul portabil-minim	calibrare	4,52	calibrare	8,90	calibrare	11,90
pH-metrul portabil-maxim		4,71		9,12		12,09
pH-metrul PH-100-minim	calibrare	4,60	calibrare	9,00	calibrare	11,95
pH-metrul PH-100-maxim		4,65		9,05		12,03

Tabel 4.7 Valorile pH-ului obținute în operația de calibrare - măsurare

Conform tabelului 4.7 se poate calcula și precizia obținută pentru :

- varianta portabilă : +/- 0,09

- varianta fixă : +/- 0,08

Studiul stabilității în timp care s-a efectuat pune în evidență deriva de offset a circuitelor utilizate . Rezultatele obținute sunt pentru :

- varianta portabilă : +/- 0,01

- varianta fixă : +/- 0,01

rezultate care încadrează sistemele realizate în următoarea clasă de precizie: +/- 0,1 pH

4.2 Realizarea sistemelor de măsurare a pH-ului cu P.C.

În capitolul 3.2 figurile 3.18 , 3.19 , 3.20 au fost prezentate trei variante de sisteme de măsurare realizate cu cele două interfețe prezentate AD - 200 și VF - 900 precum și Programul 1 de trasare a unei curbe de titrare cu VF - 900 și Programul 2 de măsurare a pI - ului și temperaturii cu AD - 200 .

Folosind montajul din figura 3.18 și un electrod de sticlă tip combinat produs de Institutul de Chimie Cluj - Napoca s-a trasat curba de etalonare și măsurare din figura 4.17 :

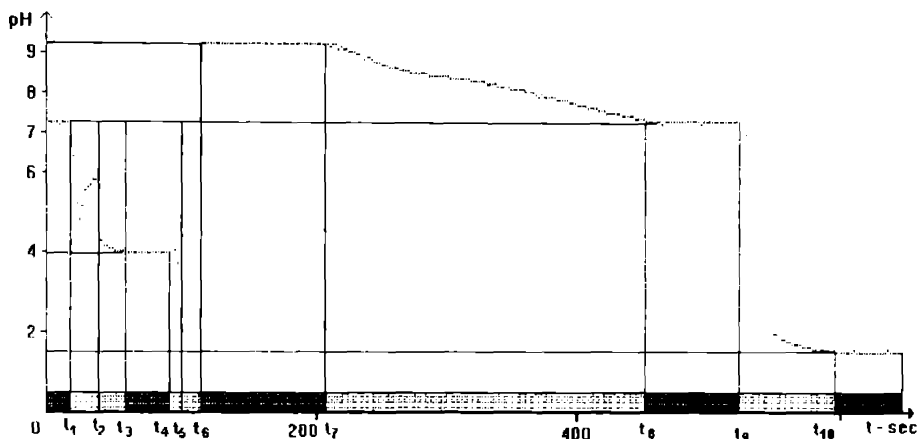


Fig. 4.17 Curba de etalonare și măsurare a pH-ului cu P.C.

Un avantaj major al sistemelor numerice îl reprezintă posibilitatea de interpretare ulterioară a rezultatelor și de corecție a valorii reale a determinărilor . S-a procedat intenționat doar la o verificare " rapidă " a etalonării pI-metrului PH - 100 și anume la utilizarea soluției standard de pI = 4 când indicația fiind corectă s-a renunțat la o verificare corespunzătoare și totală a acestuia . Trasarea curbei de etalonare fără a face corecțiile corespunzătoare ale pH - metrului s-a efectuat astfel :

- intervalul 0 - t_1 este intervalul de măsurare a valorii pH - ului la soluția tampon cu pH = 7

- intervalul $t_1 - t_2$ corespunde operației de spălare a electrodului

- intervalul $t_2 - t_3$ corespunde timpului de răspuns a sistemului

- intervalul $t_3 - t_4$ este intervalul de măsurare a valorii pH - ului la soluția tampon cu pH = 4

- intervalul $t_4 - t_5$ corespunde operației de spălare a electrodului

- intervalul $t_5 - t_6$ corespunde timpului de răspuns a sistemului

- intervalul $t_6 - t_7$ este intervalul de măsurare a valorii pH - ului la soluția tampon cu pH = 9

- intervalul $t_7 - t_8$ corespunde timpului de răspuns a sistemului la introducerea bruscă a electrodului în apă distilată fără a fi în prealabil spălat iar vasul nu conține un sistem de agitare .

- intervalul $t_8 - t_9$ este intervalul de măsurare a valorii pH - ului la soluția de apă distilată utilizată

- intervalul $t_9 - t_{10}$ corespunde timpului de răspuns a sistemului la introducerea electrodului în soluția cu pH necunoscut (soluție de HCl diluat)

- intervalul $t_{10} - t$ este intervalul de măsurare a valorii pH - ului soluției utilizate

Analiza datelor și a graficului rezultat (figura 4.17) pune în evidență existența unui reglaj de " Pantă " incorect efectuat la PH - metru utilizat de $\Delta \text{pH} = 0,13 \text{ pH}$ la $\text{pH} = 7$. În figura 4.18 s-au trasat caracteristicile statice obținute în cazul celor două amplificări - cea reală și cea teoretică ținând cont de faptul că la $\text{pH} = 4$ indicația reală este identică cu cea teoretică .

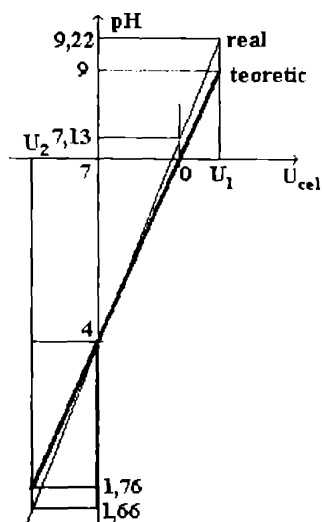


Fig.4.18 Caracteristica statică reală și teoretică a unei etalonări incorecte

Datorită amplificării diferite indicația afișată de pH - metru la $\text{pH} = 9$ va fi de :

$$\text{pH} = \frac{(9 - 4) \cdot (7,13 - 4)}{(7 - 4)} + 4 = 9,22 \quad (4.1)$$

adică tocmai indicația afișată .

