

MASTER

Een pH-meter voor het meten in bloed

Bregman, R.

Award date:
1980

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

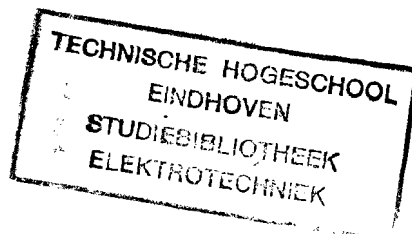
General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

Een pH-meter voor
het meten in bloed.

door: R. Bregman.



juni 1977

Verslag van het afstudeerwerk verricht in opdracht van
prof. dr. J. J. Zaasberg van Zelst, onderleiding van
ir. J. H. van den Boorn en ir. J. J. Verboven.

Die hohe Kraft
Der Wissenschaft,
Der ganzen Welt verborgen!
Und wer nicht denkt,
Dem wird sie geschenkt:
Er hat sie ohne Sorgen.

Faust. Eine Tragödie. 2567-2572.
J. W. Goethe.

Inhoud:

1. Samenvatting.
 2. Het meet systeem.
 3. De versterker.
 4. De AD- en de DA-omzetter.
 5. Afregelvoorschriften
 6. pH-Meting met een glaselektrode.
 7. Schema's.
- A t/m E Bijlagen.

1. Samenvatting.

Het onderwerp van dit afzonderlijk verslag is een pH-meter met digitale uitlezing en digitale correctie van de asymmetrie spanning. De meter is bedoeld om door middel van een glaselektrode meetsysteem de pH van menselijk bloed te kunnen meten. Omdat deze metingen bij levende mensen moeten worden uitgevoerd dienen hoge eisen te worden gesteld aan de veiligheid. Voor een gezonde mens ligt de pH van het bloed tussen 7,35 en 7,45 eenh. Om de voor de glas elektrode benodigde hoge weerstand te verkrijgen is gebruik gemaakt van MOSFET versterkers terwijl de scheiding met het licht het verkregen wordt via batterij voeding en optokoppelaars. De verwerking van de gemeten grootheden behoort niet tot het onderwerp van dit verslag.

2. Het meetstelsel.

2.0 Inleiding. Tot het maken van de pH meter is besloten, omdat een automatisch meetstelsel gewenst was. Het aanpassen van bestaande apparatuur leek niet zo zinnig, terwijl de eisen omtrent gevoeligheid en nauwkeurigheid ook problemen opleverden. De te stellen eisen komen voort uit het biologisch probleem, de pH waarde, de maximale afwijkingen en de tijd waarin die gedetecteerd moeten / kunnen worden en uit de fysische eigenschappen van de glas elektrode.

2.1. Wat is pH? Hoewel pH reeds een oud begrip is, hier toch een korte inleiding, waaruit de eisen kunnen volgen. In hoofdstuk 6 worden uitvoerige uiteenzettingen gegeven over het meten van pH met een glas elektrode. De pH van een (waterige) vloeistof kan op verschillende manieren worden bepaald, b.v. met kleur indicatoren of potentiometrisch met waterstof-, glas- of andere elektroden.

De pH van een vloeistof is oorspronkelijk door Sørensen [1] gedefinieerd als

$$pH = -\log c_H \quad (2.1)$$

de negatieve waarde van de logaritme van de H-ionen concentratie, en wordt nu gedefinieerd als [2]

$$pH = -\log a_{H^+} \quad (2.2)$$

Waarin a_{H^+} de activiteit van de H⁺-ionen is. Het meten van deze activiteit, zoals verder hier alleen van belang,

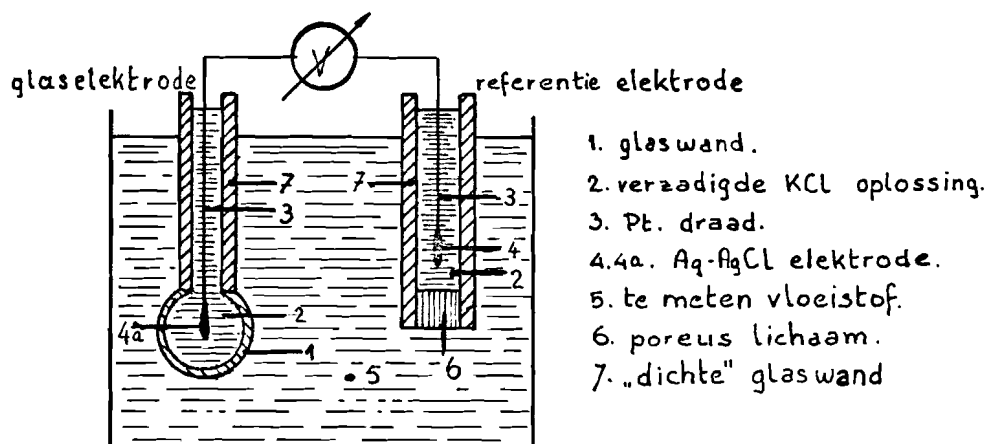


fig 2.1 pH-meet opstelling.

gebeurt op de volgende manier, fig. 2.1. Als gevolg van het verschil in pH van de vloeistoffen 2 en 5 ontstaat over de glaswand 1 een potentiaal verschil, dit potentiaal verschil wordt gemeten met de inwendige elektrode 4a en de referentie elektrode.

2.2. Eisen aan het meetstelsel.

Om aan een glas elektrode te kunnen meten, moet een meetstelsel genomen worden dat het elektrochemische element niet beïnvloedt [3]. Dit betekent dat de ingangsstroom zo klein mogelijk en de ingang weerstand zo groot mogelijk moet zijn, de redenen hiervoor zijn:

1. stroom door het elektrolyt veroorzaakt een polarisatie spanning als gevolg van diffusie van lading dragers
2. de glaswand is gewoonlijk zeer hoog ohmig, $100\text{M}\Omega - 1000\text{M}\Omega$, en daarbij zeer temperatuur afhankelijk ($\log R = k \frac{1}{T}$).

In beide gevallen treedt een extra spanning in de keten op.

De spanningen die in het elektrochemisch element optreden zijn, afhankelijk van o.a. de pH verschillen max. ongeveer 500 mV, terwijl de variatie per pH eenheid ongeveer 60 mV per pH eenheid is bij 37°C ,

$$E = E^\circ + 2,3026 \cdot \frac{RT}{F} \cdot \text{pH} \quad (2.3)$$

Dit leidt tot de eisen:

ingangsstroom: $\leq 1\text{pA}$,

ingang weerstand: $> 10\text{T}\Omega$.

Uit de biologische gegevens zijn ook een aantal eisen afgeleid. De pH van het menselijk bloed ligt normaal tussen 7,35 en 7,45 pH eenheden, de waarden 6,8 en 8 zijn letaal. Gewenst werd een nauwkeurigheid van 0,003 pH eenheden en ongeveer twee metingen per seconde, uit literatuur [4] blijkt dat 0,5 sec responsie tijd voor de elektrode haalbaar is terwijl andere bronnen spreken over

ca. 500 seconden [5], ook bij de gewenste nauwkeurigheid worden vraagtekens gezet. (hoofdstuk 6.14.3).

Eisen:

nauwkeurigheid: 0,003 pH eenheden,

snelheid: 2 metingen per seconde.

Verder bestaat er nog de veiligheids eis, de maximum stroom door een patient moet kleiner zijn dan 5 μ A.

Om aan deze laatste eis te kunnen voldoen dient galvanische scheiding tussen het meet systeem en het lichtnet aanwezig te zijn. Omdat de gewenste nauwkeurigheid met analoge middelen niet haalbaar is, wordt dus het meet systeem uitgerust met een ADC. Uit de eigenschappen van de glas elektrode (zie hoofdstuk 6) blijkt dat regelmatig ijken nodig is en om de ophaling steeds in de zelfde instelling te laten werken wordt een terug koppeling toegepast die digitaal gestuurd wordt.

2.2.1 De eisen samengevat.

ingangsstroom	≤ 1 pA
ingang weerstand	> 10 T Ω
ingang ruis	< 100 μ V
ingang drift (longterm)	< 100 μ V
CMRR	≥ 100 dB
lineariteit	$< 3\%$
oplossend vermogen	1:5000
ingang spanning zwaai	> 500 mV
instelbaarheid terugkoppeling	1:1000
nauwkeurigheid terugkoppeling	1:5000
max. capaciteit t.o.v. het lichtnet	60 pF

2.3 De meting

De elektrode levert zoals in (2.3) aangegeven een spanning $V = A + B$ pH, A en B worden nu bepaald met twee ijkelektrolyten met bekende pH, zijn deze waarden bepaald dan kan hiermee het systeem geijkt worden.

In fig. 2.2 is het ijken schematisch weergegeven, de ijke punten 1 en 2 dienen om de 1^e lijn te bepalen, waarna via de terug koppeling de tweede lijn wordt ingesteld.

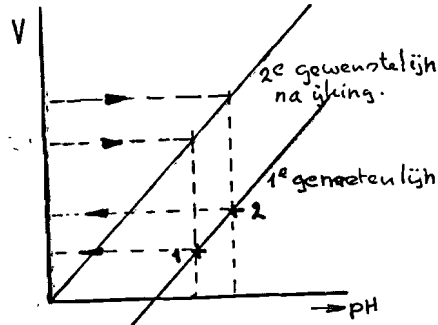


fig 2.2.

Een meetcyclus ziet er als volgt uit:

1. schoonmaken van het systeem,
2. eerste ijke vloei stof (buffer) toelaten en meten,
3. schoonmaken van het meet systeem,
4. tweede ijke vloei stof (buffer) toelaten en meten,
5. schoonmaken van het meet systeem,
6. bepalen schaal factor en verschuiving,
7. verschuiving inregelen,
8. bloed toelaten en meten,
9. cyclus herhalen.

De opgestelde eisen en wensen leiden tot het blok schema fig. 2.3. Het meet systeem is opgebouwd uit een

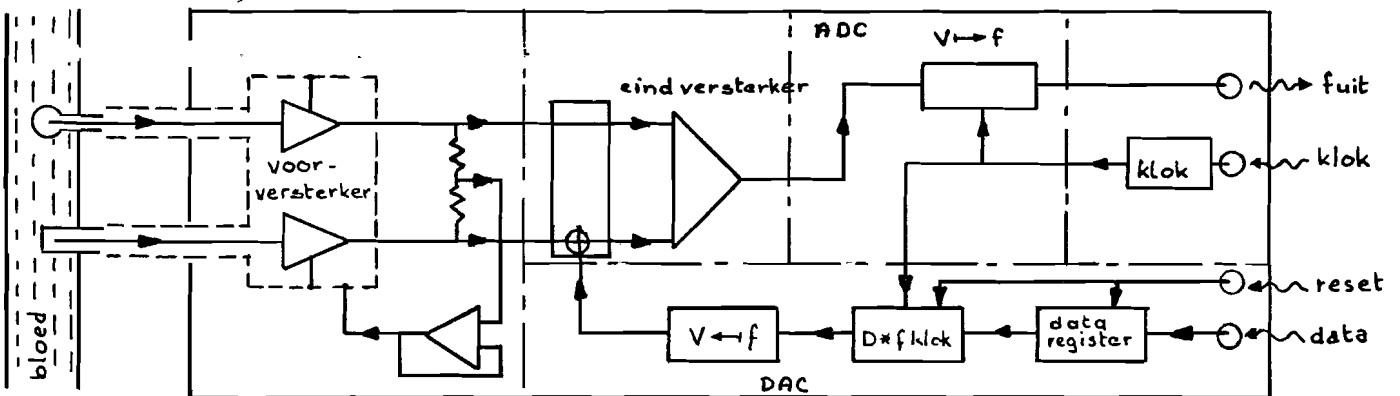


fig 2.3 Het meet systeem.

voor versterker met hoog ohmige ingang, een eindversterker waarin de terug koppeling plaats vindt, een ADC en een

DAE en het geheel is via opto koppelaars aan het reken-
besturings apparaat gekoppeld. De verschillende onderdelen
worden in de volgende hoofdstukken behandeld.

Literatuur

- [1] S.P.L. Sørensen. Biochem. Z., 21. 131, 201 (1909).
- [2] A. Wilson, pH Meters, Logan Page, London, 1970.
- [3] G. Mattok & D.M. Baud, in Glass electrodes for hydrogen
. and other Cations, ed. G. Eisenman, M. Dekker INC. N.Y. 1967.
- [4] R.S.C. Cobbold. , Transducers for Biomedical measurements,
. John Wiley & Sons, N.Y. 1974.
- [5] G. Eisenman, The Glass electrode, Interscience Publ. J. Wiley & Sons.
N.Y. 1971.

3. De Versterker.

3.0 De versterker is zoals in blokschema fig. 2.3 is aangegeven opgebouwd uit twee delen een voorversterker en een eind versterker.

3.1. De voorversterker bestaat uit een stelsel van drie versterkers de werking daarvan is uitvoerig beschreven in [1, 2, 3, 4] en zal hier slechts summier worden toegelicht. In fig 3.1. a is het principe schema vereenvoudigd weergegeven, in fig 3.1. b het vervangingschema voor de versterkers 1 en 2, die verder ideaal verondersteld zijn.

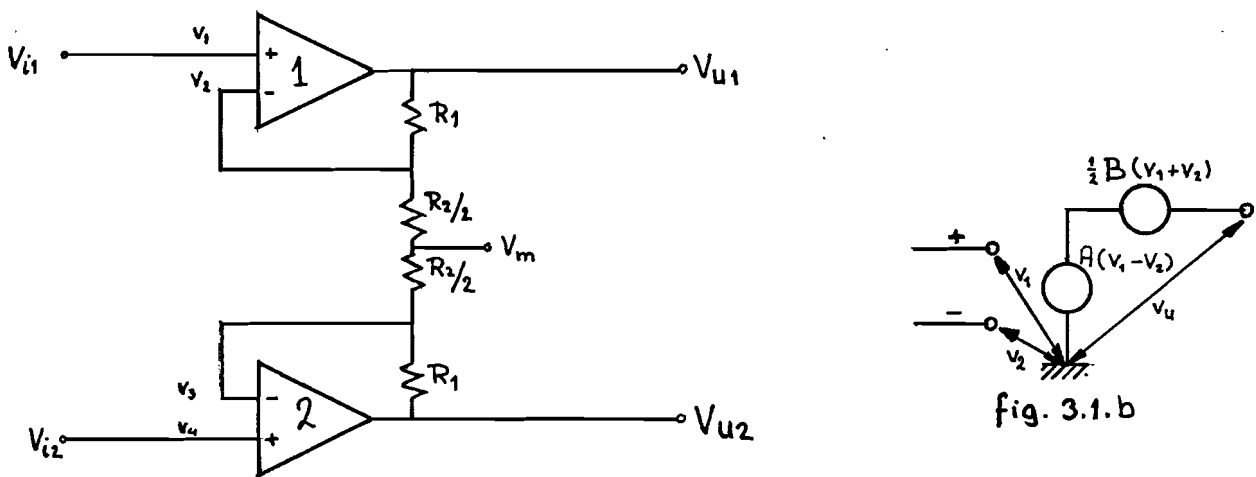


fig. 3.1.a principe van de voorversterker

Als de versterking voor in fase signalen verwaarloosd mag worden geldt dat $v_1 \approx v_2$, $v_3 \approx v_4$ waaruit volgt:

$$Q = \frac{V_{u1} - V_{u2}}{V_{i1} - V_{i2}} = \frac{2R_1}{R_2} + 1 \quad (3.1)$$

Dit is de versterking voor verschil signalen voor in fase signalen in de versterking 1. en op V_m staat dan ook het in fase signaal. Als het in fase signaal niet verwaarloosd mag worden ontbreekt er nog een bijdrage aan de uitgangen. De uitdrukking voor de overdrachtsfunctie is dan gegeven in [1].

Door nu het midden van de symmetrische voeding aan het punt V_m te koppelen wordt in de versterkers 1 en 2 het signaal $v_1 + v_2$ onderdrukt en verdwijnt de bijdrage

in V_{u1} en V_{u2} , de schakeling wordt gegeven in fig 3.2.

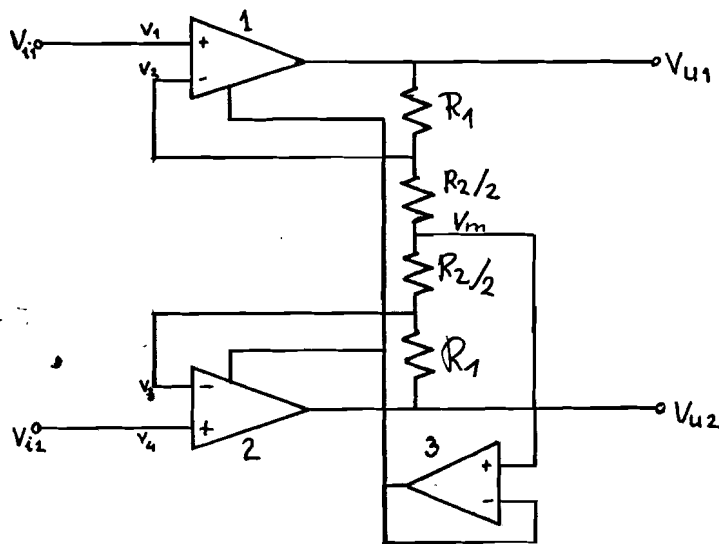


fig. 3.2. Versterker met verbeterde CMRR

De CMRR van het stelsel fig 3.1 wordt op deze manier verbeterd. Een bijkomend voordeel van deze methode is dat indien ook afschermingen op het midden van de voeding worden aangesloten, de lek door kabel isolatie en lange oppervlakken wordt verminderd. Bij de in de proef opstelling gebruikte Teflon[®] kabel mag de geleiding geschat worden op $[5]$

$$g = 10^{-15} \text{ S/m}, \quad (3.2)$$

waaruit een te verwachten elektrode stroom van

$$I_{\text{leak}} = 2.5 \times 10^{-16} \text{ A} \quad (3.3)$$

volgt.

3.2. De eindversterker.

Ook voor de eindversterker is gebruik gemaakt van een „klassieke“ schakeling fig 3.3. voor gelijkspanning is

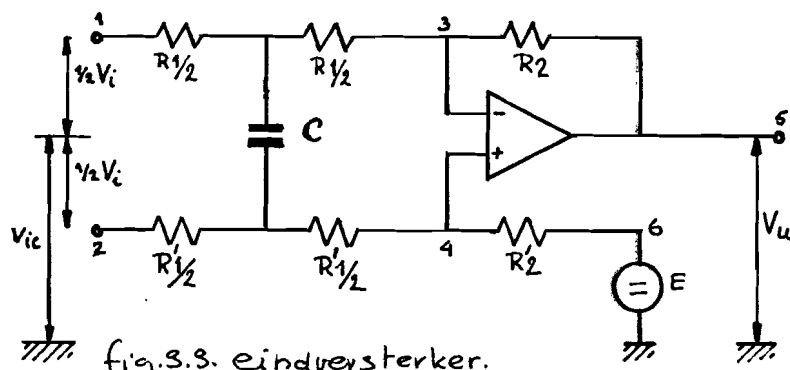


fig. 3.3. eindversterker.

de versterking

$$\frac{V_u}{V_i} = \frac{R_2}{R_1} \quad (3.4)$$

Voor wissel spanning vormt de condensator C met de weerstanden R_1 een filter met een kantelpunt van 2.5 Hz met een afval van 20 dB/dec.

De onderdrukking van in fase signalen is hier afhankelijk van de versterker maar nog meer van de balancerings van de weerstanden R_1 en R_2 in de takken 1,3,5 en R_1' en R_2' in 2,4,6. Een ideale versterker ($B=0$) zal bij onvoldoende balancerings toch een uitgangsspanning leveren [1,2,3].

Stel $E=0$, $V_3=V_4$ en $V_i=0$,

voor V_3 geldt dan

$$V_3 = V_{ic} \cdot \frac{R_2}{R_1+R_2} + V_4 \cdot \frac{R_1}{R_1+R_2} \quad (3.5)$$

en voor V_4

$$V_4 = V_{ic} \frac{R_2'}{R_1'+R_2'} \quad (3.6)$$

Ende overdracht van ingang naar uitgang wordt

$$\frac{V_u}{V_{ic}} = \frac{R_2'}{R_1} \cdot \frac{R_1+R_2}{R_1'+R_2'} - \frac{R_2}{R_1} \quad (3.7)$$

wat dus een uitgangssignaal levert.

Verder kan hieruit worden gezien dat de overdracht van E naar V_u ,

$$\frac{V_u}{E} = 1 \quad (3.8)$$

is. Het uitgangssignaal wordt nu superpositie verkregen.

3.3 Invloeden op de versterkers

Reeds eerder is opgemerkt dat de ingangskabels een belasting op de elektrode vormen pluggen en print oporen moeten daarom in de signaal weg zoveel mogelijk vermeden worden. De lekstroom als gevolg van opperblauwe stromen over de IC behuizing is naast de lekstroom ten gevolge van de beschermings dioden niet te vermijden. In de

uitgeroede versterker wordt van glas en lucht gebruik gemaakt in de ingangs keten.

De ingangs stromen van de gekozen versterkers type CA 3130 is ca 5pA, en hoewel zeer temperatuur afhankelijk, net als de glas electrode, is het uit economische overwegingen alles zins de moeite waard van het onderzoek.

3.4. Ruis.

Ten behoeve van de ruis analyse is de schakeling in fig 3.4 nogmaals gegeven nu echter voorzien van de ruisbronnen.

