

动态导纳谱仪的设计与化学溶液的动态测量

戎舟¹, 沈莹¹, 刘瑞兰¹, 徐慧², 唐超²

(1. 南京邮电大学 自动化学院, 江苏 南京 210046;

2. 南京邮电大学 有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地, 江苏 南京 210046)

摘要: 导纳谱方法(阻抗谱方法)是电化学测试技术中一类十分重要的方法,现有的商用仪器无法实现快速动态测试,且价格昂贵,体积庞大。文中提出将虚拟仪器技术应用于导纳谱仪的研制,实现了导纳谱仪的动态化。文中通过选择合适的模型,可以直接求得电容参数;通过与传统的电化学工作站进行测试数据的比较,验证了该仪器的准确性;最后对蔗糖溶解的动态过程进行了动态测试,并对实验结果进行了分析。文中首次通过“微元法”原理实现了导纳谱的动态化测试,不仅对目前电化学仪器的动态化设计开发,而且对动态进行的化学和生物等变化过程都具有较大的理论和实际意义。

关键词: 导纳谱; 电化学; 动态测量; 虚拟仪器

中图分类号: TP39

文献标识码: A

文章编号: 1673-629X(2013)09-0219-04

doi: 10.3969/j.issn.1673-629X.2013.09.055

Design of Dynamic Admittance Spectrum Instrument and Dynamic Measurement of Chemical Solution

RONG Zhou¹, SHEN Ying¹, LIU Rui-lan¹, XU Hui², TANG Chao²

(1. College of Automation, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210046, China;

2. Key Laboratory Organic Electronics & Information Displays, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210046, China)

Abstract: Admittance spectroscopy method (impedance spectroscopy electrochemical testing technology) is a kind of important method in electrochemical testing technology. The existing equipment cannot achieve fast dynamic test, and they are also expensive and huge. Propose the application of virtual instrument in the development of admittance spectroscopy instrument, so the instrument can realize dynamic testing. In this paper, by choosing the appropriate model, can directly obtain the capacitance of the system. And the instrument is proved to be reliable compared with conventional electrochemical workstation. Finally, analyze the dynamic process of sucrose dissolving. Firstly realize the dynamic testing by “differential method”, it is of great theoretical and practical significance on the design and development of dynamic electrochemical instrument and the dynamic chemical and biological process.

Key words: admittance spectroscopy; electrochemistry; dynamic measurement; virtual instrument

0 引言

由于电化学测量技术和仪器的不断进步和飞速发展,由计算机控制运行的电化学综合测试系统(电化学工作站)已越来越多地承担起电化学测量的任务。传统的电化学工作站通常是由一个执行控制电极的恒电势仪或用于控制电路的恒电流仪、一个产生所需扰动信号的发生器以及测量和记录体系响应的记录仪组成的,虽然其测量过程准确可靠,操作方便快捷,但其

庞大的体积,高昂的价格,使其发展受到了一定的限制^[1-3]。导纳谱(阻抗谱)技术是一种极为灵敏的电化学测试方法。目前无论是商用电化学工作站中的导纳谱仪,还是单独的导纳谱仪(阻抗谱仪),都只能用于稳态的平衡体系测量,尚不能实现动态测量。而实际的研究体系,尤其是化学和生物中的体系,大多是动态变化的,仅仅研究初态和终态是远远不够的。因此,研究和开发动态电化学仪器就成了分析测试仪器研制的重要工作。

收稿日期: 2012-11-14

修回日期: 2013-02-23

网络出版时间: 2013-04-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20904023, 61203213, 11202107);江苏省高校自然科学基金(10KJB430011);江苏省高校研究生科研创新计划(CXLX11-0420);南京邮电大学科研基金(NY211134)

作者简介: 戎舟(1970-),女,江苏丹阳人,副教授,博士,研究方向为无线传感器网络、网络化测控技术。

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1450.TP.20130422.1729.066.html>