PH - ul măsurat al soluției analizate este de : $\text{pH} = 1,66$. Eroarea de amplificare se poate elimina prin calculul valorii reale :

$$\text{pH} = 4 - \frac{(4 - 1,66) \cdot (7 - 4)}{(7,13 - 4)} = 1,76 \quad (4.2)$$

Eroarea în acest caz este doar de : $\Delta \text{pH} = 0,1 \text{ pH}$.

În cazul pH - metrelor analogice neetalonarea corespunzătoare înainte de începerea operației de măsurare introduce erori importante care nu pot fi eliminate printr-un calcul simplu având în vedere că poate să apară o deplasare a caracteristicii statice și o modificare a pantei . Corecțiile se pot totuși efectua dacă se cunoaște deriva de " Zero " și valoarea afișată a pH - ului în cazul soluțiilor folosite la etalonare .

Din analiza intervalelor timpului de răspuns a sistemului la introducerea electrozudului în diverse soluții se constată că acesta depinde de foarte mulți parametri dintre care utilizarea agitării este esențială . În cazul în care se consideră că această operație poate fi realizată corespunzător , se poate trasa și memora caracteristica dinamică de răspuns la semnal treaptă a celulelor electrochimice utilizate .

Operația greoaie de etalonare se poate elimina prin utilizarea unor sisteme de măsurare ca cel prezentat în figura 3.19 . Operația de calibrare manuală constă doar în reglarea potențialului de asimetric . Cum acesta este mic în cazul utilizării unor celule electrochimice alese corespunzător și fiabile se poate renunța la efectuarea acestei operații . Totuși este recomandabil de a verifica tensiunea de ieșire a celulei electrochimice și circuitului de intrare care trebuie să fie cât mai apropiată de valoarea zero în cazul utilizării unei soluții tampon cu $\text{pH} = 7$.

Trasarea curbei de etalonare (ca în figura 4.17) permite , printr-un program adecvat , să se poată introduce sau stabili prin soft punctele de calibrare utilizate definite de valoarea pH - ului soluției tampon utilizate și tensiunea celulei electrochimice măsurată . Notând cu U_M , U_m , U_x , pH_M , pH_m , pH_x valorile tensiunilor respectiv a pH - ului pentru soluțiile tampon cu pH - ul maxim , minim respectiv pH - ul necunoscut , formula de calcul a pH - ului necunoscut este :

$$\text{pH}_x = 7 + \frac{\text{pH}_M - \text{pH}_m}{U_M - U_m} \cdot U_x \quad (4.3)$$

Dacă se cunoaște temperatura mediului în care se fac determinările de pH și aceasta nu variază semnificativ din punct de vedere al variației valorii pH - ului cu temperatura , conform relației 1.30 se poate calcula , prin introducerea valorii acesteia , valoarea reală a pH - ului .

Utilizarea montajului din figura 3.20 permite obținerea unor timpi de conversie mult mai mici astfel încât timpul alocat operațiunii de măsurare devine convenabil desfășurării și altor operațiuni ale programului de bază . Utilizarea filtrării numerice prin calculul valorii medii a mai multor determinări consecutive micșorează influența perturbațiilor asupra rezultatului final .

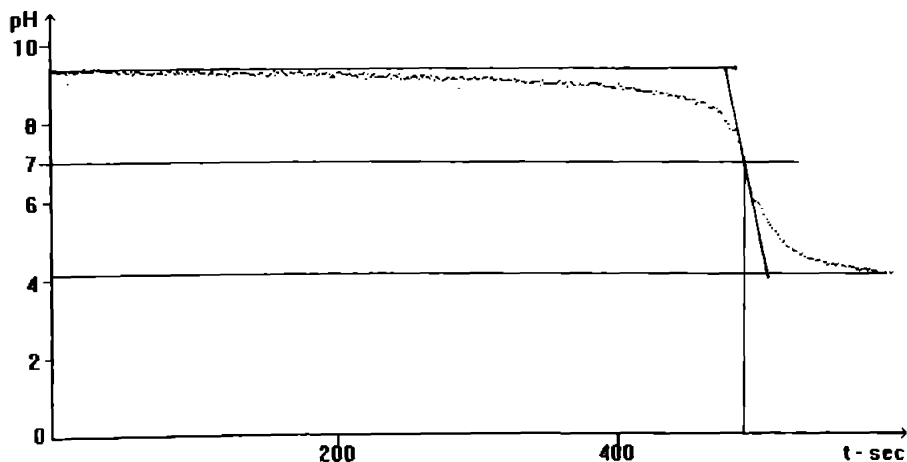


Fig.4.19 Curba de titrare a hidroxidului de sodiu cu acid acetic

În cazul titrării hidroxidului de sodiu cu acid acetic s-a obținut curba din figura 4.19 utilizând montajul din figura 3.20 având perioada dintre măsurători succesive de 1 sec. și utilizând 100 de determinări consecutive la filtrarea numerică .

4.3 Concluzii

Sistemele de măsurare a pH-ului cu afișare numerică realizate prezintă avantajul realizării modulare , pe blocuri funcționale ușor de realizat și de pus în funcție . Blocurile funcționale care îndeplinesc rolul de traductoare de bază și anume Circuitul de intrare și Circuitul pentru măsurarea temperaturii pot fi folosite , în diverse aplicații , în această calitate având în vedere consumul redus și prețul de cost avantajos .

Analiza rezultatelor pune în evidență posibilitatea de îmbunătățire a performanțelor sistemelor realizate în ceea ce privește imunitatea la perturbațiile externe , de altfel specifică oricărui sistem de conversie analog - numeric , și a stabilității în timp prin eliminarea derivelor termice care apar a circuitelor amplificatoare și a surselor de tensiune de referință utilizate .

Utilizarea unor surse de alimentare de valoare relativ mică limitează :

- posibilitatea vehiculării de semnale de amplitudine mare astfel încât imunitatea la perturbațiile externe scade
- posibilitatea utilizării unor surse de tensiune cu coeficient mare de stabilizare la care influența temperaturii să fie mult mai mică .

Avantajele rezultate din utilizarea surselor de valoare mică și anume obținerea de sisteme care pot fi alimentate de la baterii având în vedere și consumul redus și dimensiunile de gabarit mici recomandă utilizarea acestor sisteme în cazul determinărilor de teren sau la măsurătorile de pH care nu impun o precizie ridicată având în vedere mai ales prețul de cost scăzut necesar realizării acestor sisteme .