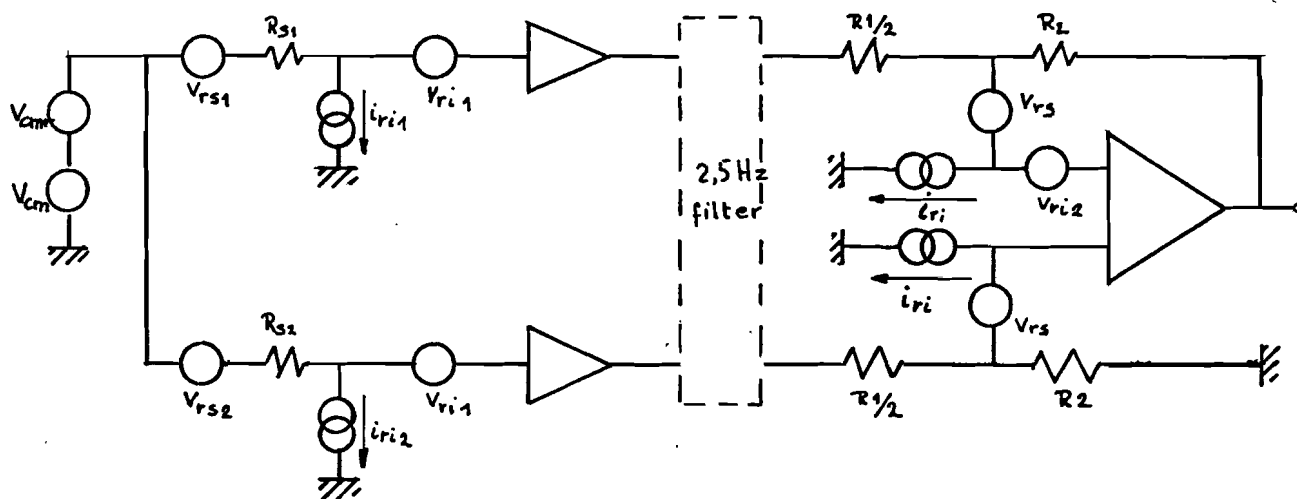


fig. 3. versterker met ruisbronnen

De bijdragen aan de ruis zijn dan:

De glaselektrode ca 1000 MΩ

$$V_{rs1} = \sqrt{4kTR\Delta f} \approx 6.3 \mu V, \quad (3.9)$$

$$\Delta f = 2.5 \text{ Hz}.$$

De referentie elektrode ca 100 kΩ

$$V_{rs2} \approx 0.063 \mu V. \quad (3.10)$$

Verdere ruis uit de elektrode is onbekend maar waarschijnlijk niet verwaarloosbaar!

De versterker [6]

$$V_{ri1} = 23 \mu V \quad B = 0.1 \text{ MHz} \quad (3.11)$$

$$\text{of} \quad V_{ri1} = 0.08 \mu V \quad B = 2.5 \text{ Hz} \quad (3.12)$$

de ingangs stroom ruis: $i_{ri1} = i_{ri2}$

$$i_{ri1} = \sqrt{2qI_g \Delta f} = 2 \times 10^{-15} \text{ A} \quad (3.13)$$

De eindversterker [7]

$$V_{ri} = 23 \text{ nV} \quad (3.14)$$

$$i_{ri} = 8 \times 10^{-12} \text{ A} \quad (3.15)$$

De weerstandoruis:

$$V_{rs} \approx 10 \text{ nV} \quad (3.16)$$

De totale te verwachten ruis aan de uitgang wordt:

$$V_{ur} = 1.2 \sqrt{13^2 (V_{rs1}^2 + V_{rs2}^2 + (i_{ri1} \times R_{s1})^2 + (i_{ri2} \times R_{s2})^2 + 2V_{ri1}^2) + 2(i_{ri} \times (R_1 // R_2))^2 + V_{ri2}^2} \approx 100 \mu\text{V}. \quad (3.17)$$

4.5 De versterker uitvoering:

De samen voeging van het voorgaande betoog levert de versterkers volgens de bijgaande schema's 1 en 2 op de printen pH₁ en pH₂, zowel principeschema's als printtekening in 7.

De voedingspanning is $\pm 10\text{V}$ gekozen om een uitgangssignaal van 1V/pH eenb. mogelijk te maken, de max uitgangsspanning is c.a. 8V .

De meetresultaten van deze versterker zijn samen gevat in bijlage (B en C) Hoewel zoals te verwachten was, het meten van pH waarden niet een vondst bleek, zijn er toch wel conclusies te trekken. Binnen de beperkingen die bij pH-metingen in aanmerking genomen moeten worden, zie hoofdstuk 6 werkt de schakeling naar wens.

Geroelgheid:

ingesteld: 1V/pH eenb (bij 25°C), gemeten ca 0.970mV/pH eenb bij 25°C

Ruis: berekend: $100\mu\text{V}$, gemeten ca $120\mu\text{V}$.

Common ^{mode} onderdrukking:

gemeten: CMRR: 106dB (gelijkspanning)

EMRR: 66dB (bij 30Hz wisselspanning).

Literatuur bij hoofdstuk 3

- [1] Diktaat Elektronica III, THE.
- [2] J.V. Wait, L.P. Huebman, G.A. Korn, Introduction to operational amplifier theory and application. J. Wiley. N.Y. 1976.
- [3] J.G. Graeme, G.E. Tobey, L.P. Huebman, Operational Amplifiers design and application. McGraw-Hill, N.Y. 1971.
- [4] J.G. Graeme, Applications of operational amplifiers, Third generation technics. McGraw-Hill, N.Y. 1973.
- [5] Reference Data For Radio Engineers, Howard W Sams & Co. INC. Indianapolis, 1975.
- [6] Data blad RCA.
- [7] Data blad Fairchild.

4. De DA en AD omzeters.

4.1. Eisen.

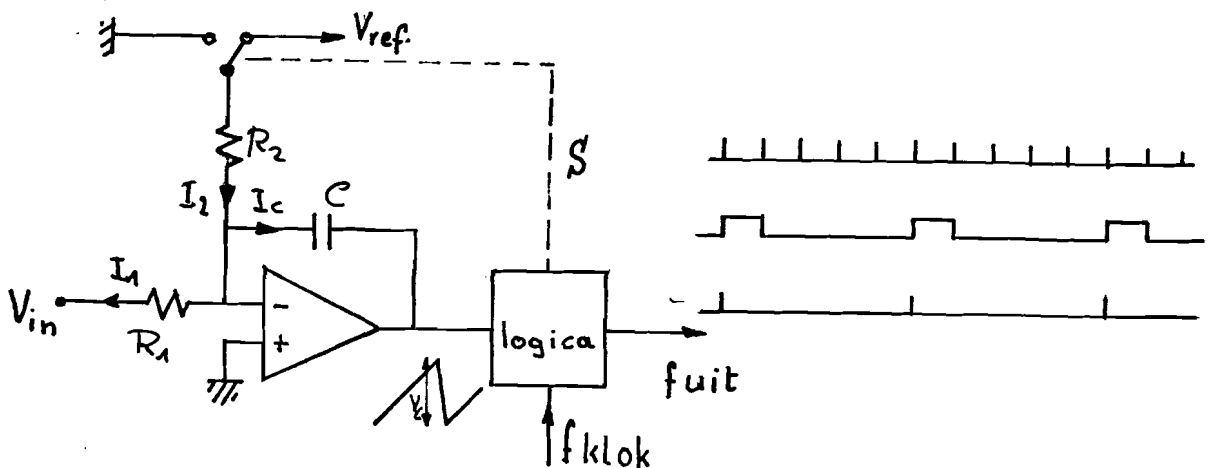
Uit de eisen die aan de pH-meting gesteld worden, kunnen de eisen, die aan de omzeters gesteld moeten worden, worden afgeleid. Bij de pH-meting is een onnauwkeurigheid van 0,003 pH-eenheden toegestaan, op een waarde van ca pH 7, dit levert 100µV op 420mV (60mV/pH eenh) of $4,3 \times 10^{-4}$, wat er op neer komt dat omzeters van 12 bit of met een fout van max ca 1/5000 nodig zijn. Voor de ADC is dit zowel de eis voor het oplossend vermogen als voor de nauwkeurigheid. Voor de DAC kan volstaan worden met 10 bit oplossend vermogen de nauwkeurigheid blijft echter gelijk.

4.2. De keus van de omzetter.

Voor de omzeters is de keus gevallen op een spanning naar frequentie omzetter en een frequentie naar spanning omzetter. De keus is gedaan naar aanleiding van een artikel in Electronic Design [1,2,3] over delta sigma modulatie ($\Delta\Sigma$ -modulatie), ook wel ladingbalancerende AD-omzeters genoemd. Als belangrijkste voordeel geldt hier een lage prijs voor een hoge nauwkeurigheid, een nadeel is de geringe snelheid.

4.3 De $\Delta\Sigma$ -modulator

De werking van een $\Delta\Sigma$ -modulator/omzetter komt neer op het omzetten van een spanning verhouding in een frequentie verhouding. In fig 4.1 is de opstelling



in de meest eenvoudige vorm gegeven. De veronderstellingen zijn: de gemiddelde spanning \bar{V}_o over de integratie condensator is konstant, de ingangsspanning V_{in} en de referentie spanning V_{ref} hebben teken tegengesteld teken, de versterker is ideaal.

Uit $V_o = \text{konstant}$ volgt $\bar{I}_o = 0$ zodat

$$\bar{I}_2 = \bar{I}_1 \text{ en} \quad (4.1)$$

$$\bar{I}_1 = \frac{V_{in}}{R_1}, \quad (4.2)$$

$$\bar{I}_2 = \frac{K V_{ref}}{R_2}, \quad (4.3)$$

met K de „duty cycle“ die nodig is om \bar{I}_2 en \bar{I}_1 gelijk te houden. Hieruit volgt dan

$$\frac{V_{in}}{R_1} = \frac{V_{ref} \cdot K}{R_2}. \quad (2.4)$$

Als we nu de schakelaar aan en uit schakelen met signalen afgeleid van een vaste klok frequentie, dan geeft de verhouding tussen het aantal klokpulsen dat nodig is om de lading balans in evenwicht te houden en het totale aantal klokpulsen de spanning verhouding weer.

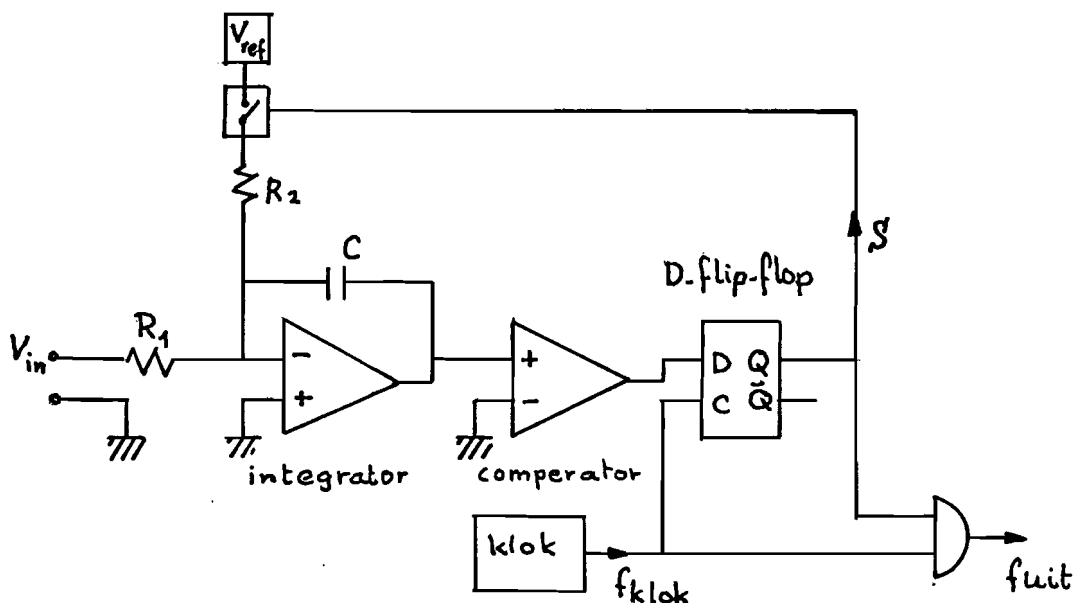


fig. 4.2. Delta Sigma modulator.

$$N_{\text{klok}} \cdot K = N_{\text{data}} \quad (2.5)$$

(4.5) ingevuld in (4.4) geeft

$$N_{\text{data}} = N_{\text{klok}} \cdot \frac{R_2}{R_1} \cdot \frac{V_{ib}}{V_{\text{ref}}} \quad (4.6)$$

In fig 4.2 wordt het complete schema voor een $\Delta \Sigma$ -omzetter gegeven.

4.4. Ontwerp overwegingen AD-omzetter

De overwegingen die tot het uiteindelijke ontwerp geleid hebben zijn zo gering mogelijke dissipatie bij tenminste de vereiste nauwkeurigheid en een aanvaardbare conversie snelheid. De klok frequentie is 10 kHz gekozen omdat dan bij de gewenste nauwkeurigheid, (1:5000) twee metingen per seconde mogelijk zijn. (Hierbij tredt bij „sprongen“ aan de ingang middeling op, echter glaselektroden zijn veel trager, zie verder hoofdstuk 6 en [4.5]). De maximum uitgangsfrequentie is gelijk aan de klok frequentie, dus 2 maal 1:5000 is detecteerbaar. Een hogere klok frequentie zou meer dissipatie geven, een lagere zou de meet snelheid tenadelig beïnvloeden.

Uitgaande van het basis schema fig. 4.1 ontstaan de volgende ontwerp grootheden. De max. zwaaai aan de condensator $V_c = 5V$, $V_b = \pm 10V$ *) zodat de versterker niet wordt overstuurd.

De klok periode $T = \frac{1}{f_{\text{klok}}} = 100 \mu S$.

De stroom I_2 is ca 1 mA gekozen waaruit volgt I_1

$I_{1 \text{ min}} = 0,2 \times 10^{-3} \times 1 \text{ mA} = 0,2 \times 10^{-6} \text{ A}$ en de ingangs

bias stroom $I_{\text{lek}} < I_{1 \text{ min}}$ of $I_{\text{lek}} < 0,2 \times 10^{-6} \text{ A}$ b.v.

$I_{\text{lek}} \leq 2 \times 10^{-8} \text{ A}$.

Te meten 1V/pH eenh. met een nauwkeurigheid van

0,003 pH eenh. of 3mV de toelaatbare offset $V_{\text{off}} < 3 \text{ mV}$

*) was oorspronkelijk 7V t.h.v. CA3130 nu gebruikt CA0110

b.v. $V_{off} \leq 2 \times 10^{-4} V$

De integratie condensator wordt bepaald bij de halve schaal waarde, $I_1 = \frac{1}{2} I_2$ zodat

$$\frac{1}{2} I_2 T = C V_c \text{ of } C = \frac{1}{2} \frac{I_2 T}{V_c} = 10 \text{ nF.}$$

Uit praktische overwegingen is $V_{ref} = 3.5V$ zodat $R_1 = 3.5 k\Omega$ en R_2 voor 10V volle schaal = 10 pH eenheden

$$\frac{V_{in}}{R_2} = \frac{V_{ref}}{R_1} \text{ of } R_2 = R_1 \cdot \frac{V_{in}}{V_{ref}} = 3.5 \cdot \frac{10}{3.5} = 10 k\Omega$$

In werkelijkheid zijn $R_1 = 6.8 + 1 k\Omega$ en $R_2 = 22 k\Omega$.

Aan de versterker eisen kan met de CA3130 of CA3140 worden voldaan.

Voor de comparator geldt ook de eis dat de offset spanning klein moet zijn t.o.v. V_c omdat hier geen ingangsstroom eisen worden gesteld, is een $\mu A741$ genomen. Konstansen in de offset zowel bij de integrator als de comparator worden later weg geresd.

De schakelaar in fig 4.2 levert aparte problemen op. Het eenvoudiger aan en uitschakelen met een bipolaire transistor dan wel een MOSFET leverde onnauwkeurigheds problemen op. In bijbipolaire transistor de verzadigings spanning temperatuur afhankelijk bij de MOSFET is het de kanaal weerstand.

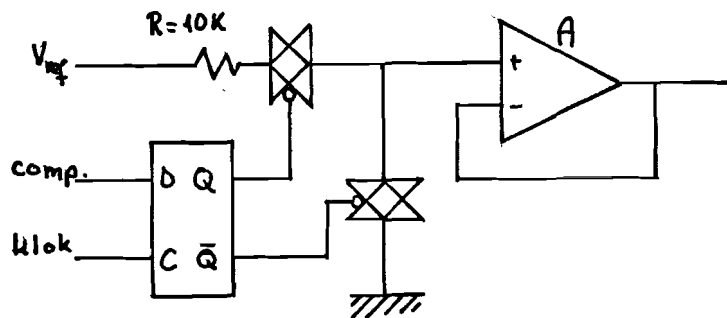


fig 4.3. Het schakelen van V_{ref} .

Het schakelen van stroom bronnen is ook onderzocht maar verwerpen op stabiliteit dan wel aantal onderdelen. Uiteindelijk is gekozen voor de oplossing als in fig 4.3.

4.5 De ontwerp overwegingen voor de DA-omzetter.

Uitgaande van het AD omzetter ontwerp volgde volgens [1,2,3] de DA-omzetter door langs soortgelijke weg een blokspanning met variabele „duty cycle” te maken en deze blok te filteren. Resultaat fig.4.4.

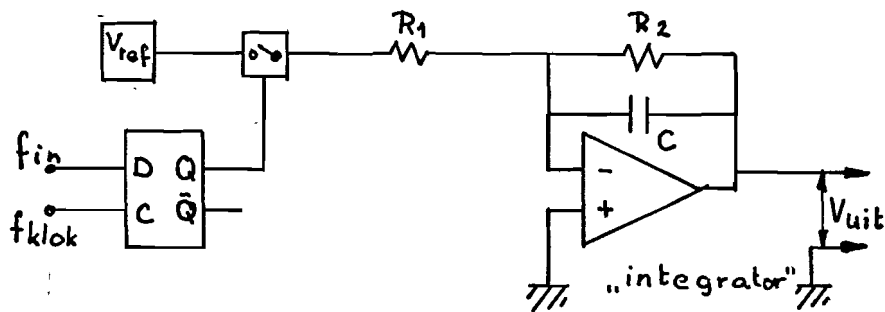


fig.4.4 DA-omzetter.

V_{uit} maximaal 10V, $V_{ref} = 3.5V$ geeft $R_1/R_2 = \frac{3.5}{10}$, bepalen we nu het kantelpunt R_2C dan is hiermee de te verwachten rimpel ook vastgelegd. Bij normaal gebruik zal zeker 5 á 6V uitgangsspanning vereist zijn zodat bij het gekozen kantelpunt 0,16Hz de rimpel onderdrukking $> 80dB$ is de rest rimpel wordt dan in de ADC nog verder weg gemiddeld.

4.6. De schakeling van de AD omzetter.

In schema 4 met de bijbehorende spanning vormen in fig 4.4. blz 7.6.

4.7. De schakeling van de DA-omzetter.

In schema 5 is de schakeling weergegeven, gemeenschappelijke onderdelen zijn in het AD-schema (4) gegeven. blz 7.7.

4.8 Fouten oorzaken en hun invloeden in de omzeters.

De fouten moeten in drie groepen onderverdeeld worden:

1. Kortdurende invloed; (short term)
2. Langdurende invloed; (long term)
3. Lineariteit.

Door gebruik te maken van $V \rightarrow f$ en $f \rightarrow V$ omzeters met integrerende netwerken worden fouten van de eerste soort,

ruis en klok frequentie stabiliteit uitgemiddeld. Fouten van de tweede soort zijn „long term” klok stabiliteit drijft in de versterkers en weerstanden hierop dient getoet te worden bij de keuze. Een niet ideale klok spanning aan de ingang van de integrators zal met de klok frequentie stabiliteit aanleiding geven tot fouten van de derde soort. Een beschouwing hierover met resultaten is bijlage D s.g. Meetresultaten

Omdat de meetresultaten het eenvoudigst te verkrijgen zijn met gehele getallen is gekozen voor een volle schaal waarde van de ADC van 10V en meetperioden van 10 S (d.w.z. 100.000 klok pulsen en een oplossend vermogen van $1/10^5$). Tot 9V ingangs spanning is de lineariteit beter dan $\pm 0,003$. Indien de data input van de DAC en met de output van de ADC verbonden wordt is de verschil spanning tussen in en uitgang steeds kleiner dan 0,5 mV voor $-6 < U_i < 0$. De DAC heeft dus het zelfde verloop als de ADC. De frequentie afhankelijkheid ^{van de ADC} is kleiner dan $1:10^4$ voor $0 \text{ kHz} < f < 14 \text{ kHz}$. Resultaten samengevat is bijlage E.

Literatuur bij hoofdstuk.4.

- [1] R. DeFreitas, The lowcost way to send digital data:
Delta-Sigma modulation, Electronic Design 68, Jan 18, 1974
- [2] Robert E. Kline Jr., The Charge-balancing A-D Converter:
An alternative to Dual-Slope Integration, Electronics
May 24, 1973.
- [3] T. Harrison, G. Hellworth & R. Jaeger, Delta-Sigma,
A/D conversion can save \$\$ in slow speed
Applications. EDN, March 20, 1973.
- [4] G. Eisenman, The Glass electrode, Interscience Publ.
John Wiley & Sons. N.Y. 1967
- [5] D.J.G. Ives and G.J. Janz, Reference Electrodes,
Academic Press, N.Y., London, 1961.

