



Пример использования ANS11-Noise and Interferences

Шумы и наводки

2024

www.smart-stat.ru

Уважаемый Коллега! Этот пример использования является одним из разделов книги «Практическое руководство по методу электрохимического импеданса» Астафьева Е.А., второго, переработанного и дополненного издания. Эта книга распространяется только в бумажном виде. Если вы заинтересовались ею, пожалуйста обратитесь в службу поддержки компании SmartStat на сайте www.smart-stat.ru или www.potentiostat.ru.

Электрохимику обязательно нужно уметь различать такие явления как шум и наводка. К сожалению, многие употребляют их вместе не разделяя в таком например, контексте: «качественному проведению эксперимента мешали шумы и наводки».

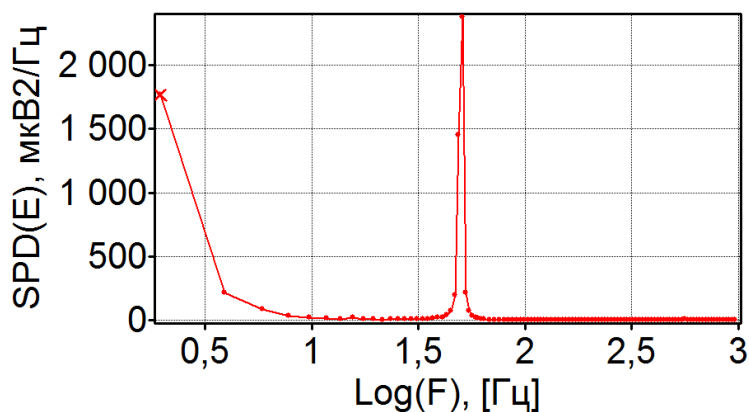


Рис. 1. Пример спектра СПМ, рассчитанного в программном обеспечении SmartSoft с пиком, отвечающим наводке 50 Гц.

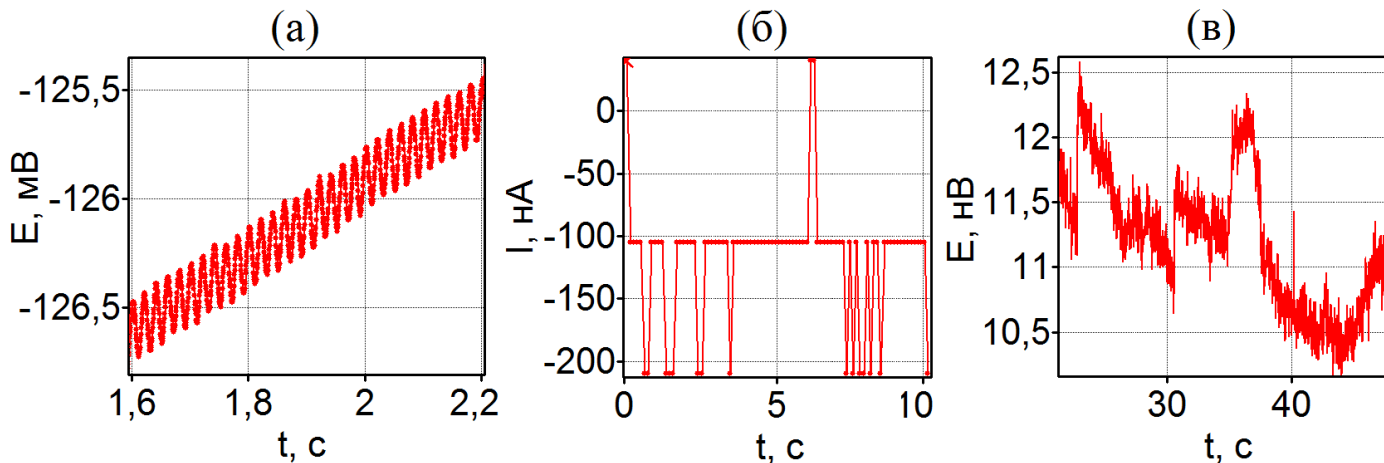


Рис. 2. Примеры внешнего вида сигналов (а) – наводки 50 Гц, (б) – проявления дискретности АЦП, что можно считать шумом прибора, (в) –шума.

