

Э. В. КАЗАРЯН, А. П. ШОРЫГИН

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОГРЕШНОСТИ КАПИЛЛЯРНЫХ РТУТНО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ С ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СЧИТЫВАНИЕМ

Существенный интерес представляют в настоящее время капиллярные ртутно-электролитические преобразователи информации, отличающиеся простотой конструкции, технологичностью, большим сроком службы, малыми габаритами и весами, малыми уровнями управляющих сигналов и потребляемой мощности. Совмещение в них функций интегрирования и запоминания при длительной сохранности записанных значений и отсутствии разрушения накопленной информации при непрерывном или при повторном импульсном считывании, легкость сочетания с интегральными полупроводниковыми схемами позволяют достаточно широко применить их в системах автоматического контроля, в системах связи, автоматического управления и др. в качестве аналоговых запоминающих элементов, интеграторов, управляемых сопротивлений (см. [1, 2] и др.).

Одним из методов считывания в таких элементах является фотоэлектрический метод [2, 3, 4], достоинства которого — высокий уровень выходного сигнала, отсутствие гальванических связей цепей управления и считывания и др. Однако имеются лишь весьма неполные и не во всем достоверные сведения о погрешностях рассматриваемых элементов, а способы уменьшения этих погрешностей мало разработаны. Наибольший интерес, при считывании по положению границ жидких фаз ртуть-электролит, представляют специфические здесь концентрационные погрешности, связанные с изменением распределения концентраций компонентов по объему электролита в капилляре при прохождении тока через ячейку, а именно:

„деформационная погрешность“, обусловленная деформацией ртутных менисков в результате изменения поверхностного натяжения;  
„погрешность оптической неоднородности“, которая является следствием образования в растворе электролита в прианодной области окрашенного слоя с малым коэффициентом пропускания светового потока.

Деформация границ раздела фаз и изменение толщины указанного слоя при изменении тока приводят к изменению активной площади

отверстия (щели) диафрагмы фотоэлектрического устройства в дополнение к тем полезным изменениям, которые создаются Фарадеевскими процессами. Так как указанные процессы для колеброванного капилляра практически не зависят от места (положения) границы раздела фаз в капилляре, то относительная величина погрешности растет по мере закрытия щели диафрагмы одним из ртутных электродов ячейки и может достигать, как показали наши исследования, существенных значений.

Возникающие смещения границ раздела жидких фаз взаимно связаны [5] и результирующие деформации оказываются следствием взаимодействия всех объемных и поверхностных упругих сил системы. Если при этом условия таковы, что не происходит смещения боковых поверхностей столбиков ртути относительно капилляра [5], то взаимная компенсация деформаций обеих границ должна происходить главным образом за счет анодного мениска.

Возникновение у поверхности анодного мениска тонкого окрашенного (зеленоватого) слоя электролита с повышенной оптической плотностью можно приписать увеличению концентрации ионов  $HgJ_4^-$  в этой зоне, а также образованию мелко-дисперсной фазы  $HgJ_2$  из-за обеднения этого слоя ионами  $K^+$  в результате миграции (дрейфа) в прианодную область. Указанный слой охватывает анодный мениск по всему сечению капилляра. Толщина слоя растет с ростом тока через ячейку и убывает при его уменьшении. Процесс практически обратим, а время установления стационарного состояния (образования слоя при включении тока и его исчезновение при выключении) не превышает нескольких секунд, что подтверждает миграционный характер процесса.

Когда площадь продольного сечения мениска того из ртутных электродов, который в данный момент перекрывает часть щели диафрагмы фотоэлектрического устройства считывания (а в случае анода — также и поглощающего слоя) мала по сравнению с площадью части этой щели, оставшейся открытой, то форма границы раздела жидких фаз (и соответственно границ цветного слоя) практически не оказывает влияния на концентрационную погрешность преобразователя. Задача экранирования щели диафрагмы электродами ячейки может быть в этом случае сведена к одномерной, с заменой реального электрода прямым круглым цилиндром с эквивалентной длиной  $x$ .

Рассмотрим как будет меняться при сделанных допущениях относительная погрешность в процессе изменения длины одного из электродов. Примем за начало отсчета положение этого электрода, когда эквивалентная линейная граница его с электролитом находится на расстоянии  $x_0$  за пределами щели, а экранирующее действие второго электрода также отсутствует.

Тогда в интервале

$$0 \leq x \leq x_0 - \Delta x_0 \quad (1)$$

(где  $\Delta x_n$  — изменение эквивалентной длины электрода при включении или выключении тока управления) концентрационная погрешность равна нулю.