虚拟仪器是一种功能意义上的仪器,其核心是在最少量的硬件模块支持下,用软件实现仪器的数据采集、存储、分析、显示的功能^[4]。利用虚拟仪器强大的功能,将虚拟仪器技术应用于导纳谱仪的研制,使得该导纳谱仪的硬件只需要信号调理电路和一张高速数据采集卡即可,信号的产生、采集及处理都可由软件控制,大大减少了开发的成本以及仪器的体积。文中实现了基于虚拟仪器的动态导纳谱仪,对溶液进行测量获得系统模型,根据模型测量溶液的电容参数,然后将该仪器与电化学工作站进行比较,验证其正确性,最后将该仪器用于蔗糖溶解过程的测量,实现了动态测量。

1 仪器的原理与结构

交流阻抗法是一个频率域的动态分析方法,这种方法根据系统对于不同频率小振幅正弦波干扰信号的响应,推测它的等效电路,在确定了等效电路后,根据测得的阻抗谱,求解模型中的各个参数,从而获得有关的动力学参数。由于该方法在一个很宽的频率范围内对系统进行测量,因而可以在不同的频率范围内得到溶液阻抗的有关信息^[5-6]。导纳是阻抗的倒数,导纳同时包含电导和电容,大多数化学物质都可以用电容和电导来表征^[7],因此导纳谱方法更为方便,本仪器也是基于这种方法而设计的。

仪器的结构如图 1 所示,主要包括以下部分:信号发生器,化学反应器,信号调理电路,数据采集电路,仪器接口,数据处理与显示。由信号发生器产生扫频激励信号进入化学反应器,由于激励信号的幅值很小,为检测微弱信号,化学反应器的输出电压需经调理放大后方可进行数据采集,再通过通信接口将结果传输到计算机中进行后续的数据处理、显示和存储。



图 1 导纳谱仪的结构框图

其中信号发生和数据采集采用 NI 公司的 PXI-6070E 实现,最高采样速率可达 1.25 M/s,12 位,16 路模拟输入,2 路模拟输出多功能数据采集卡^[8]。

1.1 信号发生器的设计

多功能信号发生器用 LabVIEW 软件编程,控制数据采集卡的 D/A 模块输出模拟信号,施加到化学反应器中。信号发生器可以产生多种信号,如正弦信号、伪随机信号等,为后续仪器扩展做准备。文中主要使用扫频信号,而常见的扫频规律有线性变化、指数变化、倍频变化等^[9],文中采用指数变化,其频率变化规律可表达如下:

$$f = f_1 \times (f_2/f_1)^{\frac{i}{N-1}} \quad (1)$$

其中, f 为当前的扫频频率; f_1 和 f_2 是起始频率和

终止频率; N 为扫频步数; i 为当前步号。

1.2 信号调理电路

由于激励信号的幅值很小,为了检测从化学反应器输出的微弱信号,需经调理放大后方可进行数据采集。由于本仪器需同时放大两路信号,并且两路信号的放大倍数需一致,因此选用高性能低噪声的 NE5532 集成双运算放大器,电路中的元件选用精密电容和电阻,并且对两路信号的放大倍数进行了校准。

1.3 数据采集与处理模块

数据采集过程由 LabVIEW 软件控制,其中最重要的是实现多功能同步测量。要做到完全意义上的模拟输入和模拟输出同步,有两种方法:第一种方法是让多个模块共享一个时基,一旦时基共享了,那么由时基产生的采样时钟,更新时钟,转换时钟都能够达到严格的同相,除此之外还需共享一个开始信号,使不同的任务同时开始。第二种方法是直接共享同一个采样时钟。文中选用的是第二种方法,较为简单。实现时,必须保证输出通道开始采集的时间先于输入通道,先让输入通道处于运行状态并不会马上获得数据,只有等到输出通道开始采集并出现有效的采样时钟,共享给输入通道后,两者才同时开始采集^[10]。