Realizarea diferitelor variante de sisteme de măsurare a pH - ului cu P.C. înlătură dezavantajul prezentat . Sistemele prezentate acoperă o gamă largă de aplicații în funcție de traductoarele de bază , interfețele sau programele utilizate.

Prezentarea grafică sau tabelară a rezultatelor precum și posibilitatea stocării acestora în fișiere distincte permite o analiză ulterioară chiar în scopul eliminării greșelilor care pot apărea la determinarea pH - ului .

Realizarea unui program soft de etalonare simplifică această operație dificilă iar calculul automat al rezultatelor măsurării îmbunătățește considerabil precizia obținută prin eliminarea erorilor introduse de operatorul uman în cadrul operației de calibrare și măsurare .

Prezentarea sub formă grafică a curbei de etalonare permite analiza timpilor de răspuns a electrozilor utilizați astfel încât se poate aprecia rapid calitatea acestora .

Totodată utilizarea sistemelor de calcul permite realizarea corecțiilor automate printr-un program corespunzător a rezultatelor afectate de erorile introduse de celula electrochimică .

CAPITOLUL 5

Concluzii finale

Sistemele de măsurare a pH-ului sunt caracterizate , la ora actuală , de o dezvoltare continuă dictată de necesitatea protejării mediului (legiferată în majoritatea țărilor) , de necesitatea reglării pH-ului în vederea obținerii unor parametri calitativi superiori în foarte multe aplicații industriale din domenii diferite : farmaceutică , chimică , biochimică , construcții de automobile , lacuri și vopsele , etc.

Importanța și rolul pH-ului este subliniată în cadrul acestei lucrări de la început , în capitolul de Introducere precum și în cadrul subcapitolului 1.2 Locul și rolul pH-metrelor în industrie și tehnicile de laborator .

Ministerul Sănătății recomandă pentru fiecare zonă geografică , în funcție de factorii perturbatori industriali existenți , periodicitatea efectuării examenelor de laborator pentru apă și sol , care cuprind în mod obligatoriu verificarea pH-ului . Acesta trebuie să se încadreze între anumite limite stabilite prin norme și normative legiferate .

Deosebit de util pentru orice chimist în interpretarea influenței pH-ului îl constituie diagrama potențial - pH . Trasarea diagramei pentru un element oarecare , în soluție apoasă , este precedată de stabilirea tuturor reacțiilor chimice și electrochimice posibile în sistemul considerat . Deoarece din diagramă se pot deduce domeniile de pH în care o specie chimică este stabilă , condițiile de pH și potențial în care se formează compuși greu solubili sau volatili , etc. acestea au aplicații multiple în chimia analitică , galvanotehnică , în probleme de coroziune și protecție împotriva acesteia , etc. precum și în stabilirea condițiilor practice de realizare a proceselor de electrodepuneri sau sinteze electrochimice . Prin suprapunerea diagramelor potențial - pH pentru două sisteme diferite se pot deduce atât interacțiunile de natură redox între speciile existente cât și asemănările și deosebirile în comportarea electrochimică a acestora .

În anumite condiții se poate evalua concentrația C de acid sau bază din graficul $\lg(C)$ -pH cu o precizie uneori suficientă .

Utilizarea funcției de formare sau a gradului de formare α_c în alcătuirea diagramelor α_c -pH oferă posibilitatea citirii concentrației , în cazul poliacizilor , fiecărei specii existente , domeniul de pH în care aceste specii se formează precum și valoarea pH-ului la care fiecare specie predomină .

Din curbele de solubilitate S -pH se poate determina domeniul de pH în care un hidroxid este greu solubil și poate fi deci obținut prin precipitare , dacă ionii care alcătuiesc compusul greu solubil sunt acizi sau baze slabe . Solubilitatea unei sări solubile depinde de pH-ul soluției dacă anionul sării greu solubile nu este neutru din punct de vedere al bazicității .

Indiferent de domeniul aplicației , măsurarea pH-ului prezintă importanță din punctul de vedere al valorii acestuia și în vederea reglării automate a pH-ului unor procese la valoarea dorită .

Există mai multe posibilități și metode de măsurare a pH-ului cum ar fi metoda colorimetrică , metoda spectrofotometrică sau metoda potențiometrică . Astăzi primele două metode se utilizează mai rar .

Metodele actuale de măsurare a pH-ului sunt prezentate pe larg în capitolul I - **Stadiul actual al cercetărilor în domeniul măsurării pH-ului** .

Aceste metode presupun utilizarea unui traductor de pH . În subcapitolul 1.1 - **Traductoare de pH - realizări și performanțe** , după prezentarea succintă a noțiunilor teoretice referitoare la pH , se introduce definiția pur operațională a pH-ului , adoptată de Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată conform căreia măsurarea pH-ului poate fi realizată prin utilizarea unei celule electrochimice . Totodată , se apreciază că , însumând incertitudinile rezultate din nerespectarea condițiilor impuse de definiția operațională , precizia maximă obținută în cazul utilizării unei celule electrochimice nu poate fi mai bună de $\pm 0,02$ pH.

Realizarea celulei electrochimice clasice presupune utilizarea unui electrod de referință și a unui electrod de măsurare . Analiza acestora are în vedere aspectul esențial din punct de vedere al măsurării și anume caracteristicile statice și dinamice precum și factorii de influență . Principalele caracteristici funcționale din punct de vedere al utilizării practice sunt raportul mV / pH , potențialul de asimetrie și potențialul de nul , eroarea acidă și eroarea alcalină , rezistența internă , domeniul de răspuns liniar și timpul de răspuns , forma și dimensiunile geometrice , etc.

Cel mai răspândit exemplu de electrod de măsurare îl constituie electrodul de sticlă . Pentru acesta în funcție de sticla utilizată este prezentată compoziția diverșilor electrozi în soluții bazice iar în funcție de activitatea apei se prezintă valorile erorilor negative .

Pentru electrozii de referință se prezintă influența activității apei și a concentrației ionice în cazul unei joncțiuni ceramice clasice sau libere (Hach) .

O largă răspândire o au electrozii în care sunt reunite din punct de vedere constructiv electrozii de referință și măsurare și anume electrodul de tip combinat.