В интервале

$$x_0 - \Delta x_n \leq x \leq x_0 \quad (2)$$

эта погрешность (выраженная в долях активной длины щели диафрагмы  $l$ )

$$\delta_n = \frac{\Delta x_n - x_0 + x}{l} \quad (3)$$

изменяется по линейному закону в пределах

$$0 \leq \delta_n \leq \frac{\Delta x_n}{l} \quad (4)$$

Основную часть образует интервал

$$x_0 \leq x \leq l - \Delta x_n + x_0, \quad (5)$$

для которого зависимость погрешности от  $x$ :

$$\delta_n = \frac{\Delta x_n}{l - x_0 - x} \quad (6)$$

имеет гиперболический характер.

Расчетные кривые  $\delta_n = \varphi\left(\frac{l-x}{l}\right)$  для трех различных, неизменных для каждой кривой, значений  $\Delta x_n$ , выраженных в долях длины щели диафрагмы, в предположении, что  $x_0 = \Delta x_n$  (без учета знака деформаций), представлены для иллюстрации на рис. 1. Наибольшего отклонения

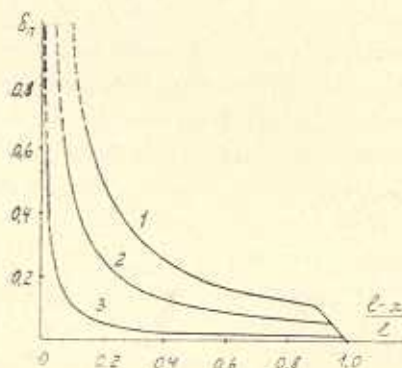


Рис. 1. Зависимость погрешности от положения экранирующего электрода при больших отверстиях (щели) диафрагмы:

1—при  $\Delta x_n/l = 0,1$ ; 2—при  $\Delta x_n/l = 0,05$ ;

3—при  $\Delta x_n/l = 0,01$

хода этих кривых от действительной картины (и притом в сторону преувеличения абсолютной величины относительной погрешности) сле-

дует ожидать для того конца нелинейной части кривой (указан на рисунке пунктиром), на котором  $x$  становится близким к  $l$ , так что средняя наиболее выступающая часть ртутного мениска или наружный край прилегающего к нему поглощающего слоя (если он имеется) может заходить при изменении тока за край диафрагмы. Задача может быть в этом случае сведена к двумерной, если рассматривать проекцию экранирующего электрода на плоскость щели диафрагмы. В первом приближении проекцию мениска на эту плоскость, а вместе с ним и поглощающего свет цветного слоя, можно аппроксимировать круговым сегментом с основанием, равным ширине щели, и считать, что изменение радиуса кривизны определяется только током через ячейку, а смещение этого основания относительно края щели,  $\Delta x_0$ , зависит только от протекшего заряда, причем, это смещение отличается от  $l-x$  на небольшую постоянную величину.

При этих условиях, когда проекция конца экранирующего ртутного электрода на плоскость щели достаточно далеко заходит за край щели, относительная погрешность, как показывают расчеты, перестает увеличиваться с уменьшением отверстия диафрагмы, и наибольшая погрешность оказывается меньше, чем следует из расчета для одномерной модели.

Результаты экспериментального определения рассматриваемой погрешности для одного из испытанных образцов преобразователя показаны в виде примера на рис. 2. В качестве выходного сигнала использовался постоянный ток через сопротивление нагрузки, включен-

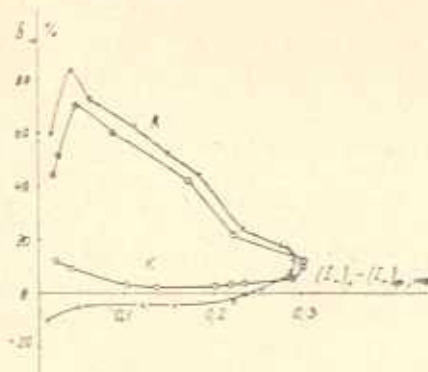


Рис. 2. Зависимость погрешности от значения выходного сигнала, вычисленная по экспериментальным данным для одного из образцов. X — случай анодной поляризации одного электрода; O — то же другого электрода; A — при экранировании щели анодом; K — то же катодом.

ное последовательно в цепь фотосопротивления.

На рисунке, по оси ординат

$$\delta_{\text{н}} = \frac{I_0 - I_a}{I_0 - I_e}, \quad (6)$$

где  $I_0$  — выходной ток в цепи считывания при токе через ячейку  $I_{y-}$  равным нулю;  $I_0$  — то же при заданном значении тока  $I_{y-}$ ;  $I_{\phi}$  — выходной фоновый ток при перекрытии одним из ртутных электродов щели диафрагмы по всей ее длине. По оси абсцисс отложена разность токов  $I_0 - I_{\phi}$ . При работе на линейном участке характеристики считывающего устройства эта разность приблизительно пропорциональна площади открытой части щели диафрагмы. Характерной является значительно большая погрешность при экранировании щели диафрагмы анодно-поляризованным электродом (кривые А на рис. 2), что связано с большей деформацией границы жидких фаз и с наличием цветного поглощающего слоя у анода.