数据采集得到的两路数据通过傅里叶变换可求得两路信号的幅值和相位,根据系统的模型,利用最小二乘法对数据进行最佳拟合,求得电容和电导。

2 系统模型结构确定和参数辨识

2.1 系统模型结构确定

化学反应是一个相当复杂的体系,在电极表面进行着电量的转移,体系中同时还发生着化学变化和组分浓度的变化等,这种体系显然与由简单的电学元件组成的电路完全不同。然而,如果在体系的两个电极上加载足够小的正弦波电压信号,所引起的交变电流也将是同一频率的正弦波。对于每一确定的电极和体系,外加正弦波电压与引起的正弦波电流的振幅成一定比例,相位相差一定角度。若考虑这一特性,就可以用简单的电学元件组成的电路来模拟体系在小振幅正弦交流信号作用下的性质^[11]。因此可以使用系统辨识过程来求得系统的等效电路。

常用的非参数模型辨识方法主要有阶跃响应法、频率响应法、相关分析法等,频率响应法可用于辨识系统的频率特性,只需输入不同频率的正弦信号就可以辨识系统的动态特性,并具有较强的噪声抑制能力^[12],文中选用频率响应法进行系统的模型辨识。

系统由电极和溶液组成。当用正弦信号通过体系进行测量时,往往可以根据实验条件的不同把体系简化为不同的等效电路。一般情况下,体系可简化为图

2 所示的等效电路。

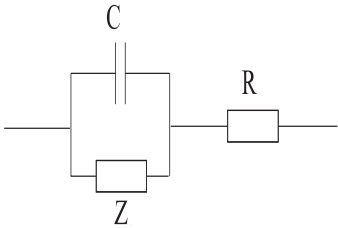


图 2 系统的等效电路

图中 R 表示溶液电阻, C 和 Z 表示两电极间的双电层电容和法拉第阻抗, 其并联值称为界面阻抗。

其中 $Z = R_p + Z_w$, R_p 为极化电阻, Z_w 为扩散阻抗^[13]。

实验中选择 0.1 mol/L 的蔗糖溶液作为模型进行测量, 串联一个已知的电阻 R_0 , 扫频信号从 1 Hz 到 100 kHz。

测量得到输出信号的幅值和相位, 与输入信号相比求得幅值比, 通过傅里叶变换求得与输入信号的相位差, 从而求得信号的实部和虚部, 绘出系统的 Nyquist 曲线, 如图 3 所示。

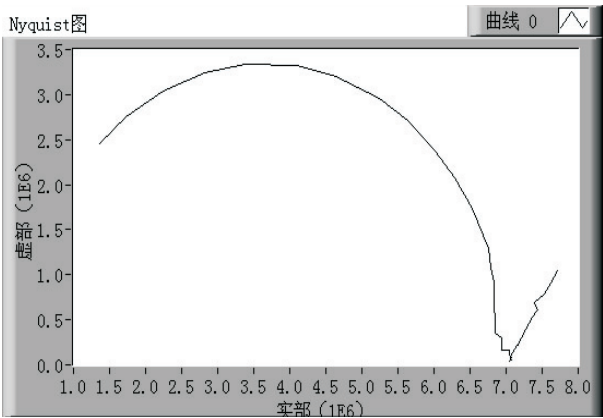


图 3 Nyquist 曲线

理想的电极阻抗复平面图为一个半圆, 半圆与横轴的交点即为极化电阻的值。由实验测得的数据可以看出, 溶液的电阻 R 基本可以忽略, 在低频区, Nyquist 图上出现了实分量和虚分量的线性相关, 这是电极过程扩散控制的明显特征。但是在高频区, 复平面图上的阻抗曲线是一个半圆。因此, 在高频区, 可以把蔗糖溶液的等效电路简化为一个电容与电阻的并联模型。

2.2 参数辨识

得到蔗糖溶液的等效电路后, 便可根据等效电路运用频率响应法求得电容参数。因为大部分有机物为电介质, 用电容表征, 虽然一部分有机反应需要用到高电导率的酸碱催化剂, 但主要影响电导, 对电容影响较小, 带来的误差也较小, 因此本仪器选用电容参数作为测量标准。测量电路模型如图 4 所示。