Printre ultimele realizări în domeniul electrozilor se numără și electrodul combinat pH - Pt pe suport email tip 7 MA 8500 - 8BX al firmei Siemens și electrodul de măsurare ISFET al firmei Sentron , electrozi care înlătură principalele dezavantaje ale electrozilor de sticlă și anume riscul de spargere și domeniul de răspuns liniar . În cadrul aplicațiilor industriale se impune verificarea electrozilor având în vedere durata de bună funcționare limitată , motiv pentru care se prezintă sistemul Exner Clean Star - PA 933 care permite verificarea automată a electrozilor în condițiile unui flux continuu fără a fi necesară demontarea acestora din instalație.

Tot în subcapitolul 1.2 sunt prezentate principalele metode de măsurare și anume metoda de măsurare prin compensare automată și amplificare în curent alternativ , metoda de măsurare directă (pH - metrul PH - 100 I.A.M.C. Otopeni) și un sistem complex industrial cu microprocesor (Sipan 3P - Siemens) .

Pornind de la exemplul unei curbe de titrare s-a pus în evidență complexitatea sistemelor de reglare automată a pH-ului prin prezentarea a trei modalități de realizare a reglării în flux continuu a pH-ului dintre care ultima subliniază necesitatea utilizării calculatoarelor de proces și punctelor multiple de măsurare în cazul sistemelor industriale de performanță ridicată .

La determinarea valorii reale a pH-ului trebuie utilizată o metodă de calibrare a sistemului de măsurare și metode de compensare a principalelor surse de perturbații și anume temperatura , deriva de nul și coeficientul de amplificare (panta) .

Capitolul 2 , Contribuții la studiul sistemelor analog - numerice în vederea măsurării pH-ului , subliniază încă de la început (2.1) că trebuie stabilite anumite Limite de precizie la măsurarea pH-ului .

Principalele surse de erori , în afara erorii de metodă , sunt erorile instrumentale și erorile date de operatorul uman .

Analiza celulei electrochimice efectuate în capitolul anterior pune în evidență tocmai apariția erorilor și modalitățile de micșorare a ponderii acestora .

Apariția tensiunilor perturbatoare și posibilitățile de eliminare sunt prezentate succint în cadrul acestui capitol .

Subcapitolul 2.2- Performanțele circuitelor analogice utilizate la măsurarea pH-ului subliniază necesitatea utilizării tranzistoarelor MOS-FET la realizarea circuitelor de intrare de impedanță ridicată , circuite strict necesare la măsurarea potențialului electrochimic dacă se are în vedere impedanța ridicată a celulelor electrochimice care utilizează electrozi de sticlă .

Un element esențial este alegerea tipului tranzistorului de intrare . Acesta trebuie să aibe curenți reziduali cât mai mici iar punctul de derivă termică nulă trebuie să fie în punctul static de funcționare care coincide la $\text{pH} = 7$ (mediu neutru).

Prezentarea succintă a avantajelor și dezavantajelor diferitelor montaje de :

- circuite de intrare de impedanță ridicată
 - măsurare a temperaturii prin utilizarea unei termorezistențe tip Pt-100
 - compensare a influenței temperaturii asupra valorii reale a pH-ului în regim de lucru manual sau automat
 - modificare a pantei și însumare a unui tensiuni continue
- permit stabilirea montajelor de bază care vor fi utilizate la proiectarea sistemului de măsurare realizat .

În subcapitolul 2.3 se prezintă **Performanțele sistemelor analog-numerice utilizate la realizarea sistemelor de măsurare a pH-ului .**

Prezentarea schemei bloc a unui sistem de achiziție realizat cu ajutorul P.C. oferă o viziune de ansamblu în alegerea , din multitudinea de posibilități posibil de realizat , a variantelor optime de lucru .

Prima interfața utilizată , AD-200 produsă de Real Time Devices - S.U.A. , se caracterizează prin utilizarea C.I. AD 7582 de multiplexare și conversie analog-numerică care utilizează metoda aproximațiilor succesive , prezentată pe baza exemplului clasic și anume C.I. DAC-08 . Perioada de achiziție poate fi stabilită soft și hard datorită introducerii în structura plăcii a număratorului programabil INTEL 8254 . Prezența circuitului de interfață paralelă INTEL 8255 oferă avantajul a 16 linii de comunicație la conectorul de comunicație exterioară a plăcii și a 8 linii interne de comunicație selectabile prin modul de operare .

Cea de-a doua interfață prezentată și utilizată , VF-900 produsă de aceeași firmă se caracterizează prin utilizarea unui circuit de conversie analog-numerică bazat pe conversia tensiune-frecvență care este realizat cu C.I. AD-652 , Am 9513A , INTEL 8254 . Schema utilizată permite alegerea rezoluție (12 / 18 biți) având un timp de conversie relativ mare , dezavantaj compensat de imunitatea ridicată la zgomot .

Ambele interfețe au posibilitatea selecției soft și hard a domeniului de variație al mărimii de intrare și a amplificării dorite .

Cel de-al treilea convertor analog-numeric prezentat , C.I. MMC 7106 , se bazează tot pe metoda conversiei tensiune-frecvență dar utilizează un convertor

analog-digital de 3-1/2 digit și o parte analogică care elimină în mod automat tensiunea de offset a amplificatorului de intrare datorită prezenței unor comutatori analogici . Aplicația tipică pentru acest circuit este un voltmetru electronic cu afișare numerică .

În capitolul 3 , **Modalități de îmbunătățire a performanțelor sistemelor de măsurare a pH-ului** , se elaborează și apoi proiectează două sisteme de măsurare a pH-ului cu afișare directă și diverse variante de sisteme de măsurare a pH-ului realizate cu P.C.

Îmbunătățirea performanțelor sistemelor de măsurare a pH-ului are la bază elaborarea schemei bloc corespunzătoare din punct de vedere al performanțelor și prețului de cost pornind de la cerințele impuse unor astfel de sisteme și de la realizările actuale pe plan mondial .

Sistemul de măsurare a pH-ului cu afișare directă , prezentat în subcapitolul 3.1 este alcătuit din mai multe blocuri funcționale și anume :

- **Circuitul de intrare** (3.1.1) utilizează ca tranzistoare de intrare tranzistoarele MOS-FET BSV 81 sortate dinamic prin trasarea caracteristicii $U_{in} - I_{in}$, funcție de tensiunea de alimentare și temperatură , conectate într-un montaj diferențial a cărui generator de curent este compensat termic cu ajutorul unei diode sortată prin trasarea caracteristicii statice în regim de polarizare directă și în funcție de temperatură . Amplificatorul operațional utilizat este $\beta M 108$, de derivă termică redusă . Reacția negativă totală și " gardarea " intrării oferă o bună imunitate la perturbații .