Эффективный путь уменьшения концентрационной погрешности преобразователя заключается в наложении на постоянный управляющий сигнал переменного синусоидального тока низкой частоты. При этом происходит выравнивание концентрации ионов в объеме электролита и как следствие — уменьшение влияния постоянного тока на результирующее значение поверхностного натяжения ртутных менисков, а также исчезновение цветного поглощающего слоя в прианодной области.

На рис. 3 показаны зависимости выходного напряжения при фото-

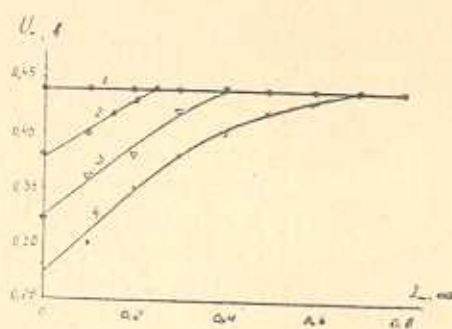


Рис. 3. Зависимость выходного сигнала при фотоэлектрическом считывании от переменного тока с  $f=100$  цз, наложенного на ток управления: 1 —  $I_{y-} = 0$ ; 2 —  $I_{y-} = 0,05$  мА; 3 —  $I_{y-} = 0,1$  мА; 4 —  $I_{y-} = 0,15$  мА

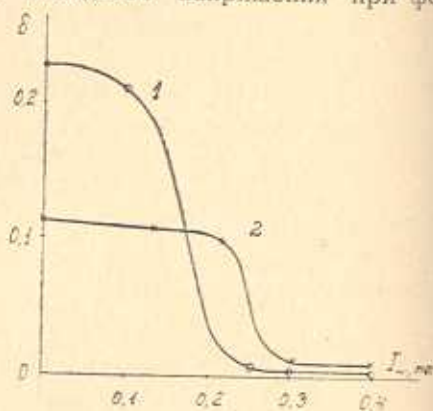


Рис. 4. Зависимость погрешности от значения переменного тока с  $f=100$  цз, наложенного на ток управления ( $I_{y-} = 0,15$  мА): 1 — при  $I_0 - I_{\phi} = 0,24$  мА; 2 — при  $I_0 - I_{\phi} = 0,31$  мА

тоэлектрическом считывании от наложенного на ток управления переменного тока. Кривые сняты при заданных, практически неизменных, объемах ртутных электродов, при анодной поляризации экранирующего световой поток электрода. Прямая 1 на рисунке соответствует случаю, когда постоянный ток управления равен нулю. Как видно, чем больше ток управления (и тем, следовательно, сильнее деформация мениска и толще прианодный цветной слой), тем больше требуется переменный ток для устранения концентрационной погрешности. Аналогич-

ый результат наблюдается при катодной поляризации экранирующего электрода.

Наибольший эффект достигается при низких частотах, а затем с ростом частоты требуется все больший переменный ток, что связано с увеличением затухания концентрационной волны при увеличении частоты (см., напр. [6]).

Уменьшение концентрационной погрешности с ростом амплитуды переменного тока низкой частоты наглядно видно из экспериментальных кривых рис. 4. Здесь характерно наличие зон быстрого спада погрешности при достижении определенных областей значения  $I_{-}$ , что и определяет выбор амплитуды компенсирующего тока.

Институт проблем управления  
(автоматики и телемеханики) АН СССР

Поступило 12.III.1970.

Է. Վ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Պ. ՇՈՐՅՈՒՆ

ՖԻԶՄԱԹԵԿԱՏՐԱԿԱՆ ՀԱՇՎԱԿԱՄԲ ՍԵՂԻՎԱ-ԷԼԵԿՏՐՈՆԻԿԱԿԱՆ ԿԱՊԻՏԱԼ ԿԵՐՊԱ-  
ՓՈՆԻԶՆԵՐԻ ԿՈՆՅԵՏՐԱՅԻՈՆ ՍԵՍՏԵՄԱՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հորվածում ուսումնասիրված են այն գործոնները, որոնք բնորոշում են կիրառաբնական «կոնցենտրացիոն» սխալանքները՝ պայմանավորված կառավարող հոսանքի անցման ժամանակ կապիլլարում էլեկտրոլիտի կոմպոնենտների խտության բաշխման փոփոխությամբ:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Шорыгин А. П. Электрохимические элементы; основные особенности и классификация. ЭИКА, вып. 8, «Энергия», 1967.
2. Боровков В. С., Графов Б. М., Новиков А. А., Новицкий М. А., Соколов А. А. Электрохимические преобразователи информации. Изд. «Наука», 1966.
3. Kirglik W. Process Control and Automation. II, 9 (1964), No 1.
4. Weisman C. C. IEEE Intern. Conv. Record Pt. 8, 171 (1964), March.
5. Балашев А. Н., Урманчев А. М., Шорыгин А. П. «Электрохимия», 5, 699 (1969), № 6.
6. Феттер К. Электрохимическая кинетика. Изд. «Химия», 1967.