5 Afregel voorschriften.

5.0 Om onderlinge afhankelijkheden te kunnen ontwijken dient de afregeling in de juiste volgorde te geschieden. Om een onafhankelijkheid van de glas elektrode te waarborgen is gebruik gemaakt van een simulator. Van deze simulator is een schema bijgevoegd. Alle schema's en tekeningen in hoofdstuk 7.

5.1. Do voor versterker.

5.1.1. Benodigde apparatuur:

1. Elektrode simulator;
2. Differentiaal voltmeter;
3. Instelbare spanning bron;
4. Sinus generator;
5. Oscilloscope.

5.1.2. Volgorde van afregelen:

1. Off set Compensatie;
2. Versterking instellen;
3. controle CMRR;
4. controle ruis;

5.1.2.1. DC off set compensatie.

Het principe schema 1 en de print tekening pht zijn van twee passing. De ingang via de elektrode simulator op nul volt zetten (100k). Met de differentiaal voltmeter over een van de twee versterkers de spanning op $0 \pm 50 \mu V$ afregelen, daarna de verschil spanning aan de uitgangen met de andere compensatie op $0 \pm 50 \mu V$ afregelen, de quard van de voltmeter moet ook mee zweven!

5.1.2.2. De versterking instellen.

Aan de ingangen 100 mV gelijkspanning aanbieden met de simulator en de uitgangspanning afregelen op de ca 1300 mV, de ingangspanning kan op de simulator gemeten worden. Denk aan de quard!

5.1.2.3 Controle CMRR

Via de elektrode simulator het ingangspanning

verschil op nul zetten, hierna de voedingsbron op een gelijk spanningsbron laten zweven tot $\pm 7V$ en met de differentiaal voltmeter de verschil spanning controleren, $|V_{u1} - V_{u2}| < 80\mu V$. (controle op het nul blijven van het ingangs spanning verschil is van belang!) Hierna kan met behulp van een sinus generator en een scope ook de onderdrukking voor wisselspanning gemeten worden.

5.1.2.4. Controle van de ruis.

Met een oscilloscope het uitgangssignaal bekijken ingangssturing op 0V de max. ruis componenten onder ca 100 Hz moeten kleiner dan $200\mu V$ zijn.

5.2 De eindversterker

5.2.1 Benodigde apparatuur:

1. Differentiaal voltmeter;
2. Spanningsbron;
3. Oscilloscope.

5.2.2 De volgorde van afregelen.

1. offset compensatie;
2. common mode reëctie.

5.2.2.1 De offset compensatie:

De schakeling is in schema 2 gegeven, printtekening p12. Voor het afregelen wordt de voorversterker verwijderd en ook de common mode versterker ($\mu A741$). De offset wordt afgeregeld door de ingangsklemmen van de $\mu A725$ korte sluiten tegen nul en de uitgangsspanning af te regelen op $500mV$.

5.2.2.2. De common mode reëctie.

Hiervoor worden de uitgangsklemmen van de eindversterker kort gesloten en op een gelijkspanning van ca 4 volt gezet hierna wordt met R_1 de uitgangsspanning weer op nul geregeld. Ter controle kan nu de common mode spanning gemeten worden waarbij de uitgangsspanning wordt geobserveerd. De rest-spanning dient $0 \pm 0,05mV$ te zijn.

5.3. De ADC en de DAC.

5.3.1. Benodigde apparatuur:

1. oscilloscope, stijgtijd $< 15 \text{ nS}$, vertraagde tijdbasis;
2. puls generator voor het klok signaal, ca 10 kHz ;
3. frequentie teller met externe klok ingang;
4. spanningbron;
5. Differentiaal voltmeter.

5.3.2 Afregel volgorde:

1. Nulpunten;
2. Volle schaal ADC;
3. Controle lineairiteit ADC;
4. volle schaal DAC;
5. lineairiteit DAC;

5.3.2.1. Nulpunten.

Schema's 4 en 5 zijn principe schema's printtekening pH4.2 de printen. De nulpunten van de ADC en de DAC worden bepaald door de offset spanning van de integratoren en de spanningsvolgers. Afregeling geschiedt door eerst de spanningsvolgers IC's los te nemen (MOS - kijk uit!) en de integrator uitgangspanningen op nul drift in te stellen, de spanning is niet belangrijk maar moet stabiel blijven (scope). Daarna de spanning volger IC's terug plaatsen en opnieuw de drift op nul afregelen.

5.3.2.2. De volle schaal van de ADC.

De volle schaal uitslag wordt bepaald (ingesteld) door een ingangspanning van $4,0000 \text{ V}$ aan te bieden en met het integrator signaal (de zaagtand) en de klok een Lissajous figuur op de scope stil te zetten (vierhessen). De digitale uitlezing geschiedt door de uitgangspulsen te tellen met de klok als tijdbasis van de frequentie teller (General Radio).

5.3.2.3. De lineairiteit controle

De lineairiteit kan d.m.v. een goede voltmeter en Lissajous figuren op de scope gecontroleerd worden digitale

uitlezing is daarbij hulp middel om de juiste waarde te bepalen.

5.3.2.4 De volle schaal van de DAC.

Om de DAC af te regelen is het eenvoudig doorlussen van de ADC en de DAC de aangewezen weg. Bij een gegeven ingangsspanning wordt de DAC uitgangsspanning gelijk gemaakt. d.m.v. een differentiaal voltmeter.

5.3.2.5 Controle van de lineairiteit van de DAC.

Voor de lineairiteitscontrole wordt de zelfde instelling als voor 5.3.2.4 gebruikt. Bij stilstaande Lissajous figuren van de ADC integrator, kan de DAC uitgangsspanning worden gemeten.

5.4. Digitale schakelingen.

5.4.1. Benodigde apparatuur:

1. oscilloscope;
2. impuls generatoren;
3. frequentie teller;
4. testgenerator.

5.4.2. Volgorde:

1. uitgaande signalen;
2. inkomende signalen;
3. controle op frequentie omzetting.

5.4.2.1.2 Controle van de signalen

1. Het uitgaande signaal mocht de CNY23 volledig uitsturen aan de transistor zijde.
2. De inkomende signalen dienen de Schmitt trigger "Nand" poorten open te sturen.

5.4.2.3. Controle op de frequentie omzetting

Op de data input de vermenigvuldigings waarde invoeren en de uitgangsfrequentie meten.

6 pH-Meting met een glas elektrode

6.1. Het meten van de pH van een vloeistof.

6.1.1. Definitie van de pH.

De pH of zuurgraad van een waterige vloeistof is oorspronkelijk door Sørensen [1] gedefinieerd als.

$$pH = -\log c_H, \quad (6.1)$$

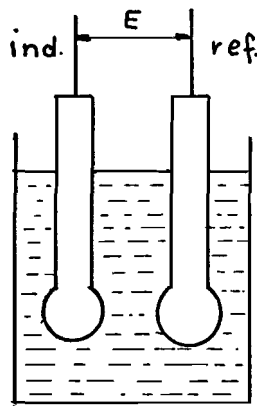
waarbij c_H de waterstofionen-concentratie is. Bij latere onderzoeken bleek dat niet de ionenconcentratie langs elektrochemische weg gemeten werd, maar wel de z.g. aktiviteit; zodat volgens de huidige definitie [2]

$$pH = -\log a_{H^+} \quad (6.2)$$

waarin a_{H^+} de aktiviteit van de H^+ -ionen is. In zuiver water, dat exact neutraal is, is de concentratie van de H^+ -ionen en de OH^- -ionen gelijk; in zuren overtreffen de H^+ -ionen in basen de OH^- -ionen. In zuiver water is de concentratie van H^+ -ionen ongeveer 10^{-7} g/l zodat de pH van zuiver water 7 is; zuren hebben een $pH < 7$ en basen een $pH > 7$.

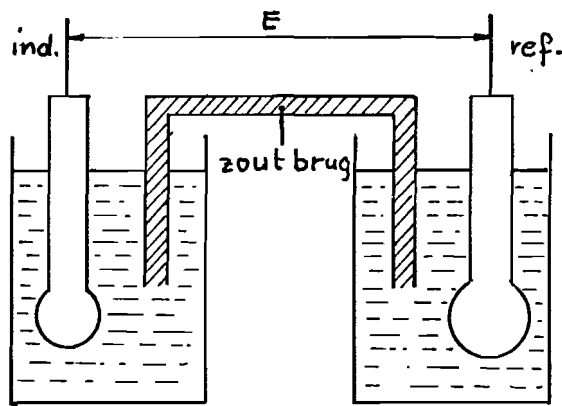
6.1.2 De elektrochemische bepaling van de zuurgraad.

Een elektrochemisch element bestaat uit een meet- of indicatie-elektrode en een referentie elektrode die beide in contact zijn met de te onderzoeken vloeistof. Van dit systeem wordt de EMK gemeten. Om zo goed mogelijk onder thermodynamisch reversibele omstandigheden te meten dient dit met een open circuit of met een zeer geringe stroom ($I < 10^{-9}$ A) te geschieden [3]. Een te grote stroom kan de elektroden polariseren en daardoor de EMK veranderen. Er bestaan elementen met en zonder „liquid junction“ (vloeibaar contact) zie fig. 6.1 en fig. 6.2.



Elektrochemisch element.

fig. 6.1



Elektrochemisch element met zout brug.

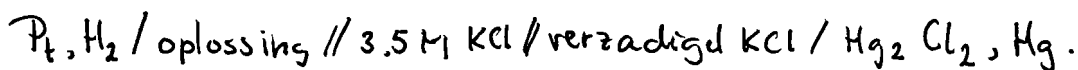
fig. 6.2.

6.1.3. Elementen met een vloeibaar contact.

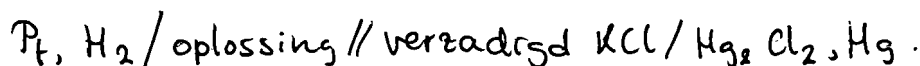
Elementen met een vloeibaar contact hebben de volgende opstelling:

indicator-elektrode/oplossing // brug oplossing // referentie-elektrode

De enkele lijn (/) geeft een elektrode - vloeistof contact aan, de dubbele (//) een vloeibaar contact tussen twee verschillende vloeistoffen. Een representatieve cel is:



Een ook gebruikelijke opstelling heeft de zelfde oplossing in de referentie elektrode en in het vloeibaar contact:



De EMK van dit element bevat de volgende componenten.

$$E = (E_{\text{ref}} + E_j) - E_{\text{ind}} \quad (6.3)$$

E_{ref} is de referentie-elektrode potentiaal,

E_{ind} de indicator-elektrode potentiaal en

E_j het potentiaalverschil dat optreedt over een vloeibaar contact

tussen twee vloeistoffen. Met de Nernst-vergelijking kan de EMK van de indicator-elektrode in termen van de ionen-activiteit (hier H^+) beschreven worden:

$$E_{ind} = E_{ind}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{H^+}. \quad (6.4)$$

Hierin zijn R de gas-, F de Faraday-constante, T de absolute temperatuur, en E_{ind}° is de potentiaal bij $a_{H^+} = 1$ of $\ln a_{H^+} = 0$. Vergelijking (4) kan ook geschreven worden als

$$E_{ind} = E_{ind}^{\circ} + 2.3026 \frac{RT}{F} \log a_{H^+} \quad (6.5)$$

Opgemerkt kan nog worden dat $(2.3026 \frac{R}{F})T = 0,19840T$ zodat een pH-eenheid bij $25^{\circ}C$ 58,16 mV en bij $38^{\circ}C$ 61,74 mV is.

6.1.4. De fysische grenzen van de metingen.

6.1.4.1. Reproduceerbaarheid. Deze wordt bepaald door de kwaliteit van het elektrode systeem en in zekere biologische systemen, zoals bloed, door de grenzen in de bemonsterings techniek.

6.1.4.2. Discriminatie. Een term toepasbaar op het meetinstrument, waarmee de gevoeligheid wordt gedefinieerd. Beter is echter deze term toe te passen op het geheel van het standaard-systeem met betrekking tot de standaard oplossingen en de mogelijkheid van een elektrode op deze basis veranderingen te indiceren. Reproduceerbare veranderingen in de aflezing zijn daarom nog niet significant als niet nog op andere wijze aangetoond wordt dat ze op een pH verandering berusten.

6.1.4.3. De nauwkeurigheid. Een goede reproduceerbaarheid en een goede discriminatie impliceren nog niet een grote nauwkeurigheid, omdat ze gebaseerd zijn op individuele ionen activiteit en op de waarde van de extra thermodynamische veranderingen die gemaakt zijn bij,

de interpretatie van de Nernst-vergelijking. Een voorbeeld om aan te geven hoe groot het verschil kan zijn tussen nauwkeurigheid en discriminatie is het volgende. Het is bij bloed-pH metingen waarschijnlijk juist om te zeggen dat een discriminatie tussen de monsters binnen ± 0.004 pH eenheden mogelijk is, maar dat de nauwkeurigheid in termen van pH akhtiniteit niet beter is dan ± 0.02 pH eenheden [3].

6.2. Factoren die te maken hebben met de EMK van het element

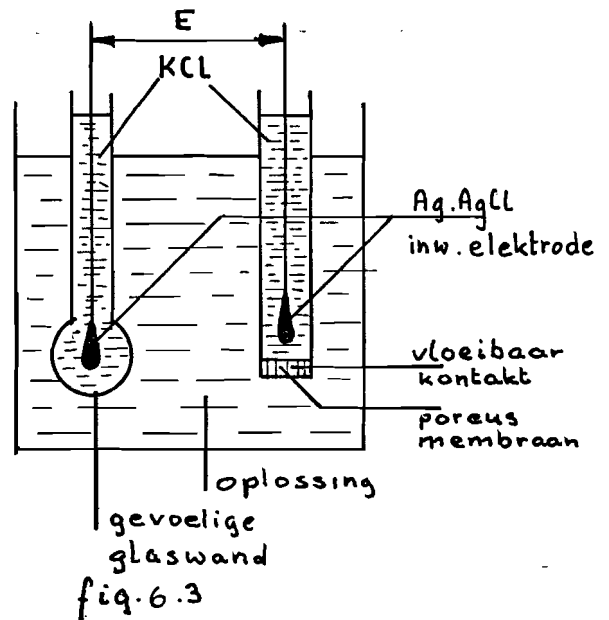
Fig. 3 geeft een opstelling. Het is duidelijk dat hierin verschillende elementen zitten die meedoen aan het bepalen van de ^{totale} EMK van het element. Dit zijn de inwendige referentie elektroden, de binnen-glaswand, de buiten-glaswand, een asymmetrie die in het glas optreedt (kan optreden)

zelfs als gelijke vloeistoffen binnen en buiten het glas staan, behoudt de asymmetrie potentiaal, het vloeibare contact.

6.2.1. De inwendige referentie elektrode.

Gewoonlijk is dit een zilver-zilverchloride contact in een oplossing met konstante chloride concentratie of een kwik-kwikchloride contact in zo'n oplossing. De potentiaal wordt weer gevonden met de Nernst vergelijking:

$$E_i = E_i^{\circ} - (2,3026 RT/F) \log(a_{Cl}) \quad (6.6)$$



Hierin is E_i° de standaard potentiaal. De invloed van de temperatuur op de potentiaal wordt gegeven door de richtingscoëfficiënt $2,3026 RT/F$ terwijl ook de potentiaal E_i° temperatuur afhankelijk is. [4].

6.2.2. Het glas oppervlak en de asymmetrie potentiaal.

Beide kanten van het glas reageren in principe identiek op waterstof-ionen volgens de Nernstvergelijking:

$$E_g = E_g^\circ + (2,3026 RT/F) \log a_{H^+} \quad (6.7)$$

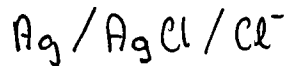
De nulterm geeft in dit geval de nul potentiaal van het glas en moet aan beide zijden identiek zijn en dan wegvallen. De ionen gevoeligheid wordt gebruikt door aan de ene kant een oplossing met bekende concentratie te nemen en aan de andere kant de te onderzoeken stof. De oorzaken van de asymmetrie potentiaal die voortvloeit uit de verschillen in nul potentiaal aan beide zijden van het glas zijn onduidelijk [5,6]. Het is zelfs onduidelijk in hoeverre de potentiaal afhangt van het materiaal dan wel van oppervlakte effecten. Aangehouden kan worden dat hij kan variëren met de pH van de oplossing, die in aanraking is met het glas [7], met verschillen in de oppervlakte toestand of met de leeftijd [8], met de temperatuur [9], met de vorm van het membraan (mogelijk in verband met de krommingen) [10], met de dikte van het glas membraan [11], met veranderingen als gevolg van het uitgloeien van het glas [12] en ook met de tijd (zoals het meest wordt waargenomen) [3]. De karakteristieken van de asymmetrie potentiaal stellen een grens aan de reproduceerbaarheid die haalbaar is met glas elektroden.

6.3. Enige opmerkingen over de werking van de zilver-zilverchloride referentie elektrode.

6.3.1. De zilver-zilverchloride elektrode is een reversibele elektrode van de tweede soort; de eerste soort kent alleen uitwisseling van ionen van de metaalfase, terwijl elektroden

-6.6-

van de tweede soort werken met een slecht oplosbaar zout, dat in evenwicht is met een verzadigde oplossing van dit zout, dat mee doet aan de elektrode reactie [13]. Uit de thermodynamica is bekend dat het product van activiteit en oplosbaarheid konstant is bij een gegeven temperatuur. Door de elektrode



wordt dit

$$K_s = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}, \quad (6.8)$$

Zodat de potentiaal

$$E = E_{\text{Ag}, \text{Ag}^+}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}, \text{Ag}^+}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_s}{a_{\text{Cl}^-}} \quad (6.9)$$

wordt, waaruit volgt

$$E_{\text{Ag}, \text{AgCl}}^{\circ} = E_{\text{Ag}, \text{Ag}^+}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln K_s. \quad (6.10)$$

De juiste waarde van de standaard potentiaal van de zilver-zilverchloride elektrode is bekend, zie tabel 1.

Tabel 1.

De standaard EMK van het element $\text{H}_2 / \text{HCl}(m) / \text{AgCl} / \text{Ag}$ [14, 17]

t °C	E V		t °C	E V
0	0,23655		40	0,21208
5	0,23413		45	0,20835
10	0,23142		50	0,20449
15	0,22857		55	0,20056
20	0,22557		60	0,19649
25	0,22234		70	0,18782
30	0,21904		80	0,1787
35	0,21565		90	0,1695
			95	0,1651

Er zijn verschillende manieren om Ag, AgCl elektroden te maken;

elektrolytisch, thermisch, thermo elektrolytisch en andere. Enige gegevens in Tabel 2 uit [13].

TABLE VI
PREPARATION OF THE ELECTROLYTIC SILVER-SILVER CHLORIDE ELECTRODE

Reference electrode base	(83, 84) Pt gauze	(85, 86) Pt gauze	(87) Pt wire	(5) Pt wire	(72) Pt cone	(73, 76) Pt disk
Silver Deposition:						
(i). Solution $KAg(CN)_2$	—	No excess cyanide	Excess cyanide	No excess cyanide	No excess cyanide	No excess cyanide
(ii). Time (hr)	24	8	120	2-6	2-6	5-6
(iii). Current density ($ma\ cm^{-2}$)	6	2	0.9	8	0.6	0.4
Silver Washing:						
(i). NH_4OH	Not specified	Not specified	Not specified	Specified	Specified	Specified
(ii). Water	1 day	5 days	2 days	16 hr	16 hr	8 hr
Chloride Deposition:						
(i). Solution	Dilute halide	Dilute HCl	0.75 N HCl	0.1 N HCl	0.1 N HCl	0.1 N HCl
(ii). Time (hr)	0.33	1	120	0.5	0.5	0.5
(iii). Current density ($ma\ cm^{-2}$)	5-7	1	0.2	10	1.0	0.4
Silver as $AgCl$:						
Per cent	1.5	5	0.5	25	25	8-10
Color ^a	Plum	White	—	Plum	Plum	Plum
Reproducibility (mv)	± 0.02	± 0.01	± 0.1	± 0.02	± 0.02	± 0.02
Light	No effect	Unstable	—	No effect	No effect	No effect

REFERENCE ELECTRODES

^a Plum: this shade embraces colors from deep pink to purple-brown.

Tabel.2.

6.3.2. Eigenschappen van de $Ag-AgCl$ elektroden.

6.3.2.1. Verouderings effect.

Door diverse onderzoekers is een verandering van de potentiaal met de leeftijd waargenomen, waarbij de oude elektroden steeds iets meer positief waren dan de nieuwe en het effect had steeds de zelfde grote orde binnen 0,05 mV. Deze verouderingseffecten waren afhankelijk van blootstelling aan licht, dachlicht of kunstlicht, en van het elektrolyet. Verouderingsperioden worden genoemd tussen enkele minuten en 20 dagen; afwijkingen worden aangegeven van $\pm 0.05\ mV$

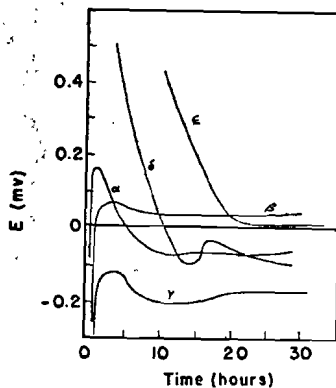


fig.6.4

FIG. 11. Electrodes with increasing ratio of silver-silver chloride ratio. The inter-comparison emf (E) of a set of five electrodes all relative to the same standard (equilibrated) silver-silver chloride electrode. The silver on the electrodes α , β , γ , δ , and ϵ ...

tot $\pm 0,2$ mV [13]. Onderzoek is ook gericht naar de stabiliteit als functie van de zilver-zilverchloride verhouding met gelijke afwijkingen in de potentiaal, fig 6.4.