- **Circuitul de conversie și afișare** realizat se bazează pe C.I. MMC 7106 permițând afișarea a 3 1/2 digit și fiind proiectat în varianta unei tensiuni de intrare de 2 V. și a unei perioade de conversie de 1 / 3 secunde (totală) .

- **Blocul de funcțiuni** permite alegerea regimului de lucru (mV.- pH - temperatură) . El este prevăzut cu un circuit sumator prin intermediul căruia se adună o tensiune la tensiunea de intrare astfel încât în regimul de lucru " pH " la tensiune de intrare nulă să se afișeze $pH = 7$, reglabilă prin potențiometrul de " Zero " , un circuit de modificare a pantei , cu ajutorul potențiometrului " Panta " , un circuit de compensare cu temperatura a valorii reale a pH-ului în regim de lucru " Automat " cu ajutorul unei termorezistențe Pt-100 , sau " Manual " cu ajutorul potențiometrului " Temperatura " și un circuit de măsurare automată , cu ajutorul aceleiași rezistențe și a unui sistem bazat pe o punte Weastone alimentată cu o tensiune stabilizată , a temperaturii mediului în care se măsoară pH-ul . Acest bloc are și varianta simplificată , în cazul realizării unui sistem portabil . Verificarea corectitudinii rezultatelor se face trasând caracteristicile statice corespunzătoare și anume dependența amplificării de potențiometrul " Panta " și de termorezistență .

- **Circuitul de alimentare** este diferit . Varianta portabilă utilizează 6 baterii R 12 pe când varianta fixă , alimentată prin intermediul unui transformator de la rețea utilizează două stabilizatoare de tensiune realizate cu C.I. LM 7805 .

Sistemele de măsurare a pH-ului realizate cu P.C. , prezentate în subcapitolul 3.2 , se bazează pe utilizarea interfețelor prezentate . Obținerea unor viteze de lucru mari impune unilzarea interfeței AD-200 , pe când o imunitate sporită la perturbații o oferă interfața VF-900 . Prin utilizarea unor sisteme de măsurare a pH-ului , gen pH-metrul PH-100 , a circuitului de intrare și circuitului de măsurare a temperaturii prezentate s-au obținut mai multe variante , din care varianta optimă este dictată de tipul aplicației .

Prezentarea a două programe specifice , în limbaj BASIC , evidențiază modalitatea simplă de programare , și totodată , pune în evidență multitudinea de posibilități grafice sau tabelară de prezentare a rezultatelor . Datele pot fi stocate , prin salvarea lor , în fișiere specifice .

La începutul capitolului 4 , **Determinări experimentale** , se prezintă configurația plăcilor celor două interfețe de proces utilizate , AD-200 și VF-900 , mai ales din punctul de vedere al poziționării jumperilor , punctelor de reglaj și a coselor necesare modificărilor hard acceptate de firma producătoare .

Sistemul numeric de trasare a caracteristicilor unor sisteme analogice este prezentat la nivel de schemă bloc cu reprezentarea pinilor de conexiuni utilizați precum și prezentarea programului utilizat scris în limbaj Basic .

Realizarea și punerea în funcție a sistemelor de măsurare a pH-ului cu afișare directă , prezentată în subcapitolul 4.1 , cuprinde , pentru fiecare din blocurile funcționale proiectate , tabelul de materiale necesar , cablajele imprimare realizate împreună cu dispunerea corespunzătoare a componentelor precum și modul în care se efectuează operația de calibrare și verificare a acestora :

- **Circuitul de intrare** (4.1.1) necesită parcurgerea mai multor etape pentru efectuarea operației de calibrare deoarece are trei puncte de reglaj (potențiometre) dintre care cel de " Asimetrie " , datorită importanței este tip multitură . Verificarea funcționării corecte se face prin trasarea caracteristicii statice . Măsurarea tensiunii electrochimice la diverse standarde de pH , comparativ cu a unui pH-metru de precizie tip Digital pH-meter E 532 produs de firma Metrohm , este o indicație a respectării condiției de impedanță ridicată de intrare .

- **Circuitul de conversie și afișare** (4.1.2) , realizat în două variante constructive , are doar un singur punct de reglaj și anume valoarea tensiunii de referință motiv pentru care verificarea sa este mai simplă .

- **Blocul de funcțiuni** , (4.1.3) , realizat în două variante de funcționare diferite , are în componența sa cele trei potențiometre de reglaj accesibile pe panou precum și alte puncte de reglaj specifice , motiv pentru care punerea sa în funcție necesită parcurgerea mai multor etape și respectarea riguroasă a condițiilor de calibrare .

- **Circuitul de alimentare** , (4.1.4) , nu ridică probleme deosebite în cazul variantei portabile când se utilizează baterii și nici chiar în cazul variantei fixe deoarece stabilizatoarele utilizate sunt protejate și nu prezintă nici un punct de reglaj .

Operația de asamblare finală se efectuează simplu , conform schemelor de poziționare mecanică prezentate și conexiunilor rezultate din schemele electrice finale .

Operația de verificare finală se face cu ajutorul unei game de cinci soluții tampon , dintre care trei sunt utilizate la operația de calibrare .

Rezultatele obținute în comparație cu un sistem performant , situează sistemele în clasa sistemelor medii , deosebit de utile în determinările pe teren și la măsurătorile uzuale de pH .

Realizarea sistemelor de măsurare a pH-ului cu P.C. , prezentate în subcapitolul 4.2 , permit obținerea unor performanțe superioare .

Trasarea curbei de etalonare și măsurare în regim dinamic împreună cu programul corespunzător simplifică aceste operații . Efectuarea automată , printr-un soft adecvat a operației de etalonare elimină posibilitatea apariției erorilor datorate operatorului uman iar calculul automat al valorii pH - ului măsurat îmbunătățește precizia de obținere a rezultatului prin eliminarea erorilor amintite .