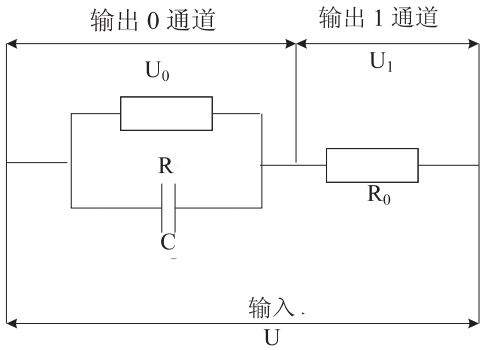


图 4 测量电路的等效模型

图中 R_0 为已知电阻, \dot{U} 为对系统施加的一个小振幅交流电压信号, 假定 R 和 C 并联后的阻抗为 Z 。则有

$$\frac{\dot{U}_1}{Z} = \frac{\dot{U}_0}{R_0} \tag{2}$$

将阻抗 $Z = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C}$ 带入公式(2), 得到:

$$\frac{1}{R} + j\omega C = \frac{\dot{U}_0}{\dot{U}_1 R_0} \tag{3}$$

则电导、电容为:

$$\frac{1}{R} = \frac{|\dot{U}_0|}{|\dot{U}_1|} \cdot \frac{1}{R_0} \cos(\varphi) \tag{4}$$

$$C = \frac{|\dot{U}_0|}{|\dot{U}_1|} \cdot \frac{1}{\omega R_0} \sin(\varphi) \tag{5}$$

方程(4)、(5)是在没有测量误差的情况下得出的结果, 实际上每次测量过程不可避免会存在各种误差, 考虑误差后的结果为:

$$\frac{1}{R} = \frac{|\dot{U}_0|}{|\dot{U}_1|} \cdot \frac{1}{R_0} \cos(\varphi) + \varepsilon \tag{6}$$

$$C = \frac{|\dot{U}_0|}{|\dot{U}_1|} \cdot \frac{1}{\omega R_0} \sin(\varphi) + \zeta$$

其中 ε 和 ζ 为测量误差。

为了计算比较准确的电导和电容值, 采用频率响应法, 在不同频率下对 \dot{U}_0 和 \dot{U}_1 进行同步数据采集, 采用傅里叶变换方法计算不同频率 ω_i 下信号的幅值比 $A_i = \frac{|\dot{U}_0|}{|\dot{U}_1|}$ 和相位差 φ_i , 然后采用最小二乘法计算得

到电容参数 C 和电导参数 $\frac{1}{R}$:

$$C = \frac{\frac{1}{R} \sum_i^N \omega_i A_i \sin(\varphi_i)}{\sum_{i=1}^n \omega_i^2}$$

$$\frac{1}{R} = \frac{\frac{1}{R_0} \sum_i^N A_i \cos(\varphi_i)}{N} \quad (7)$$

其中 N 为频率点个数。

3 实验研究与分析

3.1 系统检测

仪器的检测是保证测量数据准确、可靠的重要环节,只有经过检测正确后方可使用。文中采用的检测方法是将本仪器测量数据与商用化的电化学工作站测得的数据进行比较。首先运用导纳谱仪对 0.1 mol/L 的蔗糖溶液进行测量,扫频信号从 1 Hz 到 100 kHz,扫频步数为 100,绘出系统的 Nyquist 曲线。将测量结果与电化学工作站进行比较,如图 5 所示。

