

КОМПЕНСАЦИЯ ОМИЧЕСКОГО ПАДЕНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЯХ

Кукоба Е.А.

Харьковский национальный университет радиоэлектроники
(61166, Харьков, пр. Ленина 14, каф. БМЭ, тел. (057) 702-13-64)

E-mail: rzh@kture.kharkov.ua

The work describes development of ohmic drop compensation circuit for application in ultra fast potentiostats. Ultra fast electrochemical techniques are important for studies of fast electrochemical processes including peculiarities of electron transfer reactions.

При использовании неравновесных электрохимических аналитических методов возникает проблема неконтролируемого изменения поляризующего напряжения, связанная с падением части этого напряжения на омическом сопротивлении электрохимической цепи при протекании по ней тока. Традиционными путями уменьшения омического падения является увеличение электропроводности раствора за счет большей концентрации фонового электролита и применение трехэлектродной электрохимической ячейки с потенциостатом. Однако, оба эти способа полностью не решают проблему, которая дополнительно усугубляется использованием неводных электролитов с низкой электропроводностью и применением высоких скоростей изменения поляризующего напряжения, вызывающих рост емкостных токов. Кроме того, сейчас получили широкое распространение электроды с модифицированной поверхностью, в которых падение напряжения происходит не только в растворе, но и в поверхностном слое самого электрода.

Радикальным решением проблемы является применение цепи омической компенсации совместно со схемой классического потенциостата и трехэлектродной электрохимической ячейки. В такой схеме часть выходного напряжения преобразователя «ток – напряжение» (ПТН), измеряющего ток рабочего электрода, поступает в виде сигнала положительной обратной связи на суммирующий вход потенциостата. Недостатком подобных схем является уменьшение устойчивости потенциостата, вызванное наличием в цепи обратной связи нескольких последовательно включенных операционных усилителей.

Предлагается новая схема омической компенсации на основе модифицированного ПТН. Схема компенсации выполнена всего на одном операционном усилителе (ОУ) и её работа не связана с потенциостатом. Схема может быть использована как для двух-, так и для трехэлектродных ячеек. Предлагаемая схема омической компенсации может работать как автономно, так и совместно с потенциостатом. Так как потенциостат при этом не используется для омической компенсации, то появляется возможность существенно повысить его быстродействие при сохранении высокой устойчивости. Для регистрации тока рабочего электрода необходимо из выходного напряжения модифицированного ПТН вычитать напряжение омической компенсации. Для этой цели был использован буферизированный вычитатель на трех операционных усилителях. Так как эта часть схемы не входит в цепь компенсации, то вносимые ею фазовые сдвиги не влияют на устойчивость и быстродействие цепи токовой компенсации. Дополнительная фиксированная временная задержка, вносимая цепью вычитания, может быть легко скомпенсирована в современных цифровых системах регистрации электрохимических вольтамперограм.

Разработанная схема токовой компенсации была создана для реализации метода циклической вольтамперометрии со скоростью развертки потенциала вплоть до миллиона вольт за секунду. Наиболее сложно было выбрать ОУ для модифицированного ПТН, который одновременно должен обеспечивать высокое быстродействие и низкий уровень входных токов. Наилучшим вариантом такого компромисса оказался ОУ THS4631 фирмы Texas Instruments. Для буферизации выходного напряжения ПТН использовались ОУ ОРА633 производства Burr Brown, а вычитатель был собран на скоростном ОУ LM7171 фирмы National Semiconductor.

Автор выражает благодарность УНТЦ за финансирование данных исследований, проведенных в рамках проекта №4180 (руководитель - проф. Рожицкий Н.Н.).