6.3.2.2. De lichtgevoeligheid.

Onderzoekingen hebben aangetoond dat zilver-zilverchloride elektroden lichtgevoelig kunnen zijn, waarbij de ene groep onderzoekers afhankelijkheden vindt bij verschillende kleuren en de andere juist niet. [13] Duidelijk foto elektrische effecten zijn te vinden als één elektrode in donker gehouden wordt, terwijl de andere wordt belicht.

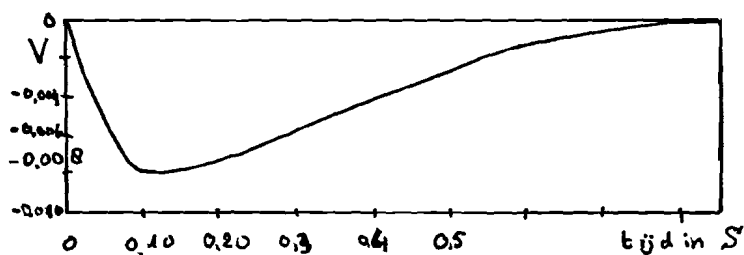


fig. 6.5 ([13] fig 12, blz 219) Het foto elektrisch effect bij zilver-zilverchloride elektroden. De variatie in potentiaal van een $Ag-AgCl$ elektrode, na blootstelling aan verlichting met een kwik boog t.o.v. een gelijke elektrode in het donker. [15, 16].

6.3.2.3. Reproduceerbaarheid en stabiliteit.

Bij een goede en zorgvuldige constructie is het mogelijk elektroden te maken die goed reproduceren met verschil potentialen kleiner dan $\pm 0,02$ mV. In de praktijk zal dit echter vaak anders zijn: gevonden afwijkingen zijn $0,18$ mV bij $25^\circ C$ (Harned & Ehlers - Bates & Bower [13]), $0,01$ mV door Carmoly en $0,07$ mV en $0,04$ mV door Young. Hoewel grote constantheid overeen maand ($\pm 0,005$ mV) gemeten is, is de limiet voor betrouwbare metingen $\pm 0,1$ mV [17].

6.4. De Glas elektrode.

Het mechanisme van de glas elektrode is nog niet duidelijk verklaard [13, 18] waarbij de ionen-wisselings theorie van K. Morowitz [19] de meest aanvaardde is. Vast gesteld is dat er aan het glas oppervlak een uitwisseling van Na^+ en H^+ ionen plaats vindt terwijl in het glas elektrische geleiding door Na^+ ionen optreedt.

6.4.1 Constructie en werking.

De glas elektrode is gewoonlijk opgebouwd uit een glas bolletje met een diameter van 1 à 3 cm en een wanddikte van 0,01 tot 0,001 mm. Zoals reeds in (6.7) aangegeven is het potentiaal verschil

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\text{binnen } a_{H^+}}{\text{buiten } a_{H^+}} \right) = 2,3026 \frac{RT}{F} (\text{binnen pH} - \text{buiten pH}) \quad (6.11)$$

dit geldt in het gebied pH.1 - 9. Bij grotere of kleinere pH waarden kunnen ernstige afwijkingen optreden.

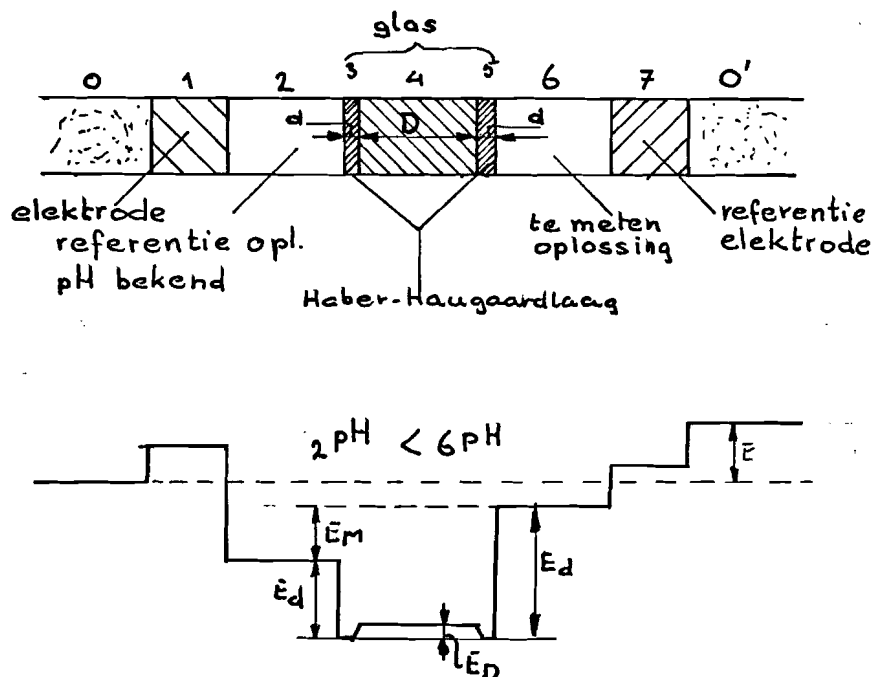


fig 6.6. [18] Het fasen schema van een glaselektrode met optelling en het waarschijnlijk verloop van de potentiaal (teken van de potentiaal sprongen meestal onbekend).

Als mag worden aangenomen dat de beide uitwisselingslagen 3 en 5 in fig.6.6. gelijk zijn dan mag voor het totale potentiaal verschil over het glas membraan aangenomen worden dat het de som van twee Donnan potentialen is [10]. Omdat de lagen 3 en 5 ongeveer gelijk zijn wat betreft de ionen concentraties en andere eigen schappen is het plausibel om aan te nemen dat

$$E_{3,4} = E_{5,4} = -E_{4,5} \text{ of } E_{3,4} + E_{4,5} = 0 \quad (6.12)$$

Waarschijnlijk is echter dat er als gevolg van concentratie verschillen een diffusie potentiaal optreedt, die de z.g. asymmetrie potentiaal vormt. Daar is veel onderzoek naar gedaan [20].

6.4.2. Oorzaken voor de asymmetrie potentiaal.

R.G. Bates [13] geeft enkele mogelijke oorzaken voor de asymmetrie potentiaal aan:

1. verandering van de water-„sorptive” capaciteit en verlies van basen in de film als het glas geproduceerd wordt;
2. dehydratie van de opgezwollen laag, doordroging of onderdampeling in een dehydrerende stof;
3. destructie van de opgezwollen laag, (slijpen of polijsten) chemisch, (etsen met basen of HF);
4. verandering van de uitwisselings capaciteit voor H⁺ ionen (adsorptie van vreemde ionen; smeerfilms; proteïnen en oppervlakte actieve stoffen).

In de meeste gevallen zijn alleen veranderingen in de asymmetrie-potentiaal van belang. De asymmetrie potentiaal varieert normaal langzaam van dag tot dag. Ploetselinge variaties zijn alleen te verwachten als geen rekening wordt gehouden met boven genoemde effecten.

6.4.3 Nauwkeurigheid.

Voor werk met de hoogste nauwkeurigheid kan de methode van Covington & Prue [21] toegepast worden.

Zij gebruikten een glaselektrode van het Jenaer Glaswerk Schott und Gen. met een zilver-zilverchloride elektrode en zonder vloeibaar contact. Het pH-glas had een diameter van 3 cm en een ohmse weerstand van 0.5 M Ω . Zij hebben EMK's met een onnauwkeurigheid van 0.01 mV gemeten. Glaselektroden hebben normaal een weerstand in de grote orde van 10-500 M Ω . Vanaf het begin van metingen met glaselektroden zijn er moeilijkheden geweest met lekstroom (roosterstroom). Hoewel meestal $< 10^{-11}$ A geeft deze ^{gem}VIXR-spanningval die aanzienlijk is. Van minder belang is deze spanning als de temperatuur van de onbekende- en de standaard oplossing gelijk is. Indien slechts veranderingen gemeten worden is de spanningval ook niet van belang.

6.4.4. De temperatuur afhankelijkheid van het glas,

De weerstand van glas varieert per °C ongeveer 9 á 10%, die van elektrolyten 1 á 2% en die van metalen een paar tiende procent (in de andere richting). Volgens [18] is

$$\frac{d \log R_{gl}}{dt} = \frac{-Q}{2.3026 RT^2} \quad (6.13)$$

Hierin is Q de activerings energie: de gemiddelde waarde van de barriere die een ion in het glas moet nemen om van de ene stabiele plaats naar een andere te komen.

$$d \log R_{gl} = \frac{-Q}{2.3026 RT^2} dT \quad (6.14)$$

$$R_{gl} = K \cdot e^{-\frac{2Q}{2.3026} \cdot \frac{1}{RT}} \quad (6.15)$$

6.5 Conclusie

Het literatuur onderzoek leert, dat ondanks veel werk ernog steeds een aantal onbegrepen zaken in de glas-elektrode een rol spelen: een asymmetrie potentiaal van ± 10 mV [13] en het oppervlakte gedrag [13.18]. Verder zijn er dan de zilver-zilverchloride elektroden met hun onnauwkeurigheden $\pm 0,1$ mV [13.22]. De temperatuur die verder in alle overgangen een rol speelt en nog een extra effect heeft in de glas wand indien er stroom loopt.

Al met al is de vereiste nauwkeurigheid van 0.03 pH eenheden in een niet zeer streng gecontroleerde omgeving onhaalbaar. Of het zelfs mogelijk is om deze nauwkeurigheid te halen is twijfel achtig [23].

-6.12.-

Enige opmerkingen i.a.v. pH-meting.

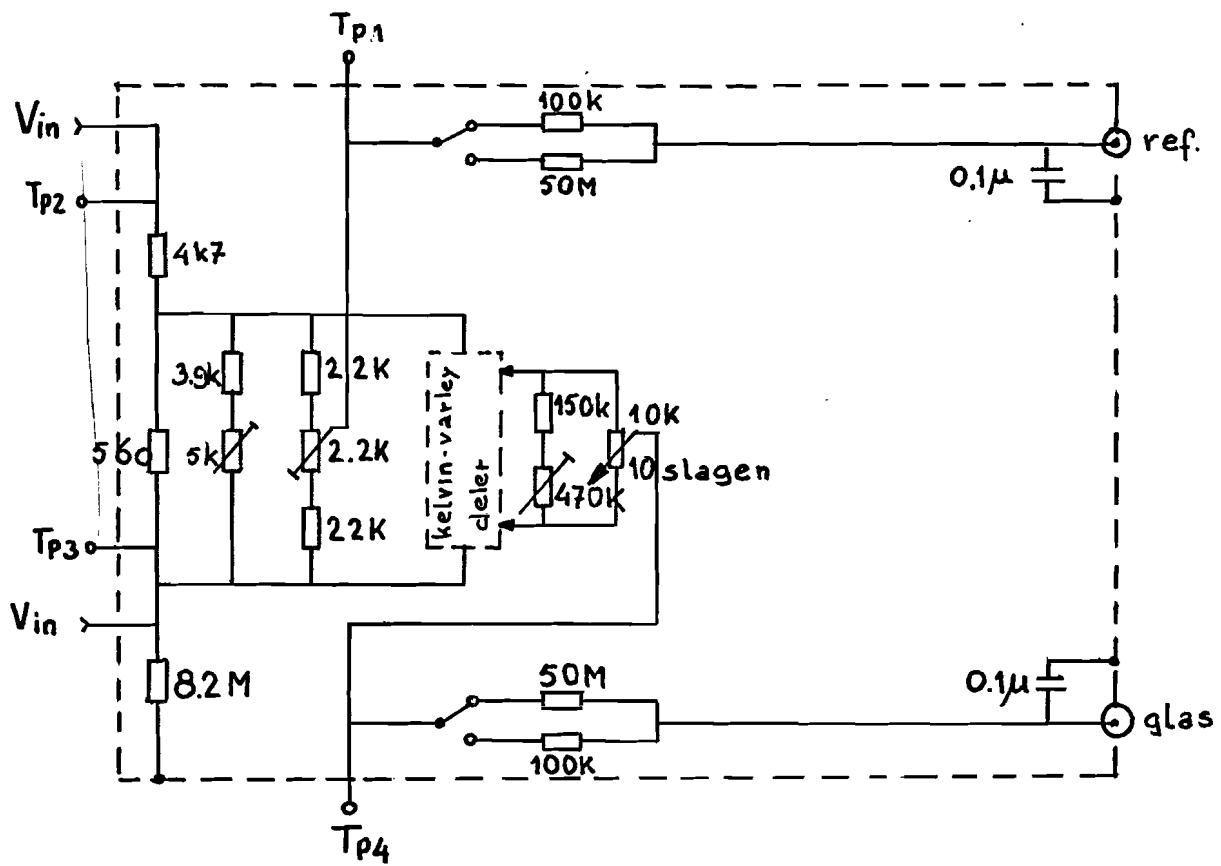
1. Karl Camman, Das Arbeiten mit ionenselectiven Elektroden, (eine Einführung), Springer, Berlin, Heidelberg, N.Y. 1973 geeft aan dat 0.001 pH eenheid meetbaar is, zegt daarentegen niets omtrent de tijdsduur die er mee verbonden is, geeft analyse van de grenslaag.
2. G. Eisenman. The glass electrode, Interscience Publ. hierin Electrochemistry of cation-sensitive glass electrodes:
From these observations it can be seen that, for practical purpose, the potential of the present glass electrodes after 500 S (8 min!) may be taken as being "steady state" whose value is very close to that which would be observed regardless of how much longer one waited.... Generally, in the type of experiment illustrated in fig. 4 *) it has been found possible to reproduce points better than ± 10 mV. In experiments designed for higher precision using particular stable electrode compositions, the limits of precision are considerably better (section II-4-c van dit zelfde boek)

Ⓟ nov. 1976

*) elektrode in stof, dan afpoelen met gedestilleerd gedeïoniseerd water, daarna elektrode in nieuwe stof

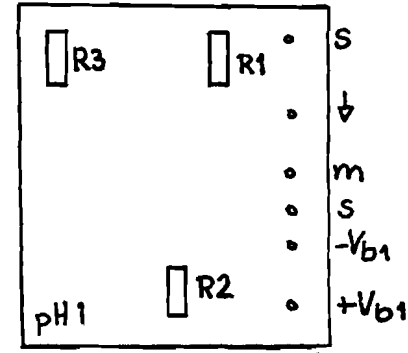
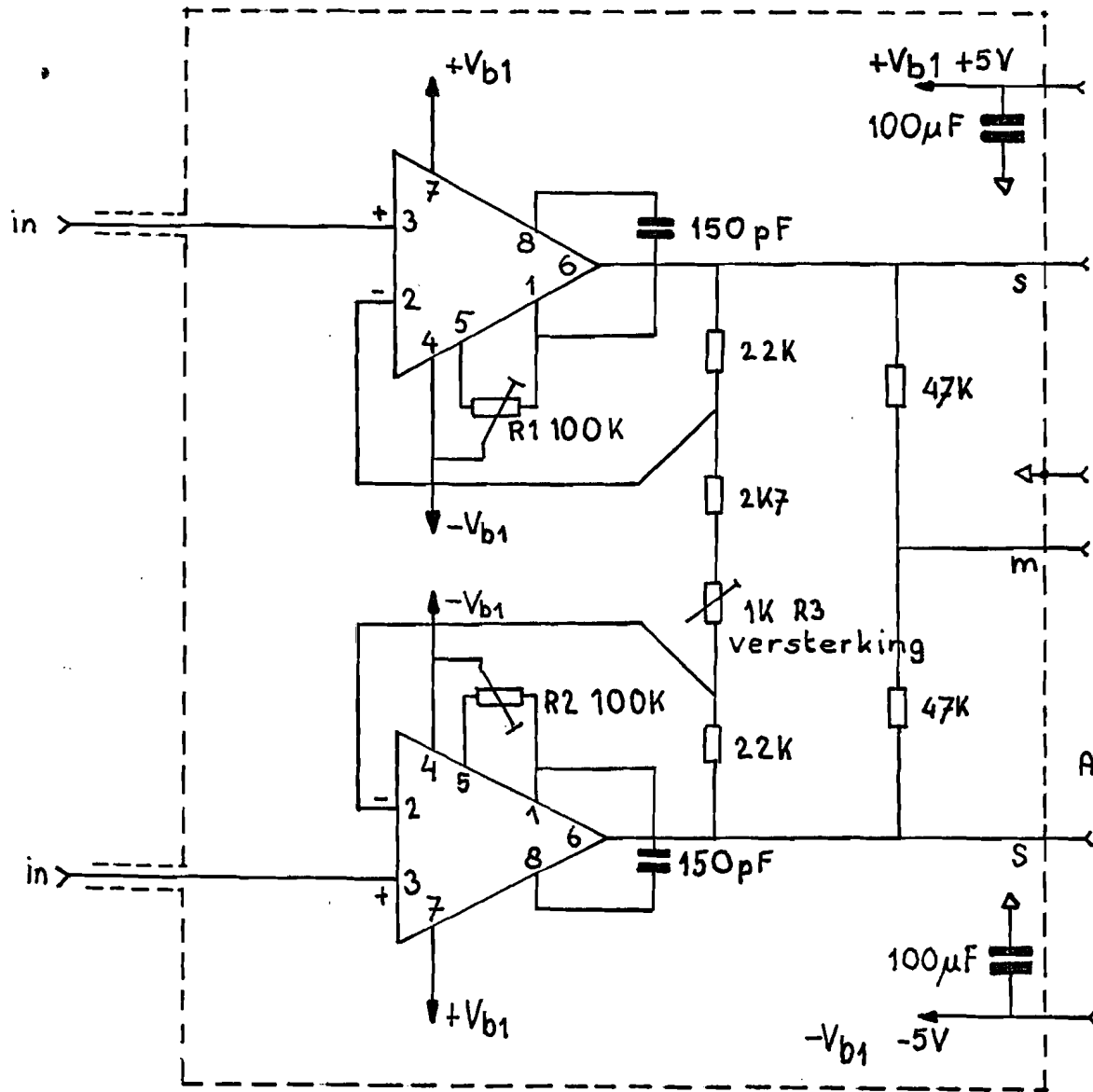
Literatuur bij hoofdstuk 6.

- [1] S.P.L. Sørensen, Biochem. Z. 21, 131, 201 (1909).
- [2] A. Wilson, pH-Meters, Kogan Page, London, 1970.
- [3] G. Mattock & D.M. Band, in Glass electrodes for hydrogen and other cations, ed. G. Eisenman. Marcel Dekker INC. N.Y. 1967, hfdst. 2.
- [4] G. Mattock, pH Measurement and Titration, Heywood, London, 1964.
- [5] M. Dole, The Glass electrode, Wiley. N.Y. 1941.
- [6] R.H. Doremus, Diffusion Potentials in Glass, in Glass-electrodes for Hydrogen and other Cations. ed. G. Eisenman. Marcel Dekker INC. N.Y. 1967.
- [7] H. Kahler & F. De Ede, J. Am. Chem. Soc. 53, 2998 (1931).
- [8] W. Brauwer, Z. Elektrochemie, 47, 638 (1941).
- [9] H. Irving & R.J.P. Williams. J. Chem. Soc., 1950, 2890; zie ook [4].
- [10] H. Yoshimura. Bull. Chem. Soc. Japan., 12, 443 (1937).
- [11] J.J. Diamond & D.D. Hubbard, J. Res. Natl. Bur. Std. 47, 443 (1951).
- [12] L. Kratz. Glas techn Ber. 20.15 (1942).
- [13] G.J. Janz, in D.J.G. Ives and G.J. Janz, Reference Electrodes, Academic Press, N.Y., London, 1961.
- [14] J.O. Inard, in Glass Electrodes for Hydrogen and other Cation Measurements, ed. G. Eisenman. M. Dekker INC. N.Y. 1967.
- [15] S.E. Sheppard, W. Vanselow & V.C. Hall, J. Phys. Chem. 33, 1403 (1929).
- [16] W. Vanselow & S.E. Sheppard, J. Phys. Chem. 33, 331 (1929).
- [17] C.K. Rule & V.K. La Mer, J. Am. Chem. Soc. 58, 2339 (1926).
- [18] Klaus J. Vetter, Elektrochemische Kinetik, Springer, Berlin 1961.
- [19] K. Morowitz, Z. Physik 15, 365 (1923); Nature 127, (1931).
- [20] zie [18] blz 67, Klaus J. Vetter, Elektrochemische Kinetik
- [21] A.K. Corington & J.E. Prue, J. Chem. Soc. 3656, 3701 (1955), 1567 (1957).
- [22] G. Eisenman ed. Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations. M. Dekker Inc. NY 1967.
- [23] Informatie via Philips Nat Lab.



Elektrode simulator.