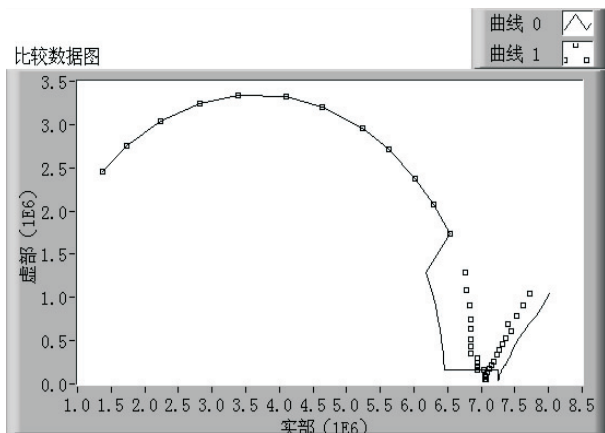


图 5 导纳谱仪与电化学工作站比较结果

图中曲线表示的是电化学工作站测量的结果,可以看出,在高频区基本为一个半圆。在频率切换时,电化学工作站在低频区出现了漂移;同时表现出了扩散控制的特征,曲线出现了上扬。圆点表示的是导纳谱仪测试的结果,在高频区与电化学工作站测量的结果基本吻合;在低频区,导纳谱仪并未出现漂移,同时也表现出了扩散控制的特征,与电化学工作站的结果一致。由此可知,本仪器的测量结果是真实可靠的。

3.2 实验研究与结果分析

蔗糖溶液的溶解过程是一个缓慢的动态过程,是蔗糖由固态逐渐溶解于水,蔗糖浓度不断升高,最终达到平衡态的一个过程。文中选用 5 g 蔗糖溶解于 10 g 水中,观察其电容变化趋势。基于“微元法”思想,假设在单位时间(文中取 1 s)内反应过程是稳态的,即在该时间段内溶液浓度保持不变。在 1 s 的时间范围内,扫描 10 个频率点,即要求频率切换时间为 0.1 s,同时每个频率点采样 1 024 个点进行傅里叶变换,这样可以较为准确地测出电容值,也实现对溶液的动态测量。图 6 是 5 g 蔗糖溶解于水整个过程中电容变化趋势图。

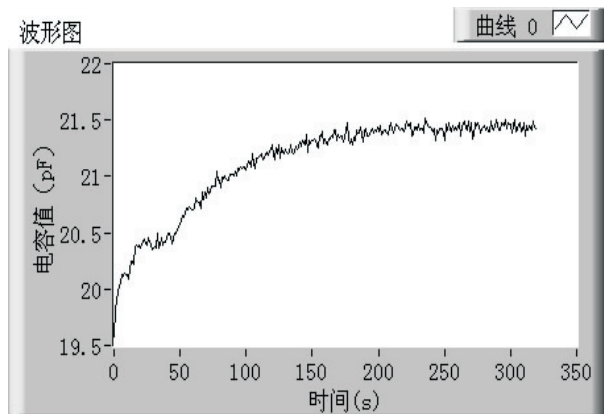


图 6 蔗糖溶解过程电容变化趋势图

由于低频时,系统模型出现扩散特性,因此在测量时频率区域选择 1 kHz 到 100 kHz,扫频步长选择 10,每个频率点扫 1 000 个点。随着蔗糖的溶解,溶液的浓度变大,溶液的电容值也是逐渐增大的,当蔗糖完全溶解后,溶液的浓度趋于稳定,溶液的电容值也逐渐趋于稳定,基本实现了动态测量。

4 结束语

文中运用虚拟仪器技术,先研究开发了动态导纳谱仪。再将此仪器同电化学工作站相比较,得出的数据真实可靠。最后测量了蔗糖溶解过程的电容变化。这表明,研制的仪器已经初步实现动态电化学测试过程。由于大部分常见的化学反应符合此模型,因此本仪器不仅能够动态地测量化学溶液的阻抗特性,更能直接求得溶液的电容参数,使测试结果更为直观。

参考文献:

- [1] 崔晓莉,江志裕. 交流阻抗谱的表示及应用[J]. 上海师范大学学报:自然科学版,2001,30(4):53-61.
- [2] 贾梦秋,杨文胜. 应用电化学[M]. 北京:高等教育出版社,2004:238-249.
- [3] Plith W. Electrochemistry for materials science[M]. 北京:科学出版社,2008:56-80.
- [4] 龙华伟,顾永刚. LabVIEW 8. 2. 1 与 DAQ 数据采集[M]. 北京:清华大学出版社,2008:236-242.
- [5] 严一民,郭祝昆. 电化学阻抗谱的计算机模拟[J]. 化学传感器,1986(3):26-30.
- [6] Barsoukov E, Macdonald J R. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications[M]. [s. l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2005:72-78.
- [7] Limon-Petersen J G, Rees N V, Streeter I, et al. Potential step chronoamperometry at hemispherical mercury electrodes: The formation of thallium amalgams and the measurement of the diffusion coefficient of thallium in mercury[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008, 623(2):165-169.