Prezentarea sub formă grafică a caracteristicii dinamice de etalonare permite verificarea , în cazul utilizării unor pH- metre ca traductoare de bază , corectitudinii operației de calibrare efectuate , stabilirea erorilor apărute în această operație și eliminarea acestora printr-un calcul adecvat precum și calculul automat al valorii reale a pH-ului măsurat . Totodată se pot urmări timpii de răspuns ai celulei electrochimice utilizate și compara acești timpi cu rezultate anterioare , stocate în fișiere , obținute pentru aceleași standarde de pH astfel încât să se poată analiza rapid repetabilitatea și calitatea celulei electrochimice utilizate .

Realizarea mai multor variante constructive acoperă un domeniu larg de aplicații prin posibilitatea alegerii și utilizării programului specific și conversiei analog - numerice recomandate aplicației create .

Prezentarea unei curbe de titrare evidențiază problemele complexe care apar în cazul realizării sistemelor de reglare automată mai ales în zonele de pH în care acesta se modifică rapid .

Utilizarea și realizarea sistemelor de măsurare a pH-ului este o operație complexă care trebuie să țină seama de o serie de factori de influență perturbatori .

Contribuțiile aduse la îmbunătățirea performanțelor sistemelor de măsurare a pH-ului constau în :

- prezentarea într-o formă succintă și adecvată a principalelor caracteristici ai electrozilor utilizați în vederea alegerii , utilizării corespunzătoare și compensării surselor de erori care pot apărea la măsurarea pH -ului

- realizarea și prezentarea unor programe specifice , în limbajul Basic , de analiză rapidă a repetabilității și calității celulei electrochimice utilizate

- realizarea unui circuit de intrare de impedanță ridicată de consum redus adaptabil oricărui sistem de măsurare a tensiunii în vederea măsurării pH - ului

- realizarea a două sisteme de măsurare a pH-ului , varianta portabilă și varianta fixă , având o clasă de precizie bună , un design plăcut și un preț de cost mic

- realizarea și prezentarea unei game de sisteme de măsurare a pH-ului cu P.C. diversificată din punct de vedere al traductoarelor de bază și interfețelor de conversie analog - numerice utilizate , astfel încât în funcție de aplicația dorită să poată fi aleasă varianta optimă

- realizarea și prezentarea unor programe specifice , în limbajul Basic , de etalonare , verificare și măsurare automată a pH -ului

- realizarea și prezentarea unor programe specifice , în limbajul Basic , de corecție a rezultatului măsurătorilor de pH în funcție de factorii perturbatori existenți în mediul a cărui pH se determină

- realizarea și prezentarea unor programe specifice , în limbajul Basic , de stocare a rezultatelor obținute în fișiere distincte care să permită analiza ulterioară a datelor.

Bibliografie

- 1 C.Luca - PH-ul și aplicațiile lui ; Editura Tehnică , București , 1973 , Cap. 1 , Cap. 2 , Cap. 4
- 2 B.Meyer-PH-Abhängigkeit der photosynthetischen wasseroxidation und die regulierung der aktivität durch kationen und anionen ; Berlin , 1987 p.22 - 35
- 3 C.Dăescu -Chimia și tehnologia medicamentelor ; Editura Didactică și Pedagogică București , 1994 , p.268 , p.270 , p.292
- 4 I.S.C -International Laboratory ; Ediția februarie , 1994 ,p. 21
- 5 S.Mănescu,M.Cucu, M.L.Diaconescu -Chimia sanitară a mediului ; Editura Medicală , București , 1994 , Cap. 1.8.3.1 , Cap. 3.8.1
- 6 D.Perju -Automatizarea utilajului tehnologic in industria chimică ; I.P.T.V.Timișoara , Facultatea de Tehnologie Chimică , Vol. I , 1983 , Cap. 1 , Cap. 2 , Cap. 6
- 7 Ș Agachi -Automatizarea Proceselor Chimice ; Casa Cărții de Știință Cluj-Napoca , 1994 , Cap. 5 , Cap.11.4
- 8 V.Marinoiu,N.Paraschiv -Automatizarea proceselor chimice ; Vol.I , Editura Tehnică București , 1992 , Cap. 3.3 , Cap.6.5
- 9 Laboratory Internet -International Laboratory & sales ; isc-uk. demon.com , 1998
- 10 Salon de Laboratoire Paris Food Industry _ food diagnostics - International Conference on Automation, Robotics and Artificial Intelligence applied to Analytical Chemistry and Laboratori Medicine ; www.scitec robotics.com , 1998
- 11 Cole-Parmer -Cole Parmer ; sales& methrom.com , 1998
- 12 Radelkis -Catalog produse ; 1996 , p.12
- 13 Jenway Ltd. -Catalog produse ; 1995 , p.3
- 14 Wilkens-Wien - Catalog produse ; 1994 , p.7
- 15 Cole Parmer -Catalog produse ; 1996 , p.181
- 16 Knick - Catalog produs Uniclean WA 110/115 ; 1996
- 17 Ingold -Catalog produs Intrac- 777 ; 1996
- 18 I.S.C.International Laboratory -Laboratory equipment / Application note ; Ediția februarie , 1997 , p.18
- 19 Exner -Catalog produs PA 933 ; 1996
- 20 I.A.M.C.Otopeni -Cartea tehnică a pH-metru digital tip PH-100 , PH-200 ; I.A.M.C. Otopeni , 1987
- 21 Phoenix -Phoenix Electrode Company ; <http://www.iscpubs.com> , 1998
- 22 National Instruments -National Instruments Research Inc. ; intro.natinst.com , 1998
- 23 Orion Research Inc. -Laboratory Products and Electrochemistry Handbook ; www.orionres.com , 1998
- 24 Lab-Line Instruments -Lab-Line Instruments products ; labline.com , 1998
- 25 Institutul de Chimie " Raluca Ripan " -Senzori electrochimici _ Catalog produse , 1998
- 26 Jenway Ltd.-Heto-Holten A/S ; products.hetolSinet.uni , 1998
- 27 C.Kekedy -Chimie analitică calitativă ; Editura Scrisul românesc , Craiova , 1982 , p.150 - 151
- 28 I.Rădoi,F.Golombioschi M.Nemeș -Electrochimie ; IPTV Timișoara , 1985 , p. 124 - 128
- 29 I.Rădoi,F.Golombioschi,M.Nemeș, N.Vaszilcsin -Electrochimie și coroziune-Vol.I U.T.Timișoara , 1993 , Cap. 4.2 , Cap. 4.7.5