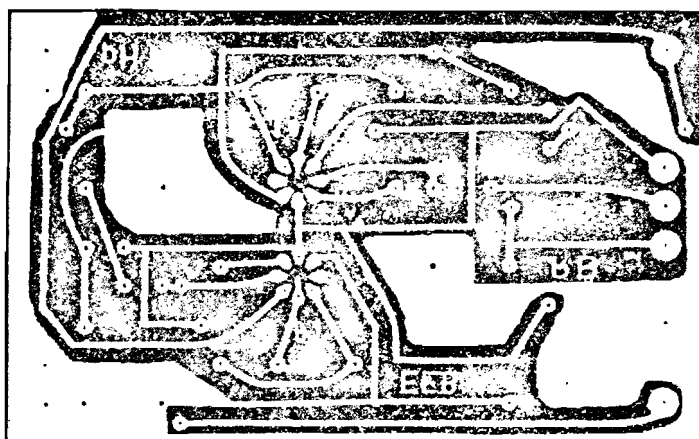
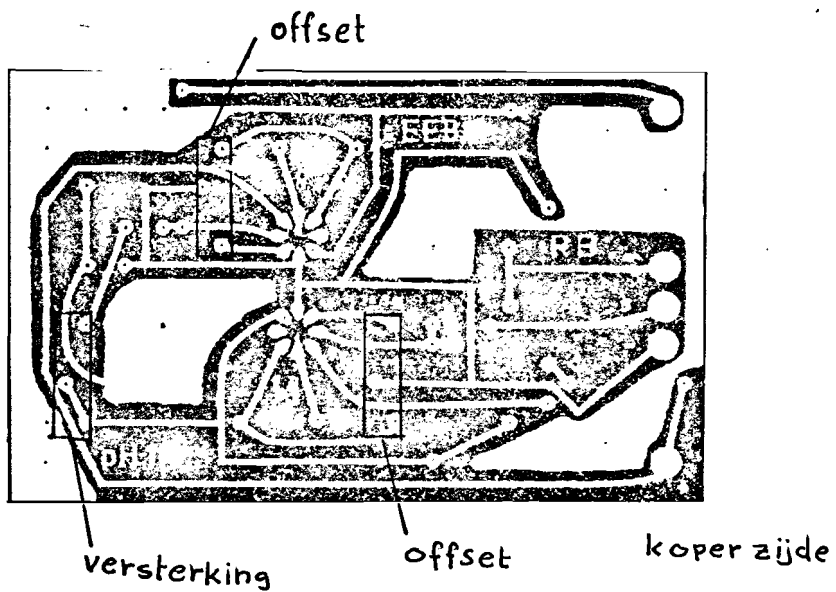
-7.2-



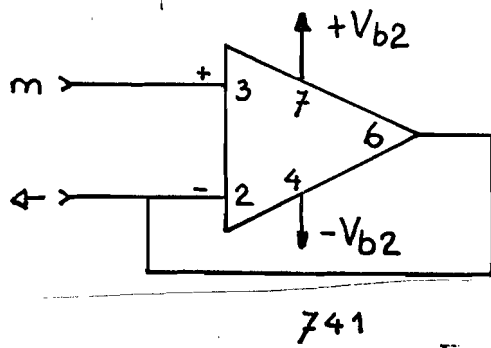
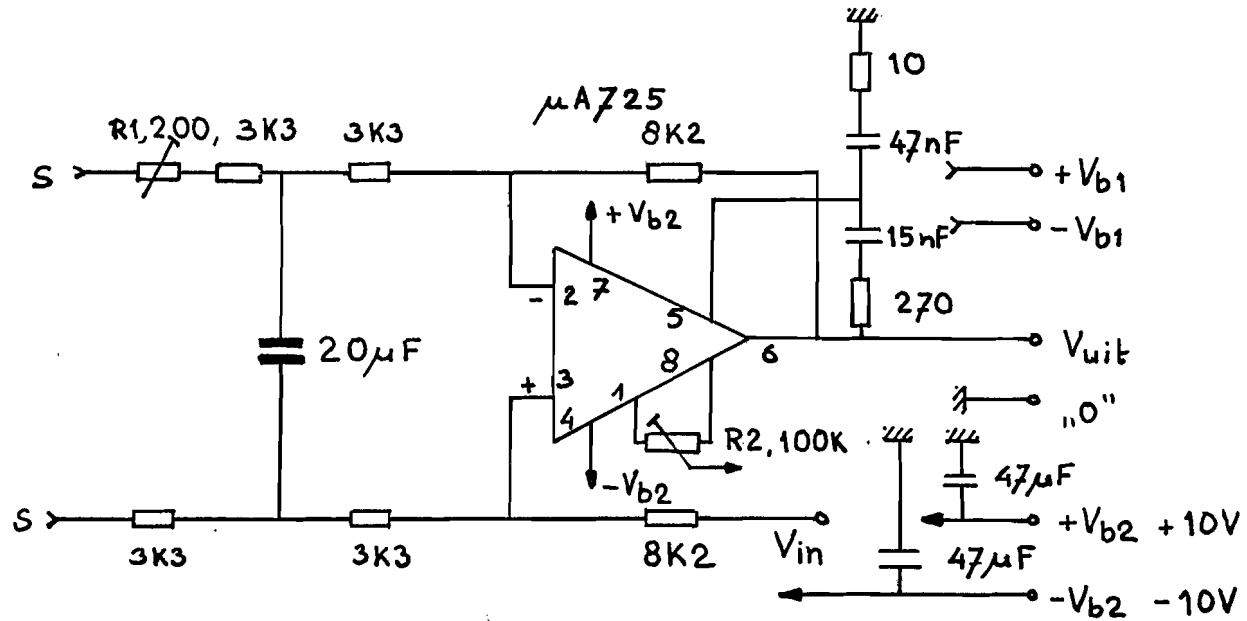
Afscherming met print pH2 en pH3

Print layout

pH1 Voorversterker



onderdelen zijde

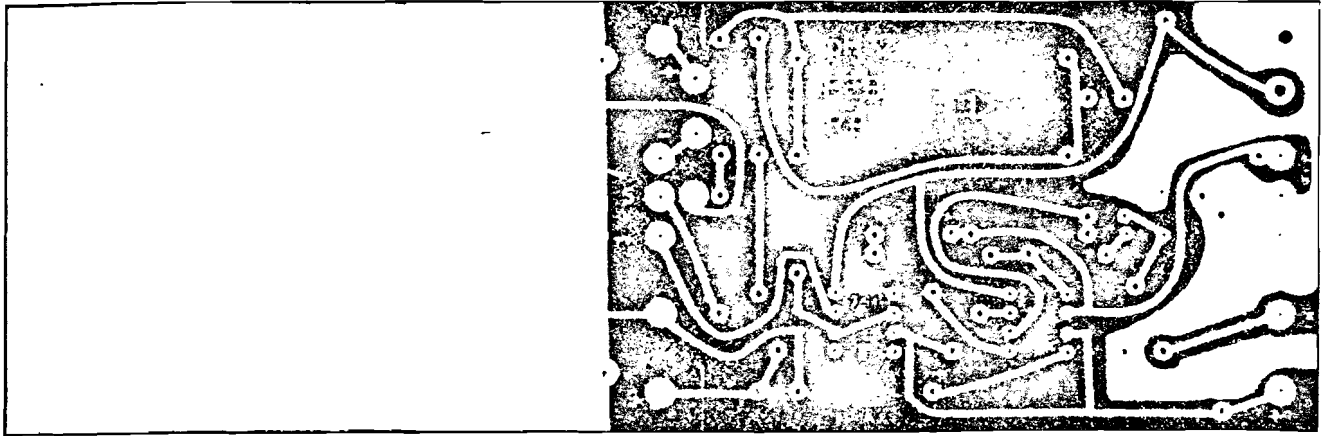


R1	R2
□	□
pH2	

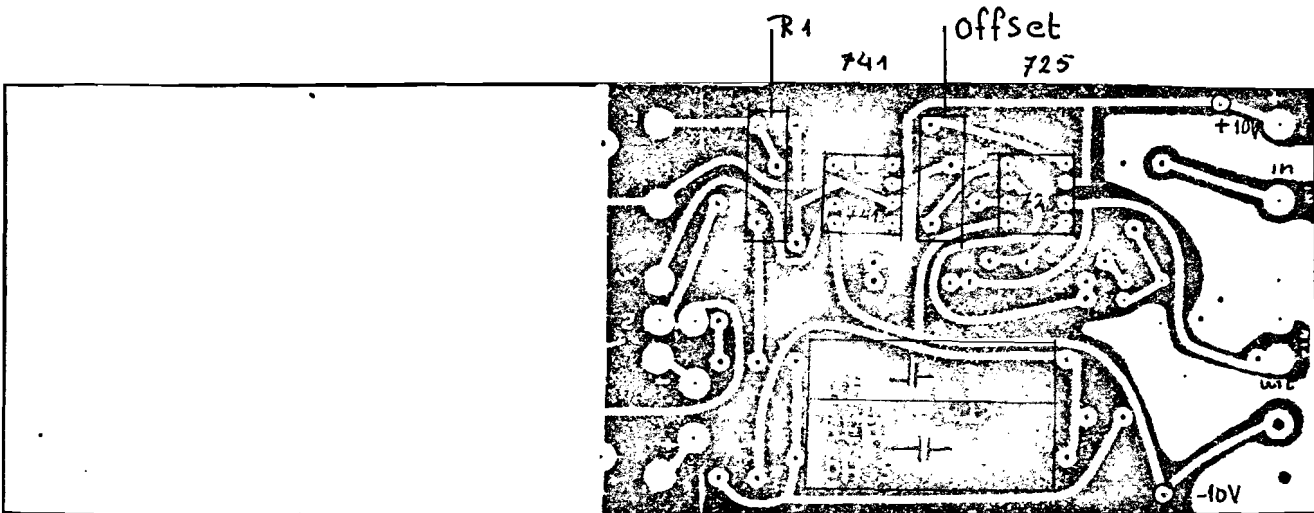
eind versterker

Print layout

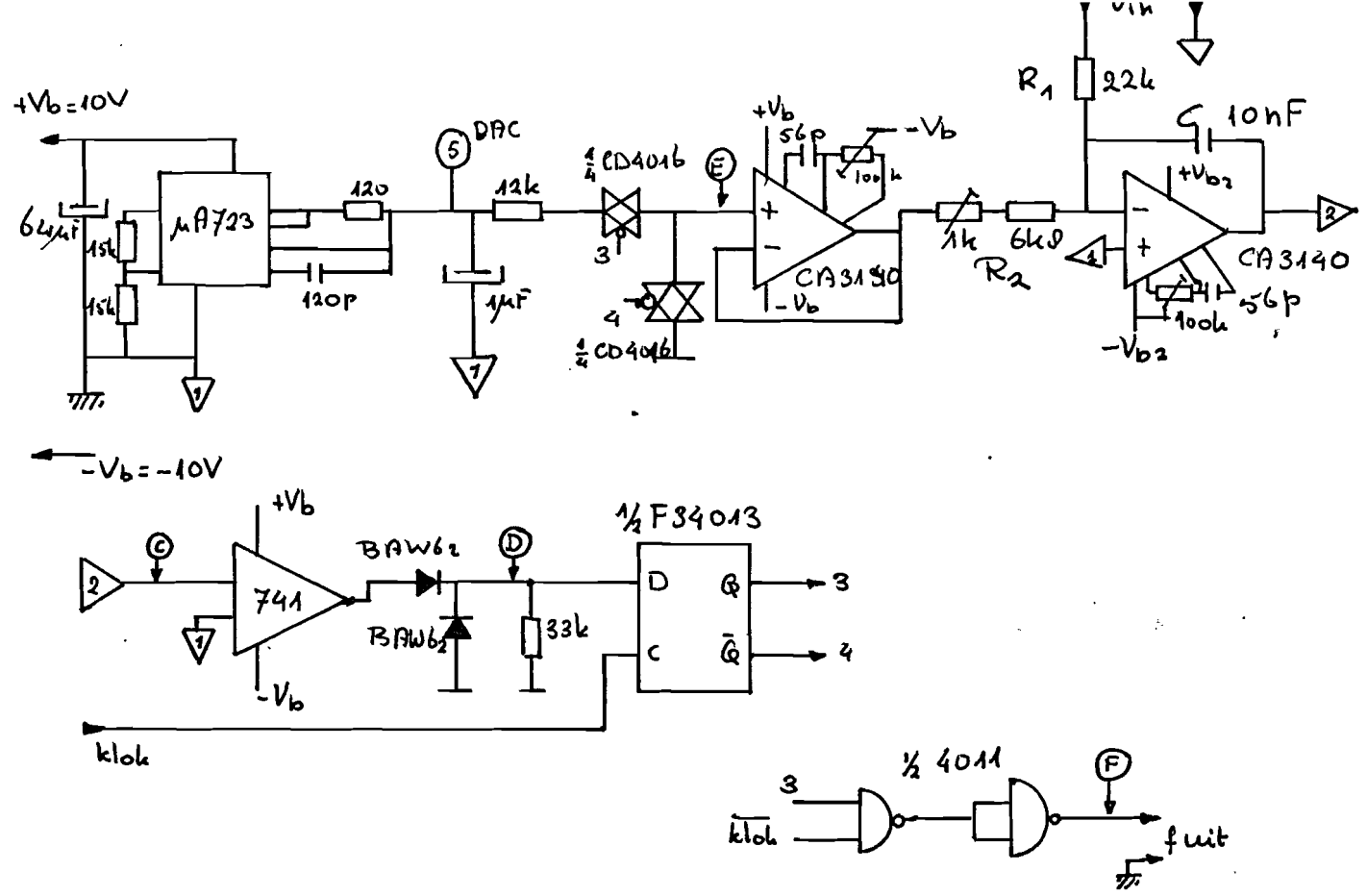
pH2 eind versterker



koper zijde



Onderdelen zijde



SCHEMA 4

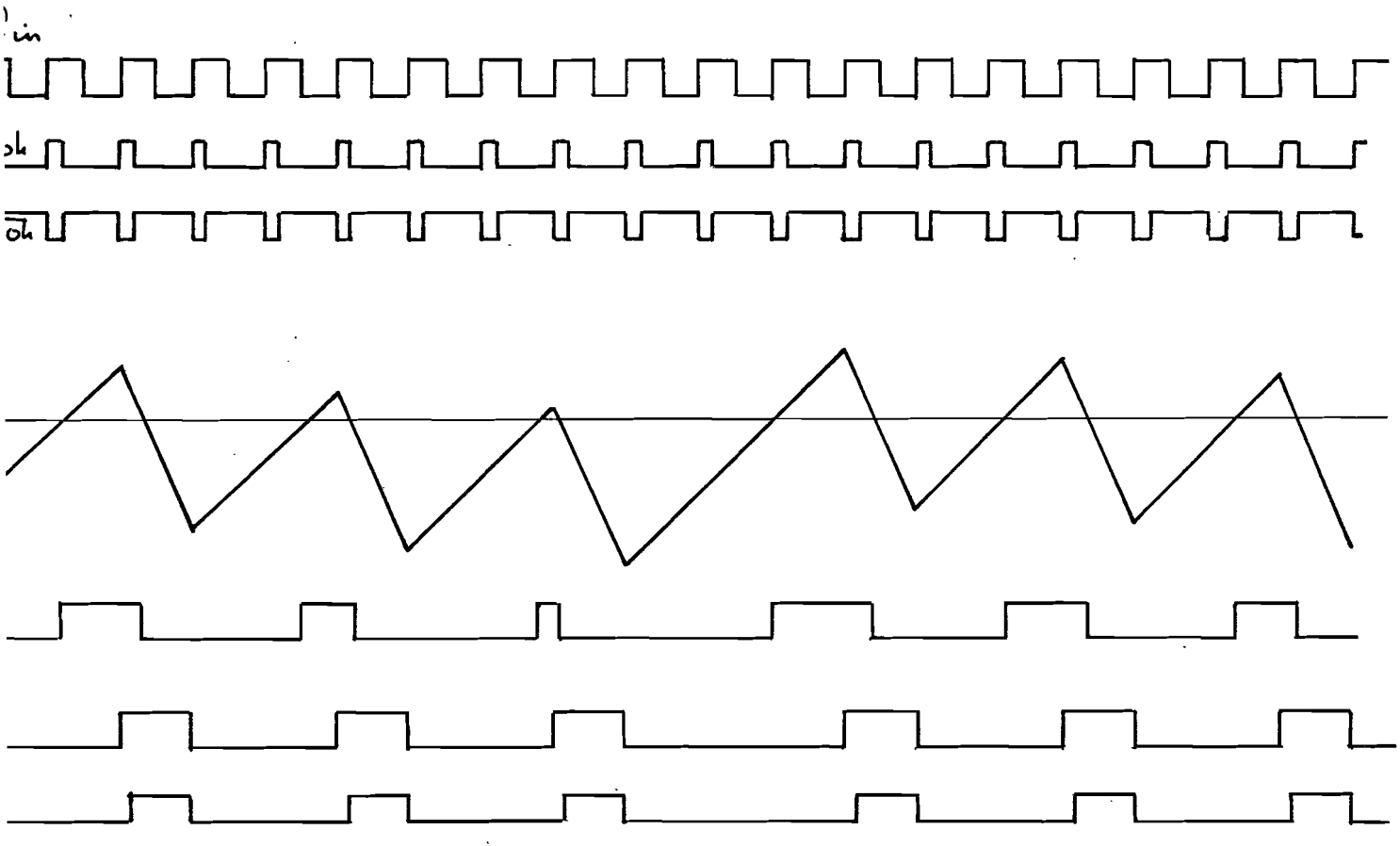
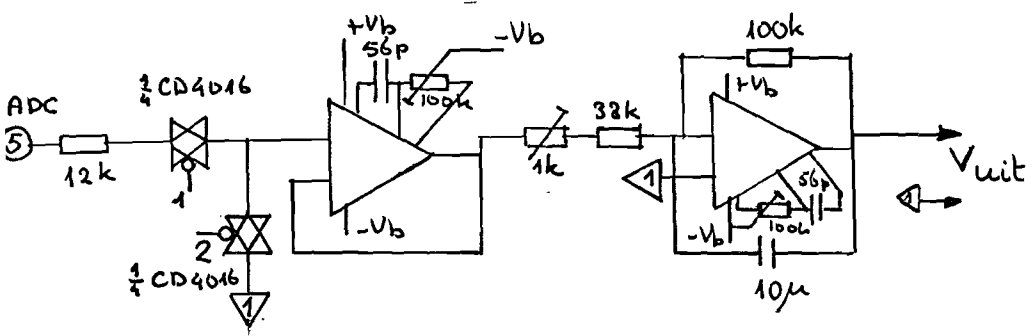
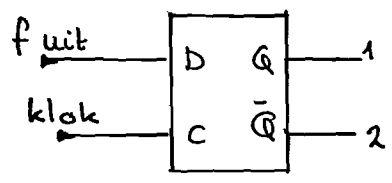


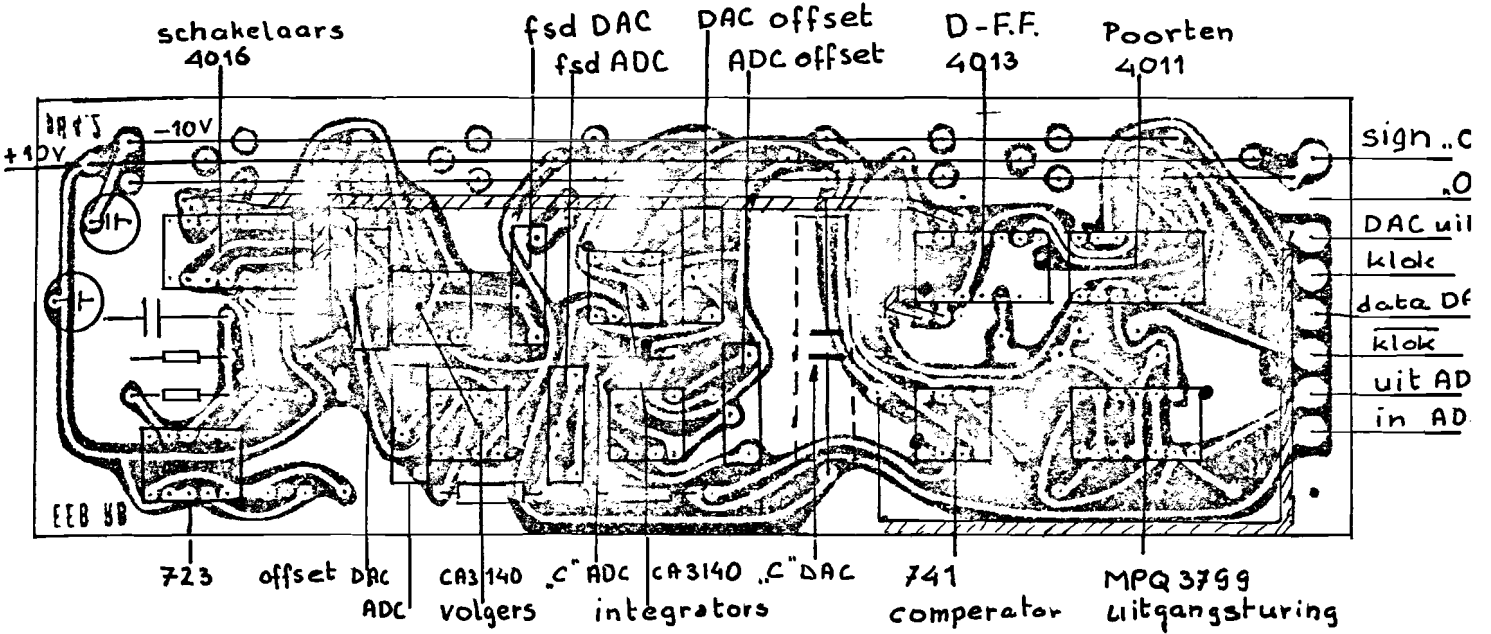
fig 4.5 spanningvormen inde ADE.