表 2 某具有代表性实验井深度点水泥胶结质量识别结果

深度 编号	W_{11}	W_{12}	W_{13}	W_{14}	W_{21}	W_{22}	W_{23}	W_{24}	实际 结果	识别结果	
	/mV	/mV	/mV	/mV	/mV	/mV	/mV	/mV		相对幅度法	神经网络法
1	8.204	7.487	7.684	6.884	5.620	6.214	5.264	5.086	良好	正确	正确
2	32.084	21.658	19.568	22.846	23.491	20.647	24.154	20.238	中等	错误	正确
3	60.751	59.624	58.402	66.021	64.015	60.496	62.223	59.733	差	正确	正确
4	31.521	22.415	25.364	21.847	20.684	24.221	21.366	22.782	中等	错误	正确
5	74.339	75.990	73.440	78.093	79.679	79.519	80.038	81.677	差	正确	正确
6	21.304	8.541	6.548	6.995	7.451	7.854	6.558	7.844	良好	错误	正确
7	8.204	7.487	7.684	6.884	5.620	6.214	5.264	5.086	良好	正确	正确
8	89.645	89.410	89.144	88.914	92.764	91.446	87.838	90.166	差	正确	正确
9	4.800	3.417	4.528	6.932	0.465	10.422	10.168	7.583	良好	正确	正确
10	5.238	3.593	4.664	7.752	0.648	10.375	12.177	8.756	良好	错误	正确
11	89.286	91.879	89.136	89.029	91.340	89.185	88.654	90.201	差	正确	正确
12	33.575	20.090	22.282	28.598	20.495	24.170	30.776	31.077	中等	错误	错误
13	4.610	3.511	4.501	6.758	0.462	10.512	9.917	7.302	良好	正确	正确
14	89.198	91.604	89.292	89.038	91.810	89.495	88.651	90.193	差	错误	正确
15	29.100	18.229	20.085	26.420	18.077	21.691	26.926	28.771	中等	错误	正确
16	58.011	56.412	57.542	59.520	51.524	54.439	59.665	55.261	差	正确	正确
17	5.019	3.332	4.601	7.307	0.545	10.385	10.989	8.135	良好	正确	正确
18	22.215	14.644	16.585	22.362	13.910	18.394	22.810	26.120	中等	正确	正确
19	60.494	66.769	60.146	65.194	60.355	62.717	60.510	54.326	差	错误	正确
20	21.398	13.483	16.056	21.877	13.248	17.876	22.072	25.351	中等	正确	正确

高了运行速度,优于统计识别方法。实际应用结果表明前馈神经网络方法的应用可识别水泥胶结质量,识别正确率远高于相对幅度法,效果显著。

参考文献:

[1] 刘大为. 现代固井技术[M]. 沈阳:辽宁科学技术出版社, 1994:300-320.

[2] 楚泽涵. 声波测井原理[M]. 北京:石油工业出版社,1989: 129-146.

[3] 夏竹君,郭 栋,蔡 霞,等. SBT 扇区水泥胶结测井仪在中原油田的应用[J]. 天然气技术,2007,1(2):43-45.

[4] Zhao Chenguang, Shen Meiyang, Wang Xiang. et al. SBT cementing logging technology and its application[J]. Fault - Block Oil & Gas Field,2010,17(2):253-256.

[5] 韩力群. 人工神经网络教程[M]. 北京:北京邮电大学出版社,2006:58-65.

[6] 张柏元,赖学军,夏克文. 应用 BP 神经网络方法区分油水

层[J]. 石油仪器,2002,16(2):30-32.