Шумы и наводки это сигналы с широким спектром, имеющие почти всегда гладкие частотные зависимости. Всевозможные пики и всплески появляются на них чаще всего вследствие наличия наводок и помех. Наводки это обычно узкополосные сигналы промышленного происхождения (пример спектра сигнала с наводкой показан на рис. 1). Их частотные зависимости имеют выраженный резонансный (возможно на нескольких частотах) или узкополосный характер. Как правило наводки, например, на частоте 50 Гц и кратных им, являются периодическими сигналами

(рис. 2 (а)), а для шумов нельзя использовать понятие периода (рис. 2 (в)). Наводка это всегда вредный сигнал, от которого нужно избавляться в электрохимическом эксперименте при помощи экранирования, правильной разводки измерительных проводов, а также организации рабочего места.



Шумы же и флуктуации в электрохимическом эксперименте встречаются трех типов: шумы измерительной аппаратуры в явном виде; шумы, возникающие вследствие погрешностей при первичной обработке данных (например, это могут быть последствия экспериментальных ошибок); электрохимические шумы.

Явные шумы аппаратуры это собственный шум различных узлов и каскадов, из которых собран прибор. Несмотря на то, что иногда предпринимаются попытки рассчитать и предсказать шум потенциостата исходя из типов используемых в нем операционных усилителей и источников опорного напряжения, все они оказываются бессмысленными при переходе от резистивной нагрузки к емкостной, коими являются все электрохимические системы. То, на сколько зашумленные, например, ЦВА кривые будет регистрировать потенциостат, зависит от совокупности его параметров, не последнюю роль среди которых будет играть устойчивость в частотном смысле, то есть то, с на сколько высокими импедансами электрода сравнения сможет работать та или иная модель потенциостата. Такие аппаратурные шумы, можно назвать модуляционными, так как они возникают вследствие взаимодействия аналоговых узлов прибора с исследуемой электрохимической ячейкой методом обратной связи через принципиально важный элемент именно электрохимической системы, а не потенциостата – электрод сравнения. В конечном счете именно от его качества во многом будет зависеть качество ЦВА кривой или спектра импеданса в трехэлектродной ячейке, так как прибор берет с него сигнал обратной связи. На практике бывают ситуации, когда с дорогим высококлассным прибором работают используя подсохший старый электрод сравнения и получают при этом зашумленные некачественные ЦВА кривые.

В качестве шумов, возникающих при первичной обработке данных, можно привести пример зашумленных спектров импеданса. Прибор не измеряет импеданс в явном виде, в отличие от токов на ЦВА кривой, а рассчитывает их из синусоидальных сигналов тока и потенциала. Прибор, который может регистрировать идеальные спектры на амплитуде возбуждающего сигнала 1 мВ, в случае нестационарных измерений выдаст большой разброс данных при амплитуде 10 мВ и даже более. Представим такую ситуацию – нужно зарегистрировать спектр импеданса аккумулятора после