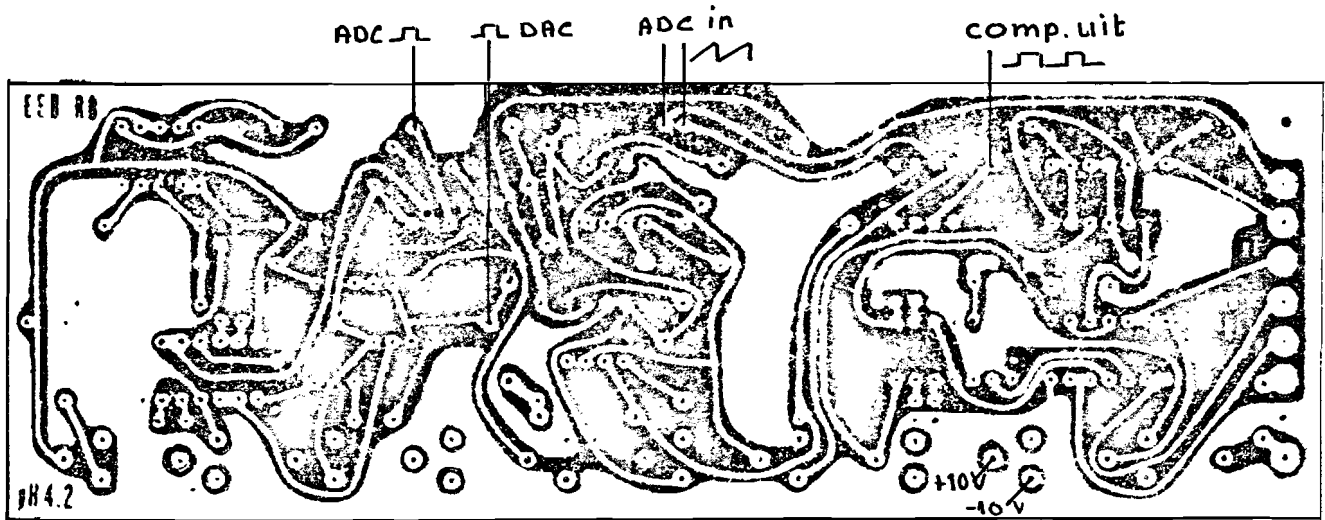
$\frac{1}{4}$ CD4016



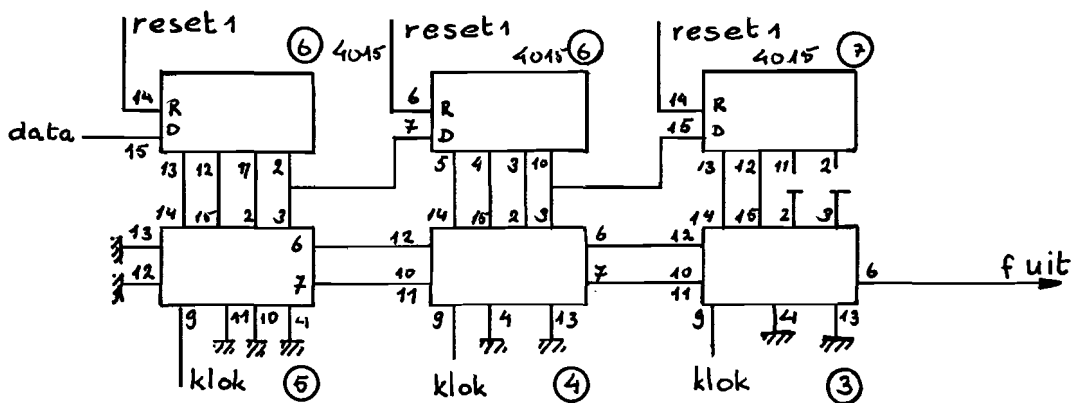
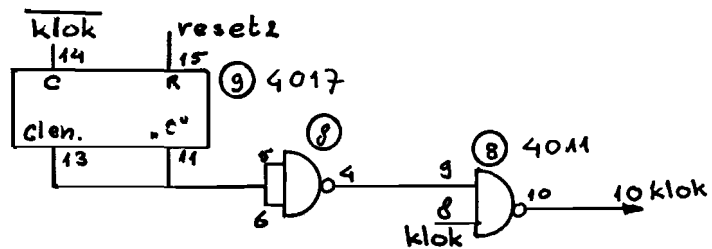
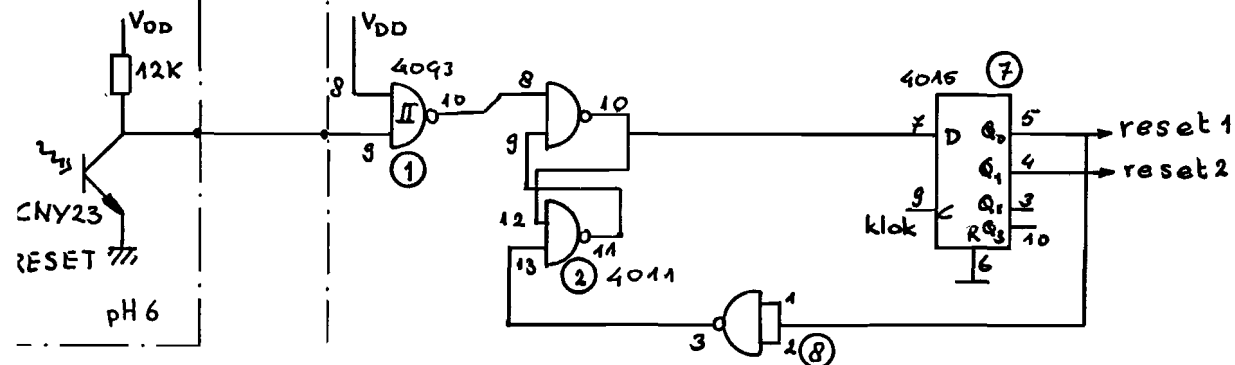
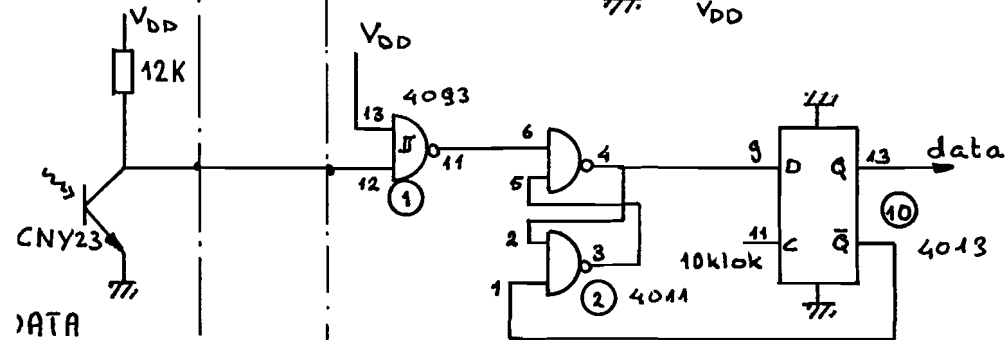
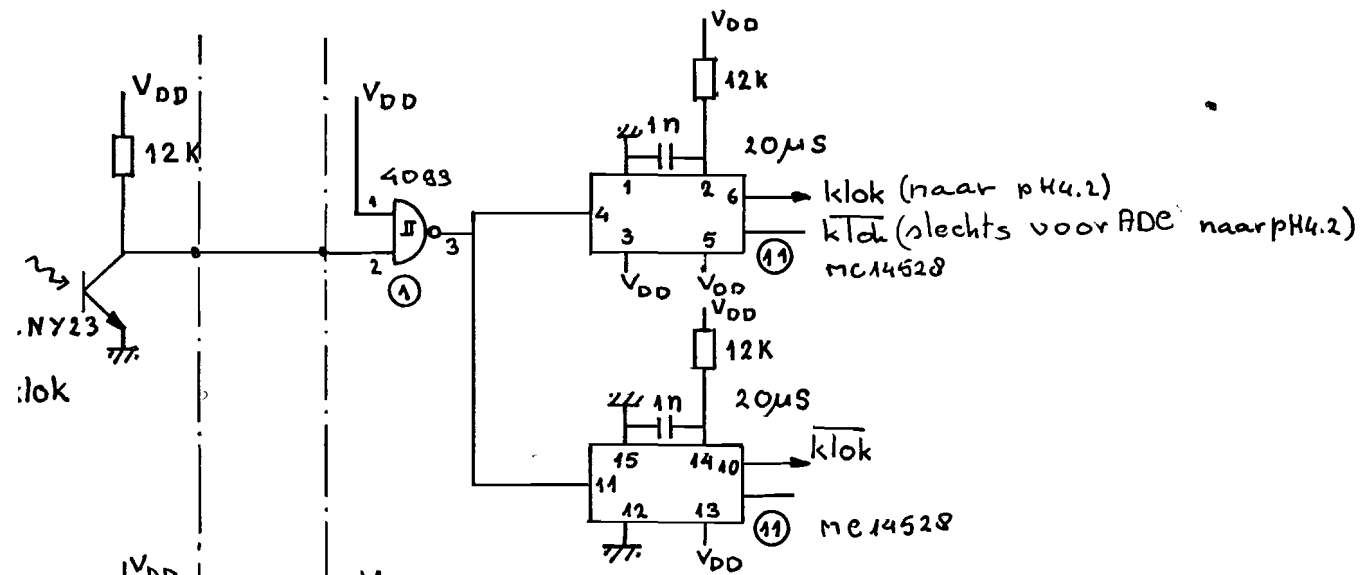
SCHEMA 5 DAC.



onderdelen zijde



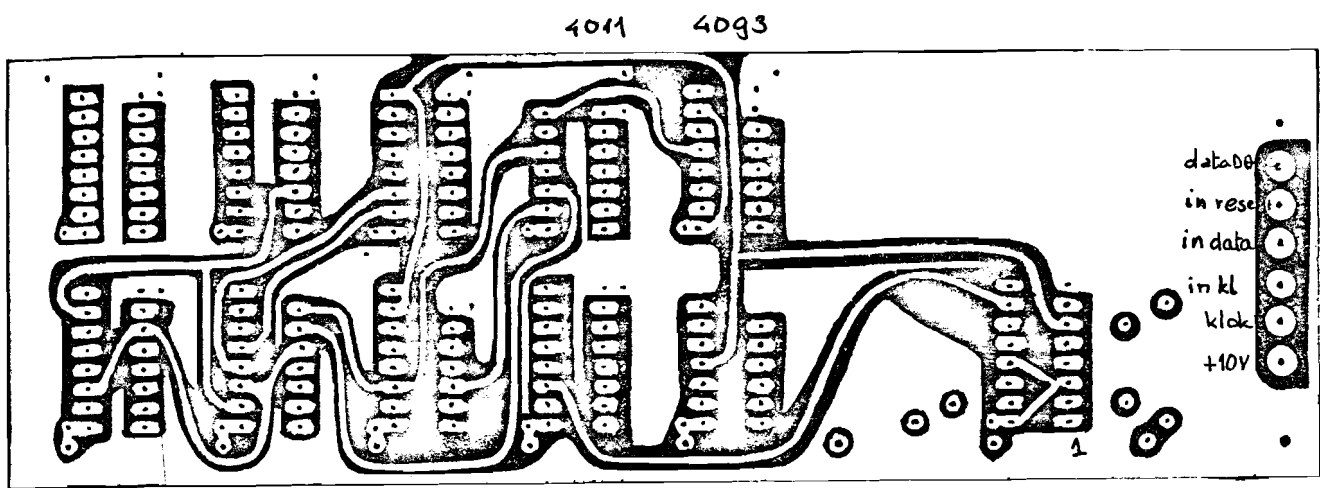
koper zijde



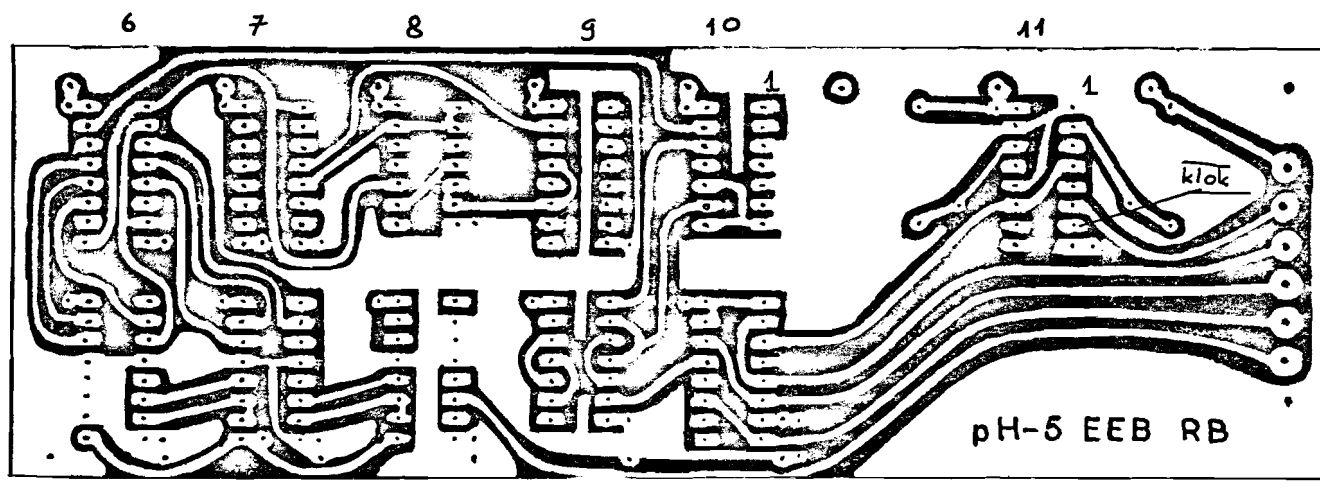
Digitaal.
SCHEMA 3

Print layout

pH5 Digitaal



Onderdelen zijde

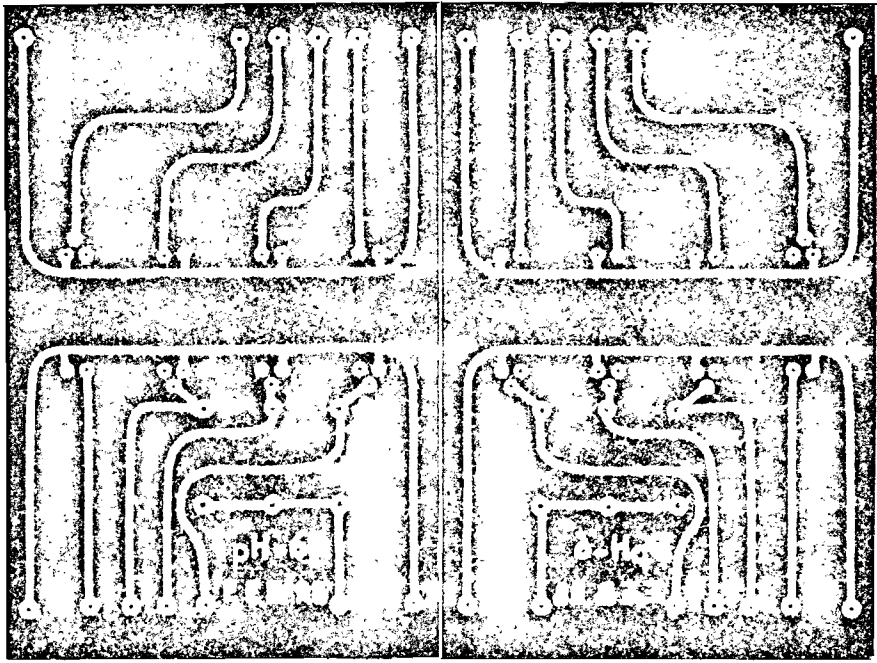


5 4 3 2 1

Print layout

pH6 opto koppeling

IN



koper

onderdelen

UIT

De versterking en onderdrukking van in fase signalen inde voor versterker.

In fig A₁ wordt het prinsipschema gegeven voor het algemene geval. Door toepassen van de Kirchhoff spanningwetten kan met deze figuur het vergelijkingstelsel (A.1) gevonden worden.

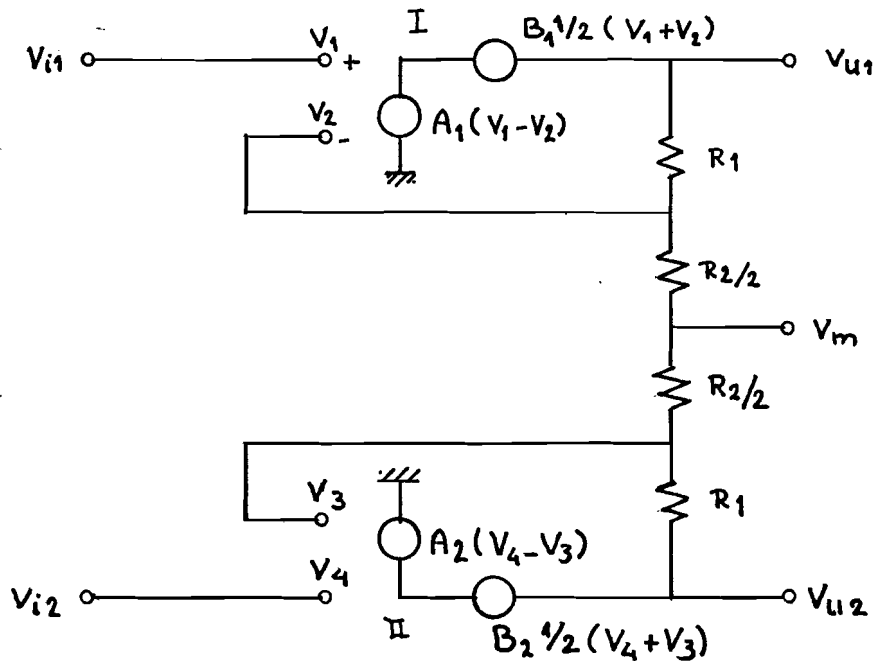


fig. A₁. Voorversterker

$$\begin{aligned}
 A_1 \cdot (V_1 - V_2) + \frac{1}{2} \cdot B_1 \cdot (V_1 + V_2) &= V_{u1} \\
 A_2 \cdot (V_4 - V_3) + \frac{1}{2} \cdot B_2 \cdot (V_4 + V_3) &= V_{u2} \\
 \frac{R_1 + R_2}{2R_1 + R_2} \cdot V_{u1} + \frac{R_1}{2R_1 + R_2} \cdot V_{u2} &= V_e \quad (A.1) \\
 \frac{R_1}{2R_1 + R_2} \cdot V_{u1} + \frac{R_1 + R_2}{2R_1 + R_2} \cdot V_{u2} &= V_3
 \end{aligned}$$

Herrangschikking naar bekende en onbekende levert dan de matrices (A.2)

$$\begin{bmatrix}
 A_1 + \frac{1}{2} B_1 & 0 \\
 0 & A_2 + \frac{1}{2} B_2 \\
 0 & 0 \\
 0 & 0
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 V_1 \\
 V_4
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 A_1 - \frac{1}{2} B_1 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & A_2 - \frac{1}{2} B_2 & 0 & 1 \\
 1 & 0 & -\frac{R_1 + R_2}{2R_1 + R_2} & -\frac{R_1}{2R_1 + R_2} \\
 0 & 1 & -\frac{R_1}{2R_1 + R_2} & -\frac{R_1 + R_2}{2R_1 + R_2}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 V_2 \\
 V_3 \\
 V_{u1} \\
 V_{u2}
 \end{bmatrix} \quad (A.2)$$

Stellen we nu voor de eenvoud:

$$\mathcal{R}_1 = \frac{R_1 + R_2}{2R_1 + R_2}, \quad (A.3)$$

$$\mathcal{R}_2 = \frac{R_1}{2R_1 + R_2}. \quad (A.4)$$

Dan kan hieruit met enig cijfer werk (b.v. Gauss eliminatie) de versterking worden bepaald voor in-fase en tegenfase signalen [1].
Doen we hierbij de veronderstellingen

$$A_i \gg B_i \text{ en } A_i \gg 1$$

dan kan (A.2) met (A.3) en (A.4) geschreven worden als

$$\begin{bmatrix} A_1 & 0 \\ 0 & A_2 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_1 \\ V_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A_2 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -\mathcal{R}_1 & -\mathcal{R}_2 \\ 0 & 1 & -\mathcal{R}_2 & -\mathcal{R}_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_2 \\ V_3 \\ V_{u1} \\ V_{u2} \end{bmatrix} \quad (A.5)$$

De eerste conclusie is dan

$$V_1 = V_2 \text{ en } V_4 = V_3$$

Waaruit (3.1) volgt

$$\frac{V_{u1} - V_{u2}}{V_1 - V_4} = \frac{2R_1 + R_2}{R_2} \quad (A.6)$$

Deze afleiding geldt zolang het referentie punt voor de versterkers ende in- en uitgangspanningen hetzelfde is.

Om de compensatie van een commonmode signaal te bepalen is het verstandig de ingangs variabelen iets anders te kiezen en wel als lineaire combinatie van een gemeenschappelijke component en van een verschil component.

$$\begin{aligned} V_{i1} &= V_{c0} + \frac{1}{2} V_d & V_1 &= V_{c0} + \frac{1}{2} V_d \\ V_{i2} &= V_{c0} - \frac{1}{2} V_d & V_2 &= V_{c0} - \frac{1}{2} V_d \end{aligned} \quad (A.7)$$

Voor de ingangen van de versterkers I en II

$$V_2 = V_{c0} + \frac{1}{2} V_d - V_{in1} \quad (A.8)$$

$$V_3 = V_{c0} - \frac{1}{2} V_d - V_{in2}$$

V_{in1} en V_{in2} zijn de spanningen tussen de klemmen resp. 1,2 en 3,4.