- 30 F.Golombioschi, M.Nemeş, N.Vaszilcsin -Electrochimie_Indrumător pentru lucrări practice ; U.T.Timişoara , 1991 , p. 59 - 68
- 31 Institutul de Chimie Cluj-Napoca -Senzori electrochimici. Ghid de utilizare ; I.C. Cluj-Napoca , 1995
- 32 Institutul de Chimie Cluj-Napoca -Instrucţiuni de folosire şi întreţinere a electrodului de sticlă pH-sensibil ; I.C.Cluj - Napoca , 1995
- 33 Hach -Systems for analysis-pH meters -Catalog ; 1992 , p. 22-25
- 34 Siemens -Catalog produse: Sipan 3,3P , 1996
- 35 Metrimpex -Laboratory Instruments and Equipment ; 1996 , p. 55 - 57
- 36 W.Gopel -Entwicklungstrends bei elektrochemischen Sensoren ; Elektrochemische Sensorik: Neues aus Forschung und Anwendung , Dechema , Vol. 126 , Frankfurt am Main , 1992 , p. 3 - 33
- 37 H.Jahnke -Klassische elektrochemische Sensoren ein Überblick ; Elektrochemische Sensorik Neues aus Forschung und Anwendung , Dechema , Vol. 126 , Frankfurt am Main , 1992 , p.53 - 79
- 38 Th.Nicolau , Al. Popescu , I. Jakab , A. Zaharescu , F. Cosmiţă , C. Negoită , Gh. Ianculescu -Măsurări electronice în industrie ; Editura Tehnică , Bucureşti , 1964 , Cap. 6.2
- 39 D.Perju , T.Todinca -Automatizarea proceselor chimice ; Vol. II , U.P.Timişoara , 1995 , Cap. 1 , Cap. 3
- 40 R.Minges -pH-Wert-Messung ; lucrare laborator, BA-Lörrach , 1997 , p.1 - 7
- 41 S.Călin , I.Dumitrache , C.Nitu , F.Munteanu , V.Iorga , S.Dumitru - Reglarea numerică a proceselor tehnologice ; Editura Tehnică , Bucureşti , 1984 , Cap. 1 , Cap. 5
- 42 G.Puri -Metrologie Generală ; I.P.T.V.Timişoara , 1983 , Cap. 2
- 43 M.Sâmpăleanu -Circuite pentru conversia datelor ; Editura Tehnică , Bucureşti , 1980 , Cap.1 , Cap. 3 , Cap. 4
- 44 A.Millea -Măsurări electrice.Principii şi metode ; Editura Tehnică , Bucureşti , 1980 , Cap. 1 , Cap. 2
- 45 Ed. Nicolau şi colaboratori - Manualul inginerului electronist . Măsurări electronice ; Editura Tehnică , Bucureşti , 1979 , Cap. 1 , Cap. 3 , Cap. 8
- 46 R.Stere,I.Ristea, M.Bodea -Tranzistoare cu efect de câmp ; Editura Tehnică , Bucureşti , 1972 , Cap. 1 , Cap. 3 , Cap. 4
- 47 V.Croitoru şi colaboratori -Electronică.Culegere de probleme ; Editura Didactică şi Pedagogică ; Bucureşti , 1982 , Cap. 4
- 48 A.Ignea -Măsurarea electrică a mărimilor neelectrice ; Editura de Vest , Timişoara 1996 , Cap. 1 , Cap. 8
- 49 P.R.Gray,R.G.Meyer -Circuite integrate analogice.Analiză şi proiectare ; Editura Tehnică , Bucureşti , 1983 , Cap. 1.6 , Cap. 6 , Cap. 11.2
- 50 I.Dragu,I.M.Iosif -Circuite integrate liniare. Amplificatori operaţionali ; Editura Militară , Bucureşti , 1981 , Cap. 1 ,Cap. 2 , Cap. 7
- 51 E.Pop , V.Stoica -Principii şi metode de măsurare numerică ; Editura Facla , Timişoara , 1977 , p.7
- 52 I.Dancea -Microprocesoare.Arhitectură internă , programare, aplicaţii ; Editura Dacia Cluj-Napoca , 1979 , Cap. 2.3
- 53 O.D.Căpăţână,M.Puşcă M.C.Haşegan -Proiectarea cu microprocesoare ; Editura Dacia Cluj - Napoca , 1983 . Cap. 3.2 , Cap. 3.4