выполнения интенсивного заряда. Если выполнить измерение без релаксации, то реализуются очень нестационарные условия и импедансный спектр будет иметь большой разброс, как мы видели раньше. Но если подождать 10 минут до полной релаксации аккумулятора, то после этого можно повторить эксперимент с точно такими же параметрами на том же самом приборе и получить идеальный спектр без разброса. Почему так происходит? Собственные шумы прибора, его качество, производитель, стоимость, расположение в комнате, и как следствие зашумленность сигналов тока и потенциала при этом не изменились, математические процедуры обработки остались теми же самыми. Единственное что поменялось, это то, на какой формы постоянноточковый сигнал было наложено синусоидальное возмущение. В стационарном измерении базовые сигналы тока и потенциала будут представлять собой горизонтальные прямые. В нестационарном же эксперименте это был в лучшем случае наклон потенциала или тока, в худшем экспоненциальное снижение или рост тока. Из-за фундаментальных особенностей фурье-преобразования, в результате его применения в этом случае будут получены погрешности. Если перед фурье-преобразованием фаза синусоидального сигнала на каждой частоте будет одна и та же, то погрешности в спектрах импеданса будут систематическими и смогут поддаваться своей определенной логике. В том же случае, если фазы синусоидальных сигналов будут нескоррелированы по различным частотам, то будет получаться случайный разброс данных. И в том и в другом случае спектры импеданса будут искажены и исправить это только математическими подходами не удастся (в случае согласованной фазы не поможет даже усреднение). Таким образом, мы получаем шум в данных, обусловленный некорректной постановкой эксперимента, которая нарушила условия, необходимые для правильной работы оборудования, а конкретно, заложенного в него матаппарата. Подобные погрешности существуют и в «начинке» алгоритмов других электрохимических методов, например, малейшее запаздывание по выбору момента выделения значения тока для любого импульсного электроаналитического метода приведет к зашумлению финальной импульсной вольтамперограммы, хотя исходные данные могут при этом выглядеть идеальными, и быть полученными с хорошим разрешением.

Итак, шумы аппаратуры можно классифицировать на следующие типы по мере роста их влияния:

- Элементарные шумы, просчитываемые из документации электронных компонентов, например операционных усилителей, источников опорного напряжения и резисторов, из которых собран прибор.
- Модуляционные шумы, возникающие вследствие применения обратной связи при необходимости поддержания заданного потенциостатического режима на емкостной нагрузке и/или при работе с электродами сравнения.
- Методические ошибки, приводящие к неправильной работе аппаратуры.

Избавление от методических ошибок, как и экранирование электрохимической ячейки, а также аккуратная подготовка реактивов, мытье посуды, находятся в зоне личной ответственности каждого экспериментатора и описываются одним понятием «Культура эксперимента».

Модуляционные шумы аппаратуры определяются при прочих равных условиях (использовании хороших электродов сравнения) ее общим уровнем и в случае вольтамперметрических, импедансных и других классических методов исследований на сегодняшний день достигают весьма высоких, «достаточных» показателей.

Электрохимические же шумы, это флуктуации потенциала или тока, возникающие, вследствие физических и химических процессов, происходящих в рассматриваемой электрохимической системе. В наиболее простых ситуациях электрохимические шумы обусловлены дробовым шумом, но чаще маскируют их, как и тепловой шум. В этих случаях их создают неравновесные явления, возникающие вследствие изменения состояний каких-либо компонентов электрохимической ячейки. Максимальный интерес исследование электрохимических шумов вызывает в таких областях, как коррозия металлов, химические источники тока, процессы газовой выделенной, электроосаждения.

Наибольшую распространенность метод электрохимических шумов снискал в коррозионной тематике, ввиду достаточно высоких амплитуд шума (до единиц и десятков милливольт), наблюдаемых в ходе активной коррозии металлов. Ввиду чего, их оказалось возможным регистрировать с помощью хороших коммерчески доступных потенциостатов. Но даже для коррозии, разрешения по потенциалу стандартных коммерческих потенциостатов хватает не всегда.

При исследовании же флуктуаций в химических источниках тока, модуляционные шумы промышленных потенциостатов делают их абсолютно непригодными для работы. В результате аппаратура для измерения электрохимических шумов выглядит и эксплуатируется совсем не как традиционная коммерческая на основе потенциостатов. Регистрация электрохимических шумов химических источников тока всегда сводится к попытке «выйти за рамки» в борьбе с элементарными шумами аппаратуры, на столько малы амплитуды этих шумов. Например, требуются довольно нетривиальные усилия для того, чтобы зарегистрировать действительные электрохимические шумы литий-ионного аккумулятора габарита 18650 на уровне долей нановольт, а не наводки.

Высокоточное оборудование для электрохимических исследований

SmartStat®

Изготовитель: Electrochemical Instruments

Россия, Московская область, г. Черноголовка

Телефон: 8(495)720-31-57

Адрес тех. поддержки: potentiostat@mail.ru

www.smart-stat.ru