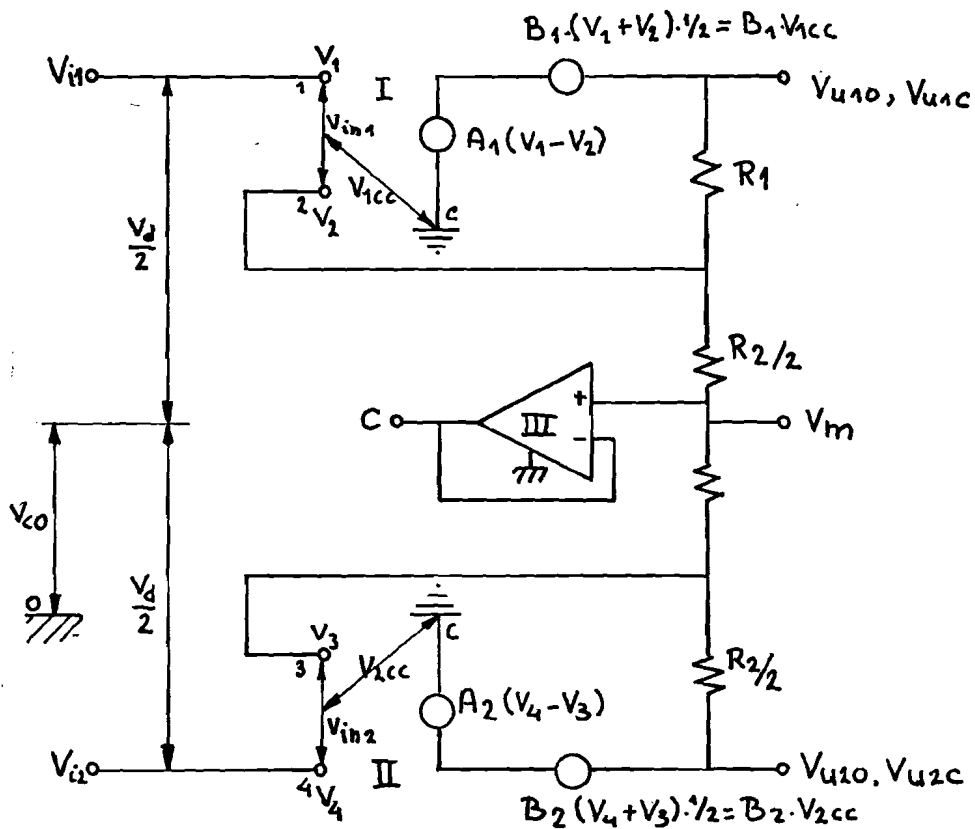


fig. A2. Voorversterker met onderdrukking

We kunnen de ingangspanningen van de versterker^I beschrijven als lineaire combinatie van $(V_2 + V_3)$ en $(V_2 - V_3)$

$$\left. \begin{aligned} V_1 &= \frac{1}{2} (V_1 + V_2) + \frac{1}{2} (V_1 - V_2) \\ V_2 &= \frac{1}{2} (V_1 + V_2) - \frac{1}{2} (V_1 - V_2) \end{aligned} \right\} \text{of} \left\{ \begin{aligned} V_1 &= V_{cc} + \frac{1}{2} V_{in1} \\ V_2 &= V_{cc} - \frac{1}{2} V_{in1} \end{aligned} \right. \quad (A.9)$$

V_{cc} is de in fase spanning van versterker I t.o.v. referentie punt C (algemeen gebruikelijk het midden van de voeding).

Als in (A.9) vinden we voor versterker II

$$\left. \begin{aligned} V_3 &= \frac{1}{2} (V_3 + V_4) - \frac{1}{2} (V_4 - V_3) \\ V_4 &= \frac{1}{2} (V_3 + V_4) + \frac{1}{2} (V_4 - V_3) \end{aligned} \right\} \text{of} \left\{ \begin{aligned} V_3 &= V_{cc} - \frac{1}{2} V_{in2} \\ V_4 &= V_{cc} + \frac{1}{2} V_{in2} \end{aligned} \right. \quad (A.10)$$

Kiezen we nu voor de eenvoud $V_d = 0$ dan geldt telker in eerste benadering:

$$\left. \begin{aligned} V_1 &= V_2 = V_{c0} \\ V_3 &= V_4 = V_{c0} \end{aligned} \right\} \quad (A.11)$$

Wordt nu met behulp van de versterker III de spanning $V_c = V_m = V_{c0}$ toegevoerd aan de referentie klem dan volgt uit (A.8, A.9, A.10 en A.11)

$$V_{1cc} = 0 \quad \text{en}$$

$$V_{2cc} = 0,$$

(A.12)

waardoor aan de uitgangen geen extra common-mode bijdrage ontstaat.

Meetresultaten.

B.1. Gevoeligheids metingen:

Om te weten of de pH-meter kan werken zijn met de voorversterker en de differentiaal vult-meter gevoeligheids metingen gedaan aan de hand van de formule van Nernst is bij de gegeven temperatuur de gevoeligheid ingesteld op 1V/pH eenh. De metingen zijn op de grafieken B2 en B3 uitgezet. De lijnen zijn resultaat met een kleinste kwadraten methode met Newton-Raphson iteratie ¹⁾.

B.2. Sprong karakteristieken.

Na de gevoeligheids metingen ontstonden bedenkingen tegen de aanwijzing speciaal tegen de stabiliteit. Een literatuur onderzoek leerde dat de resultaten niet vreemd waren en dat betere metingen op onze manier zeker niet te verwachten zijn, zie hfd stuk 6. De resultaten zijn te vinden op B4 t/m B9. Berekeningen aan de tijd constanten zijn gedaan met de methode van de gedeelde differenties. ¹⁾.

¹⁾ FR Hildebrand Introduction to numerical analysis. McGraw-Hill, N.Y. 1956

$V_{u, \text{in V}}$

100

05

00

5.5

60

65

70

pH

$$V_u = 9605 \text{ pH} - 5889 \text{ mV}$$

twee berekeningen
met verschillende
naauwkeurigheid

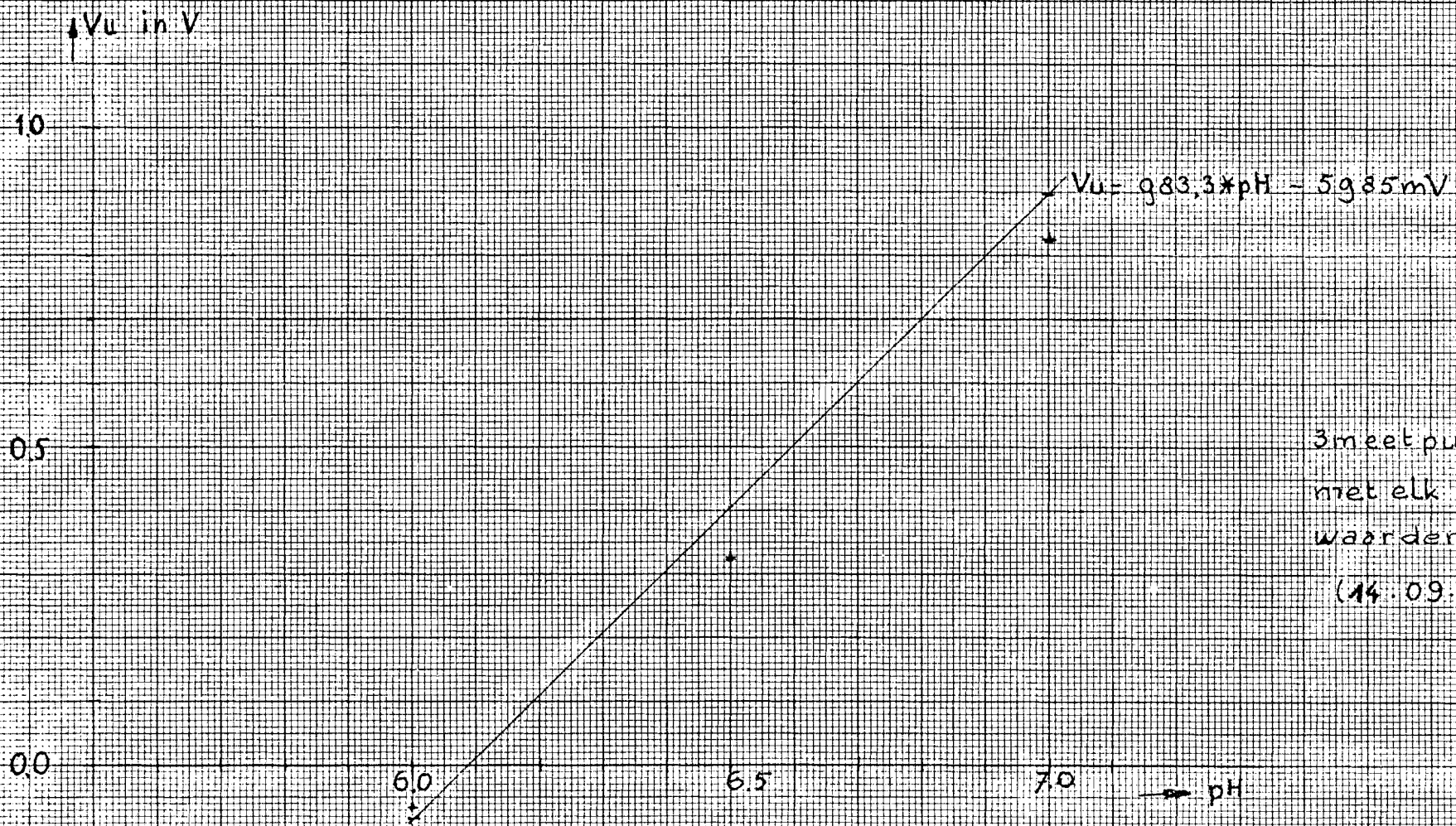
3 meetpunten
met elk meet-
waarde

$$(14.0936 - 3)$$

Uitgangsspanning van
pH meter

$$14.0936$$

2



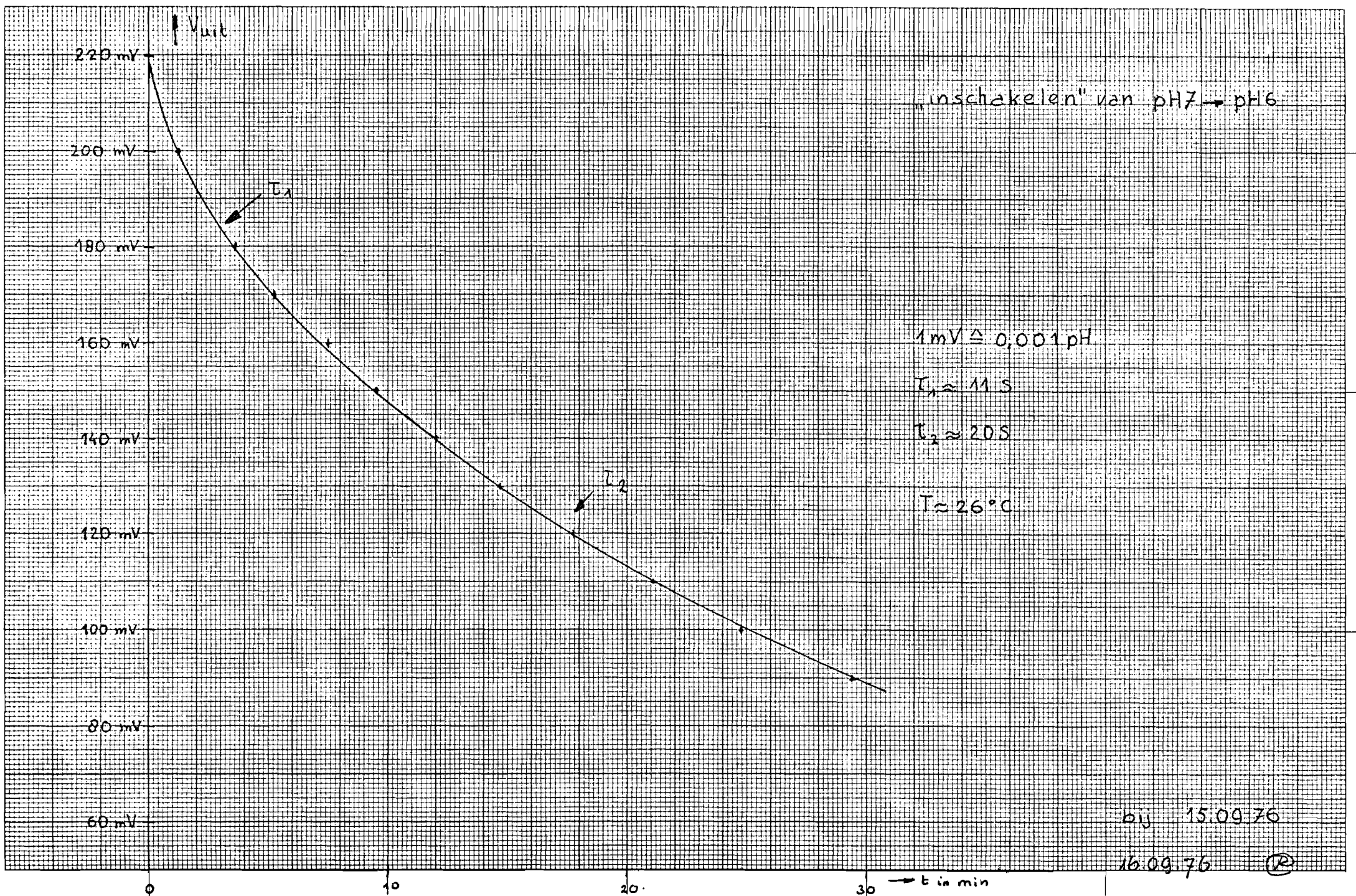
3 meetpunten
met elk twee meet
waarden

(14.09.76-3)

Uitgangsspanning
van pH-meter

16.09.76

(R)



$V_{u, \text{in V}}$

100

05

00

5.5

60

65

70

pH

$$V_u = 9605 \text{ pH} - 5889 \text{ mV}$$

twee berekeningen
met verschillende
naauwkeurigheid

3 meetpunten
met elk meet-
waarde

$$(14.0936 - 3)$$

Uitgangsspanning van
pH meter

$$14.0936$$

2

ΔV_u

pH 6 \rightarrow pH 6.5

-290 mV \rightarrow +80 mV

1 mV \approx 0.001 pH

50 mV

40

30

20

10

0

80 mV uitgangsspanning

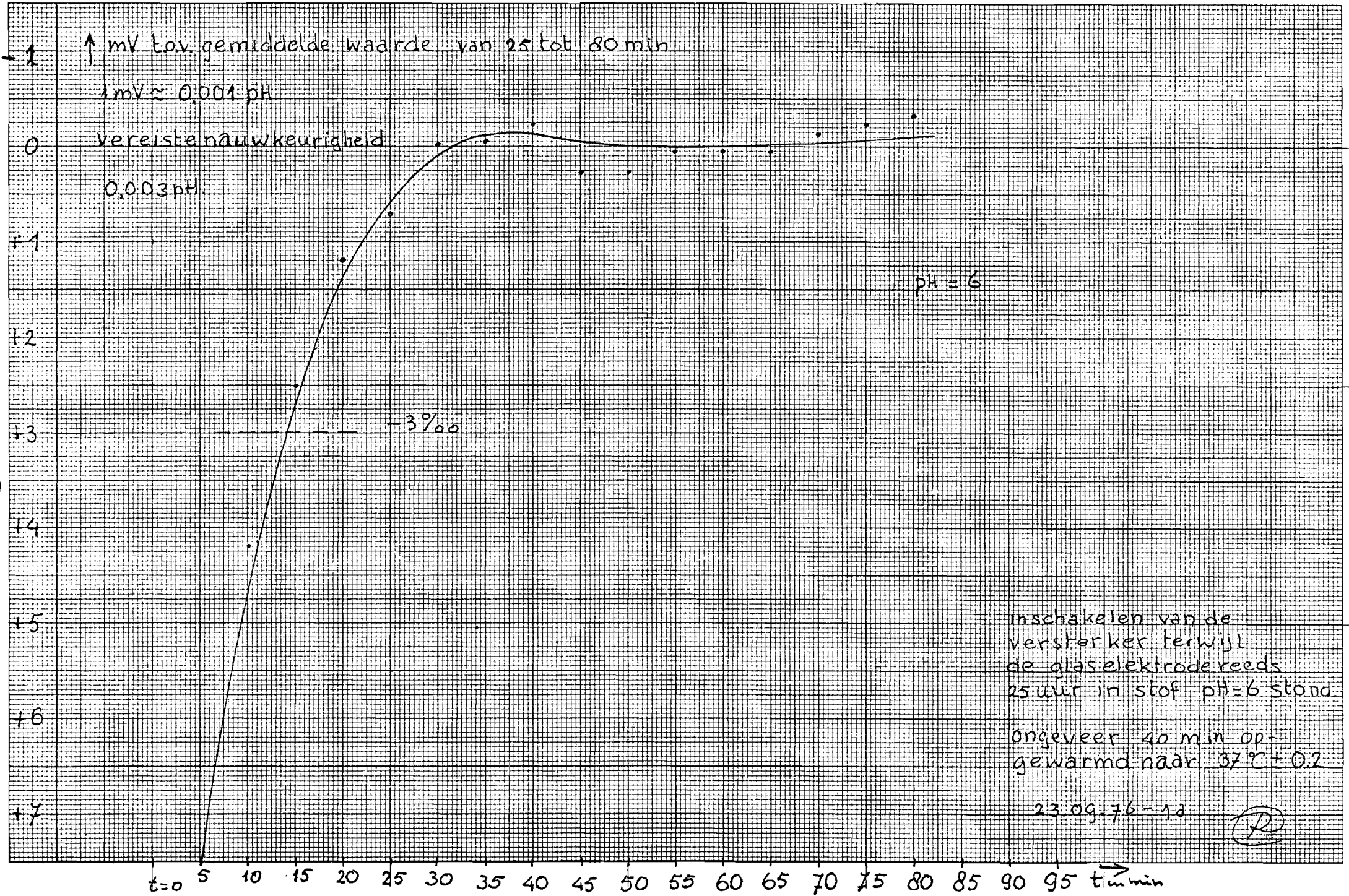
$\tau = 16 \text{ min.}$

Ein min.

bij 08.09.76

20.09.76 (2)

3



inschakelen van de
 versterker terwijl
 de glaselektrode reeds
 25 uur in stof pH=6 stond
 ongeveer 40 min op-
 gewarmd naar 37°C ± 0.2

23.09.76-1a



ΔV_u

pH 6 → pH 6.5

-290 mV → +80 mV

1 mV \approx 0.001 pH

50 mV

40

30

20

10

0

80 mV uitgangsspanning

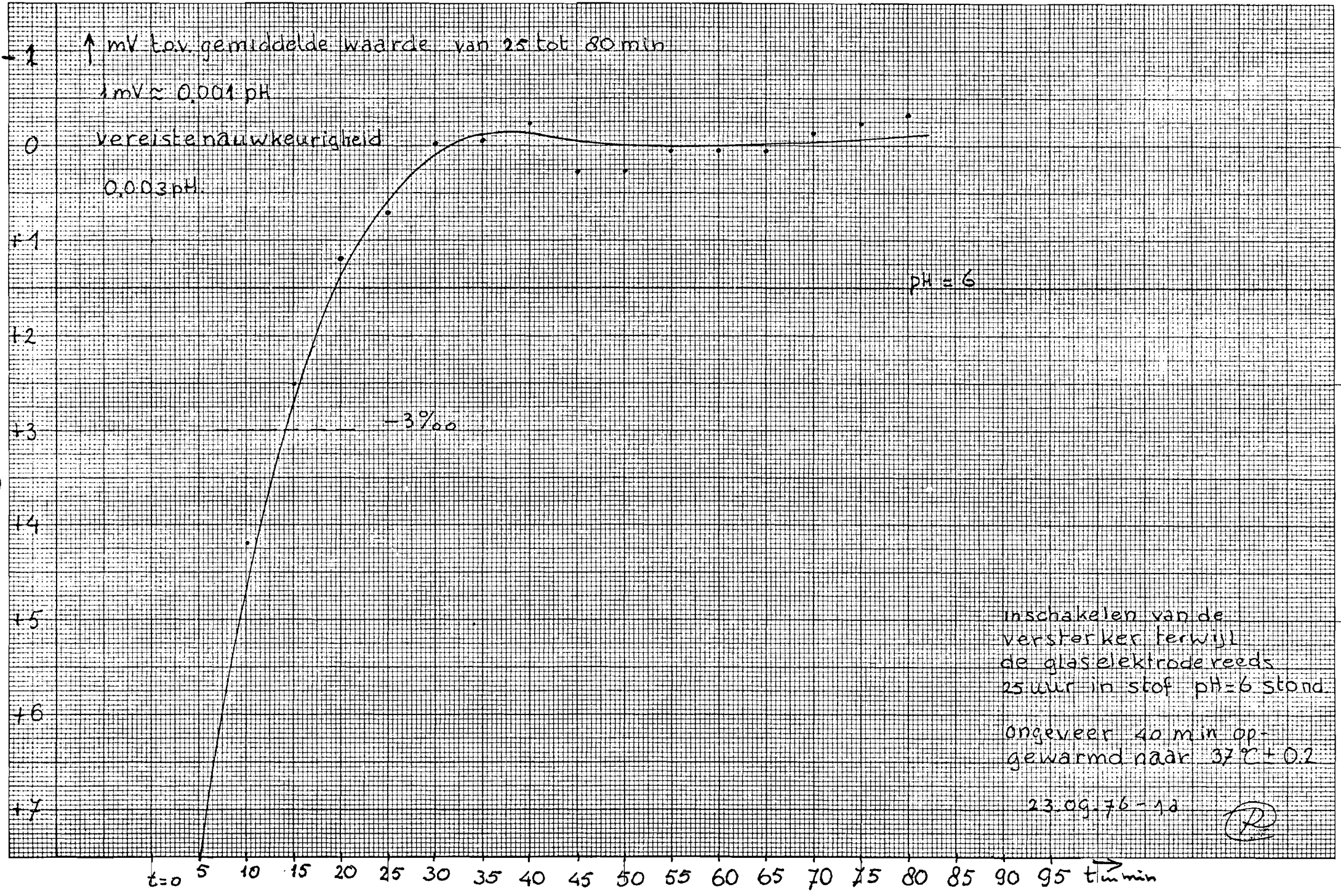
$\tau = 16 \text{ min.}$

Ein min.