- 54 Gh.Toacșe -Introducere în microprocesoare ; Editura Științifică și Enciclopedică București , 1985 , Cap. 2.1 , Cap. 6
- 55 Real Time Devices -Manual de utilizare placă interfață tip AD 200 ; 1992
- 56 M.Bodea,A.Vătășescu și colaboratori -Circuite integrate lineare.Manual de utilizare ; vol.IV , Editura Tehnică , București , 1985 , Cap.1
- 57 Intel -Catalog general ; 1988 , p.136
- 58 Real Time Devices -Manual de utilizare placă interfață tip VF 900 ; 1992
- 59 Microelectronica -Data book ; 1989 , p.334-339
- 60 L.Toma -Sisteme de achiziție și prelucrare numerică a semnalelor ; Editura de Vest , Timișoara , 1996 , Cap. 1 , Cap. 2.4 , Cap. 4
- 61 M.Postolache -Metode numerice ; Editura Sirius , București , 1994 , p.130
- 62 T.J.Byers -Electronic test equipment ; New York , 1987 , p.183
- 63 Metrimpex -Technological Test Equipment for the Electronic Industry ; 1996 , p.23
- 64 F.Touret,H.Lilien -Repertoire mondial des transistors a effet de champ ; Editions Radio-Paris , 1988 , p.8 , p.12
- 65 I.C.C.E -Catalog general semiconductoare ; 1986
- 66 M.Ciugudean,T.Mureșan,H.Cârstea,M.E.Tănase -Electronică aplicată cu circuite integrate analogice.Dimensionare ; Editura de Vest ,Timișoara , 1991 , Anexa 2
- 67 D.Dascălu și colaboratori -Dispozitive și circuite electronice . Probleme ; Editura Didactică și Pedagogică , București , 1982 , p.29
- 68 E.Simion,C.Miron, L.Feștilă -Montaje electronice cu C.I. analogice ; Editura Dacia , 1986 , Cap. 8
- 69 I.C.C.E -Catalog de componente electronice ; București , 1988
- 70 T.Jurca,D.Stoiciu -Instrumentație de măsurare ; Editura de Vest ,Timișoara , 1996 , Cap. 3.1
- 71 R.Râpeanu și colaboratori -Circuite integrate analogice ; Editura Tehnică , București , 1983
- 72 I.P.R.S.Băneasa -Circuite integrate liniare .Catalog ; 1988 , p.11 - 20
- 73 Unitrode -Semiconductor Databook& Application notes ; 1990 , p.18
- 74 National Instruments -Data acquisition linear devices ; 1994 , p.210
- 75 F.E.A -Adaptor pentru măsurarea temperaturii tip ELT 630 ; 1966
- 76 Philips -Data handbook-General Purpose Linear lcs. ; 1992 , p.327
- 77 Texas Instruments -Linear circuits-Power+,Distlay drivers Peripheral Drivers ; 1994 , p. 134
- 78 National Instruments -Low Voltage databook ; 1992 , p.17
- 79 Maxim -New releases Data book ; 1993 , p.3
- 80 Motorola -Data book ; 1992 , p. 81
- 81 V.Popescu -Electronică industrială ; Vol.I , I.P.T.V.Timișoara , 1983 , Cap. 1.1 , Cap.3.2
- 82 F.E.A -Manual de instrucțiuni detector de tip pH cu imersie ; 1966
- 83 F.E.A - Adaptor pentru detectorul de pH. tip ELT 630 ; 1968
- 84 S.Mueller -P.C. Depanare și modernizare ; Editura Teora , București , 1995 , Cap. 5
- 85 G.Ionescu și colaboratori -Traductoare pentru automatizări industriale ; Editura Tehnică , București , Vol. I , 1985 , Cap. 2
- 86 I.Papadache -Automatica aplicată ; Editura Tehnică , București , 1971 , Cap.14.2
- 87 I.Dumitrache,S.Călin,C.Bojan,C.Nitu -Automatizări și echipamente electronice ; Editura Didactică și Pedagogică , București , 1982 , Cap. 8

- 88 C.Ionescu , V. Vlădeanu , S.Larionescu , D.Ionescu -Automatizări ; Editura Didactică și Pedagogică , București ,1982 , Cap. 3.11
- 89 D.Mihoc , St. Iliescu , M. Ceapăru , T. Borangiu - Teoria și elementele sistemelor de reglare automată ; Editura Didactică și Pedagogică , București , 1980 , Cap. 9 , Cap. 10
- 90 N.D.Gokhale, N.Shukla, P.B.Deshpande, P.R.Krishnaswamy -Advanced control of nonlinear processes ; Instrumentation & Control , Aprilie 1991 , p.75 - 79
- 91 D.Perju ,T.Todinca, M.Șuta -Automatizări și optimizări în industria chimică . Indrumător de laborator ; Editura Mirton , Timișoara , 1995 , p. 126 - 131
- 92 D.Perju, M.Șuta, M.Geantă -Studiul proceselor multivariabile de transfer termic cu ajutorul tehnicii numerice ; Zilele Academice Timișene .Ediția a 4-a , Vol. II , Editura Mirton , Timișoara , 1995 , p.43-49
- 93 D.Perju , M.Șuta -Utilizarea calculatorului la elaborarea modelului matematic al unui reactor cu manta ; Simpozionul " Utilizarea calculatoarelor în chimie și ingineria chimică " ,U.T.Timișoara , Vol.I , 1992 , p.129 - 134
- 94 D.Perju , M.Șuta -Realizarea unui stand de etalonare și testare a echipamentelor de automatizare industriale cu ajutorul calculatorului ; Simpozionul " Utilizarea calculatoarelor în chimie și ingineria chimică " ,U.T.Timișoara , Vol.I , p.134 - 140
- 95 D.Perju , M.Șuta , M.Geantă - Thermodynamometric method for measuring liquids concentration for optimal leading of techologies processes in chemichal industries ; Chemical bulletin of the technical University Timișoara , Volume 37 (51) january - december 1992 , p. 48 - 52
- 96 M.Șuta , D.Perju - Studiul surselor de erori și posibilități de compensare a efectului acestora la sistemele de măsurare a pH-ului ; Buletinul Universității " Petrol-Gaze " Ploiești , Vol. XLVII-L .Nr.12 , Secția Automatizarea proceselor , 1998 , p.179-183

Cuprins

Introducere	1
1. Stadiul actual al cercetărilor în domeniul măsurării pH-ului	3
1.1 Traductoare de pH-realizări și performanțe.....	3
1.2 Locul și rolul pH-metrelor în industrie și tehnicile de laborator.....	19
1.3 Concluzii.....	32
2. Contribuții la studiul sistemelor analog-numerice în vederea măsurării pH-ului	33
2.1 Limite de precizie.....	33
2.2 Performanțele circuitelor analogice utilizate la măsurarea pH-ului.....	41
2.3 Performanțele sistemelor analog-numerice utilizate la realizarea sistemelor de măsurare a pH-ului.....	51
2.4 Concluzii.....	71
3. Modalități de îmbunătățire a performanțelor sistemelor de măsurare a pH-ului	72
3.1 Sistem de măsurare a pH-ului cu afișare directă.....	73
3.1.1 Circuitul de intrare.....	74
3.1.2 Circuitul de conversie și afișare.....	81
3.1.3 Blocul de funcțiuni.....	83
3.1.4 Circuitul de alimentare.....	90
3.2 Sisteme de măsurare a pH-ului realizate cu P.C.....	94
3.3 Concluzii.....	100
4. Determinări experimentale	101
4.1 Realizarea și punerea în funcție a sistemelor de măsurare a pH-ului cu afișare directă.....	108
4.1.1 Circuitul de intrare.....	108
4.1.2 Circuitul de conversie și afișare.....	110
4.1.3 Blocul de funcțiuni.....	113
4.1.4 Sursa de alimentare și carcasa.....	120
4.2 Realizarea sistemelor de măsurare a pH-ului cu P.C.....	123
4.3 Concluzii.....	126
5. Concluzii finale	127
Bibliografie	133
Cuprins	137