[7] 王柏祥,陆生勋,陆系群. 带有非线性连接权的学习网络 [C]//第三届全国神经网络学术论文集. 西安:西安电子科技大学出版社,1993:322-323.

[8] 田景文. 人工神经网络算法研究及应用[M]. 北京:北京理工大学出版社,2006.

[9] Haykin S. Neural Networks: A Comprehensive Foundation [M]. 2nd ed. [s. l.]:Prentice Hall Books,2006:109-178.

[10] Hagan M T, Demuth H B, Beale M H. Neural Network Design [M]. [s. l.]:[s. n.],2002:207-226.

[11] Sjoberg J, Ljung L. Overtraining, regularization and searching for a minimum, with application to neural networks[J]. International Journal of Control,1995,62(6):1391-1407.

[12] Wang Baixiang. Learning Algorithm of Nonlinear Linking Weight[J]. Journal of Hangzhou University (Natural Science),1995,22(Sup):46-47.

(上接第 222 页)

[8] 杨婷婷,汤宝平,秦树人. 虚拟式扫频/幅仪的设计[J]. 重庆大学学报(自然科学版),2002,25(4):11-14.

[9] 宗荣芳,田锦明. 基于虚拟仪器技术的海水水质监测系统 设计[J]. 仪表技术与传感器,2011(9):41-43.

[10] 杨忠仁,饶 程,邹 建,等. 基于 LabVIEW 数据采集系统 [J]. 重庆大学学报(自然科学版),2004,27(2):32-35.

[11] Robinson J, Pletcher D. Electrochemistry [M]. London: The Royal Chemistry,1984.

[12] 方崇智,萧德云. 过程辨识[M]. 北京:清华大学出版社,1998: 321-348.

[13] Hill H A O. Coordination Chemistry Review[J]. Electrochemi- ca Acta,1996,151:115-123.

作者: 戎舟, 沈莹, 刘瑞兰, 徐慧, 唐超, RONG Zhou, SHEN Ying, LIU Rui-lan, XU Hui, TANG Chao

作者单位: 戎舟, 沈莹, 刘瑞兰, RONG Zhou, SHEN Ying, LIU Rui-lan(南京邮电大学 自动化学院, 江苏南京, 210046), 徐慧, 唐超, XU Hui, TANG Chao(南京邮电大学 有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地, 江苏 南京, 210046)

刊名: 计算机技术与发展

ISTIC

英文刊名: Computer Technology and Development

年, 卷(期): 2013(9)

参考文献(13条)

1. 崔晓莉, 江志裕 交流阻抗谱的表示及应用[期刊论文]-上海师范大学学报(自然科学版) 2001(04)

2. 贾梦秋, 杨文胜 应用电化学 2004

3. Plieth W Electrochemistry for materials science 2008

4. 龙华伟, 顾永刚 LabVIEW 8.2.1与DAQ数据采集 2008

5. 严一民, 郭祝昆 电化学阻抗谱的计算机模拟 1986(03)

6. Barsoukov E, Macdonald J R Impedance Spectroscopy Theo-ry, Experiment, and Applications 2005

7. Limon-Petersen J G, Rees N V, Streeter I Potential step chronoamperometry at hemispherical mercury electrodes:The formation of thallium amalgams and the measurement of the diffusion coefficient of thallium in mercury 2008(02)

8. 杨婷婷, 汤宝平, 秦树人 虚拟式扫频/幅仪的设计[期刊论文]-重庆大学学报(自然科学版) 2002(04)

9. 宗荣芳, 田锦明 基于虚拟仪器技术的海水水质监测系统设计[期刊论文]-仪表技术与传感器 2011(09)

10. 杨忠仁, 饶程, 邹建 基于LabVIEW 数据采集系统 2004(02)

11. Robinson J, Pletcher D Electrochemistry 1984

12. 方崇智, 萧德云 过程辨识 1998

13. Hill H A O Coordination Chemistry Review 1996

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_wjfz201309055.aspx