bij 08.09.76

20.09.76 (2)

3



inschakelen van de
 versterker terwijl
 de glaselektrode reeds
 25 uur in stof pH=6 stond
 ongeveer 40 min op-
 gewarmd naar $37^{\circ}\text{C} \pm 0.2$

23.09.76-1a

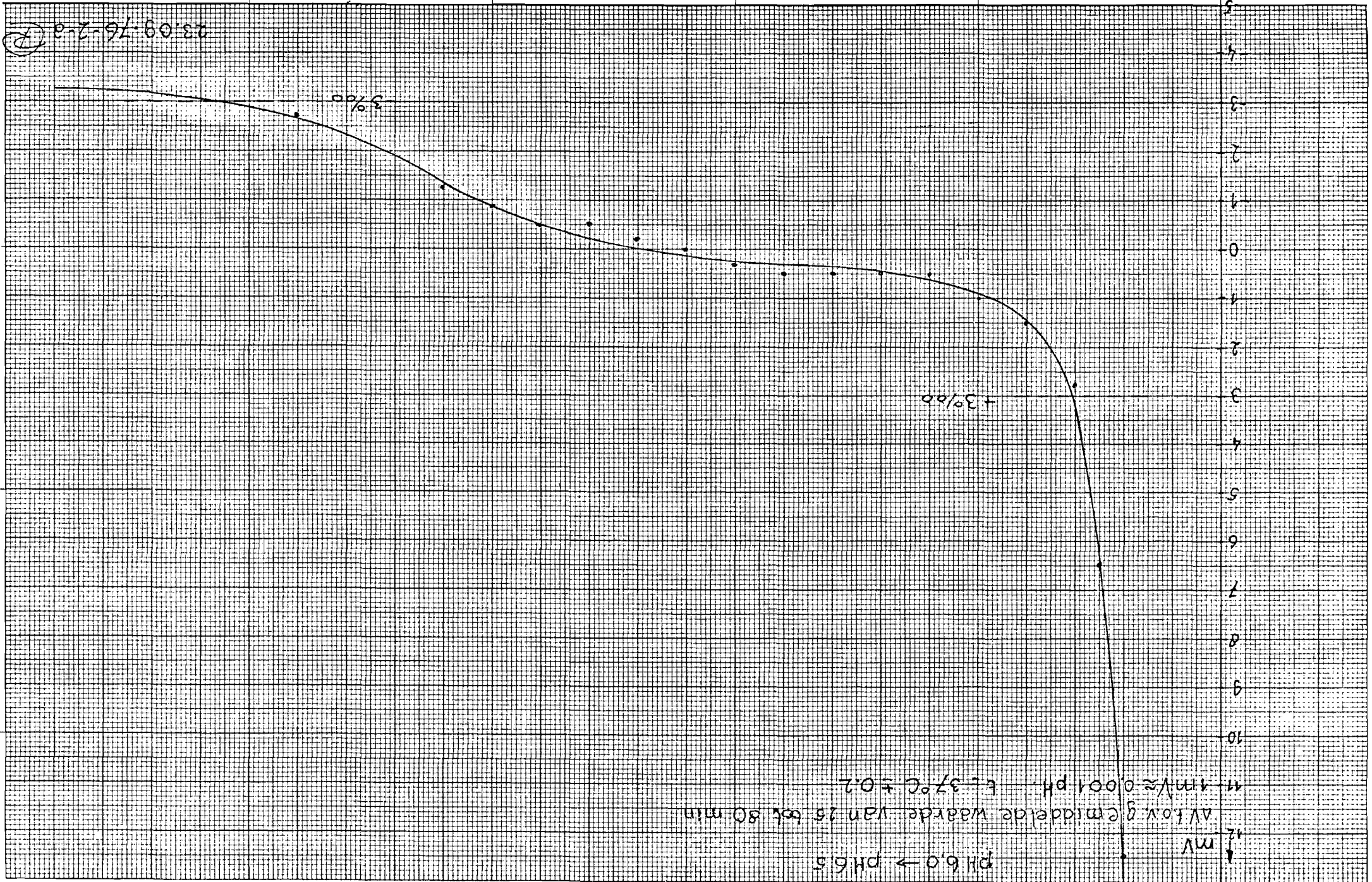


23.08.16-2-2 (P)

5%00

30%00

↓ mV
 pH 6.0 → pH 6.5
 AV for gemiddelde waarde van 25 tot 80 min
 11 mV ± 0.001 pH. t = 37°C ± 0.2



δ - mV langgemiddelde waarde van 10-60 min

pH 6.5 \rightarrow pH 7

$1 \text{ mV} \approx 0.001 \text{ pH}$

$T = 37^\circ \text{C}$

vereistenauwkeurigheid 0.003 pH

8
7
6
5
4
3
2
1
0

0

25

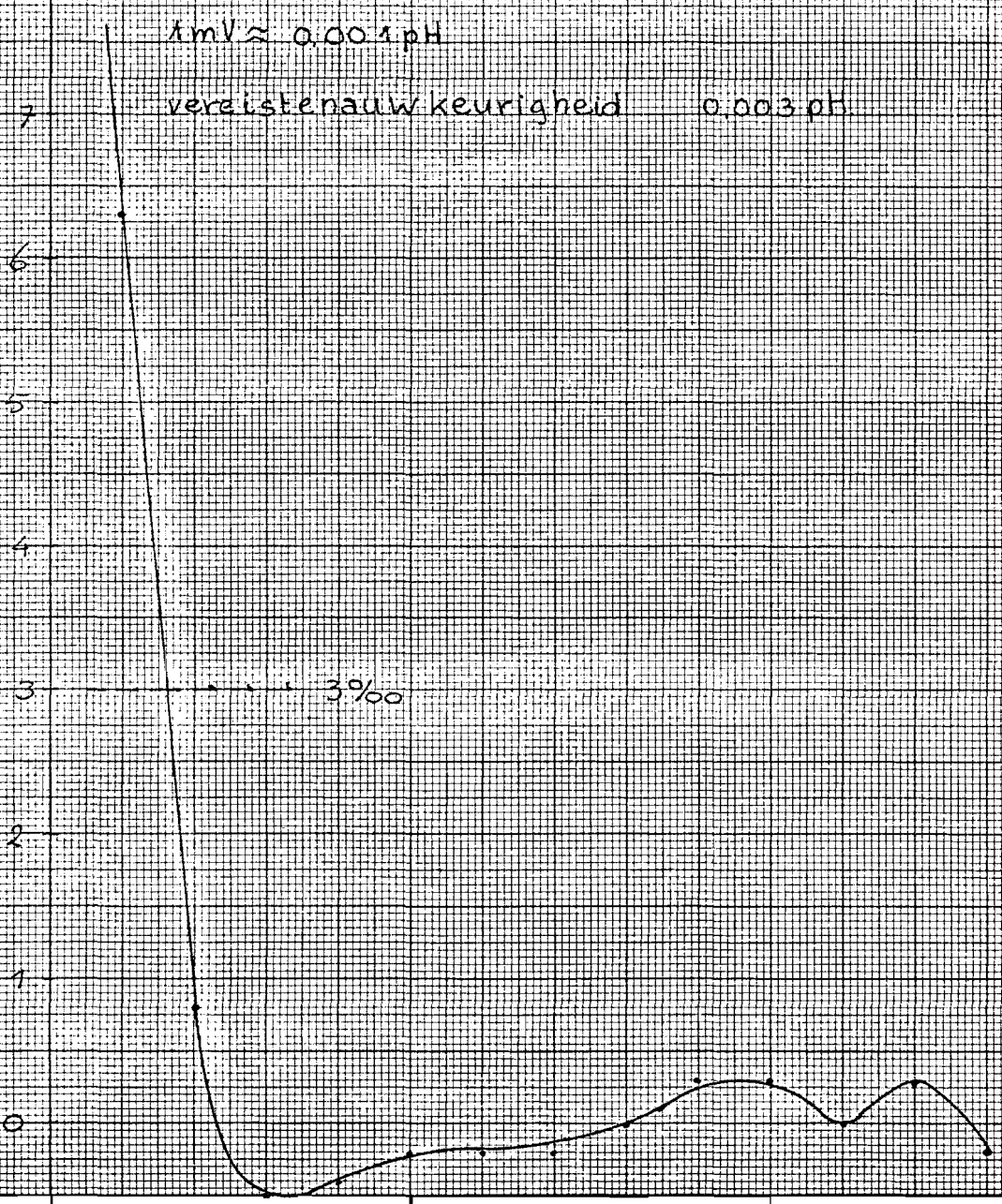
50

$t \text{ min}$

3.000

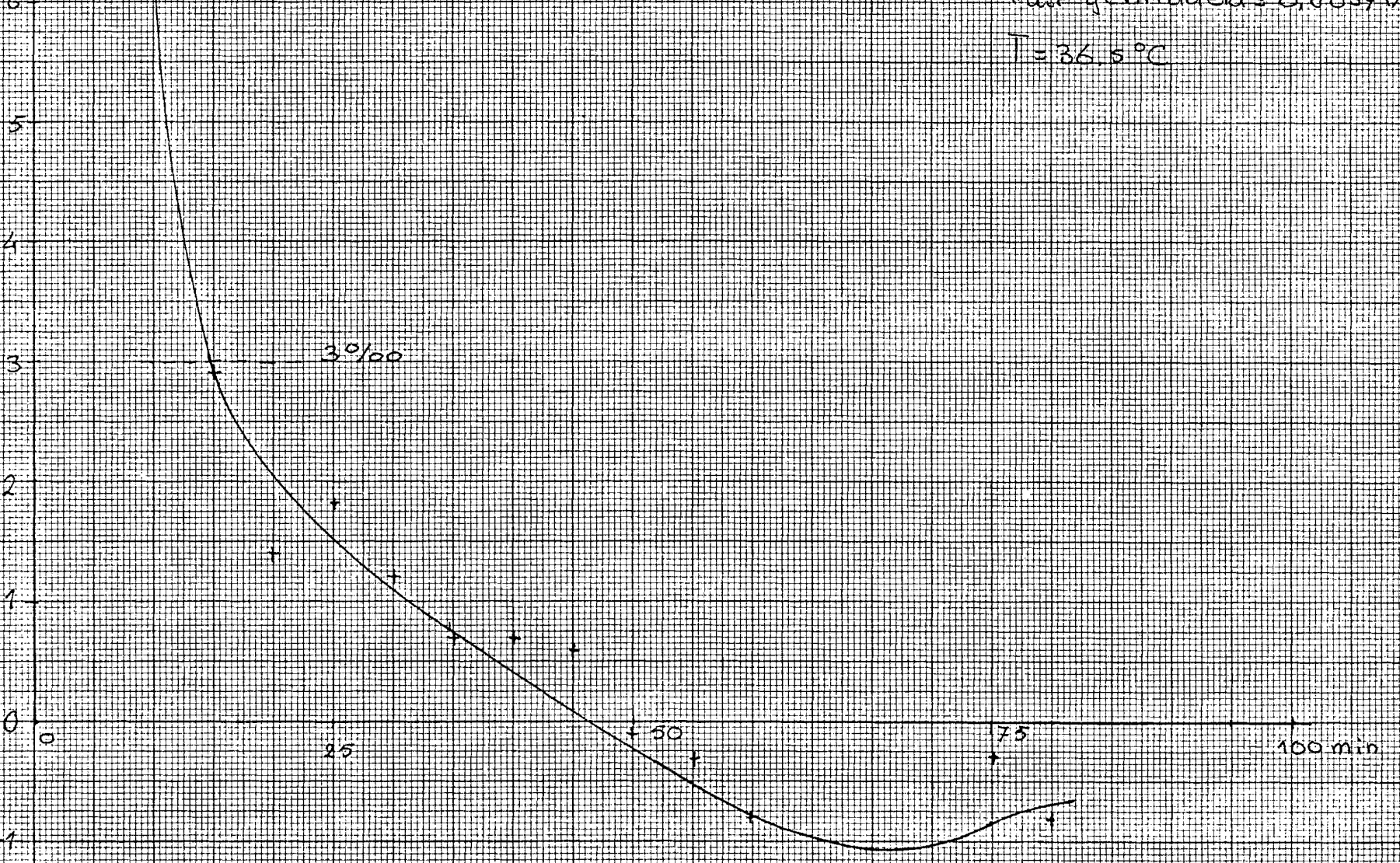
23.09.76-3.0

(P)

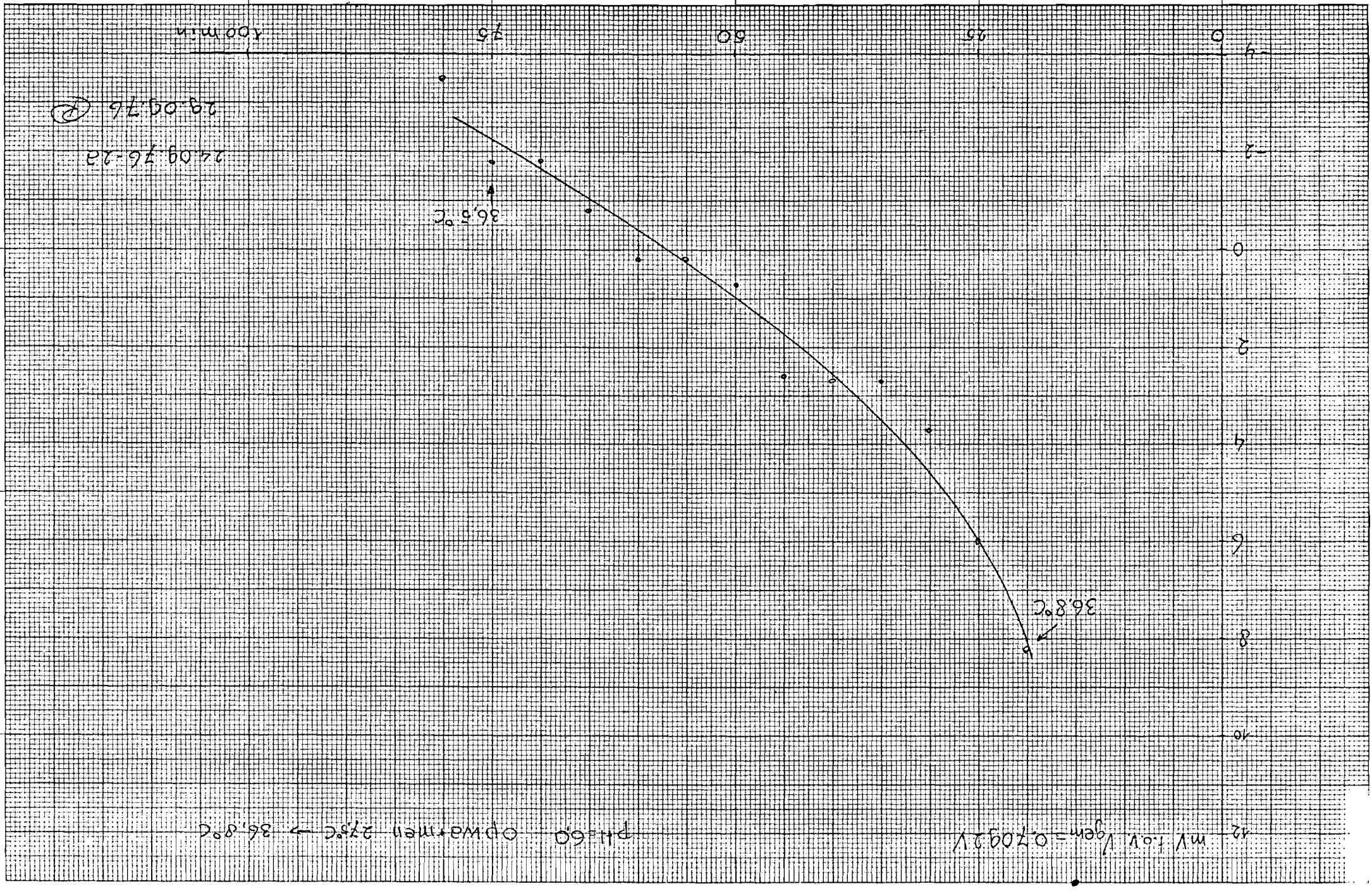


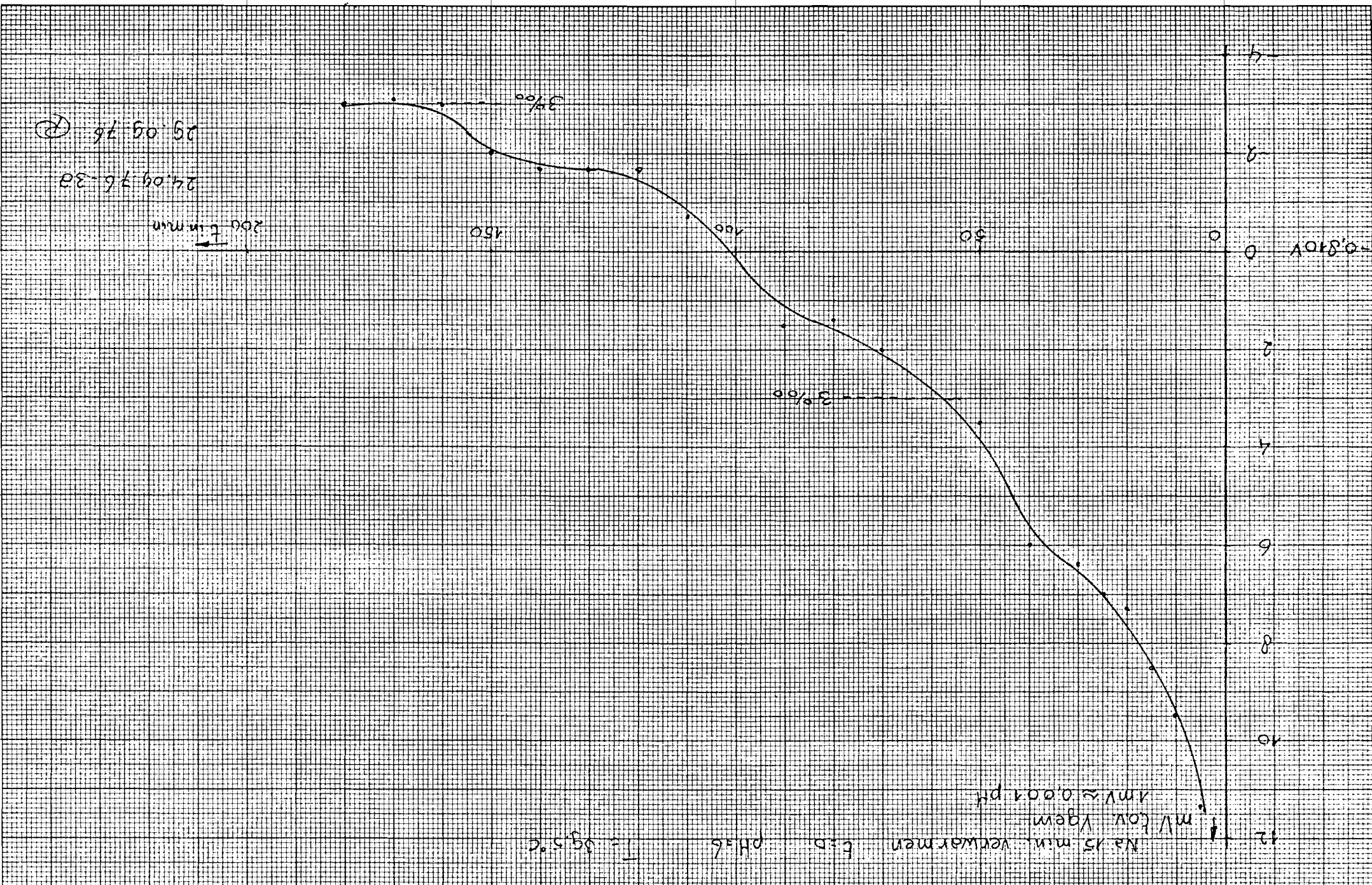
AV in mV t.o.v. gemiddelde waarde

pH7 → pH6
Vast gemiddeld = 0,8057 V
T = 36,5 °C



24.09.76.13 (R)
28.09.76





29.09.76

24.09.76.32

200 L in mm

NaOH 0.100 M

NaOH 0.100 M

Commonmode onderdrukking.

C.1 Bij gelijkspanning.

Meetopstelling zie fig. C.1

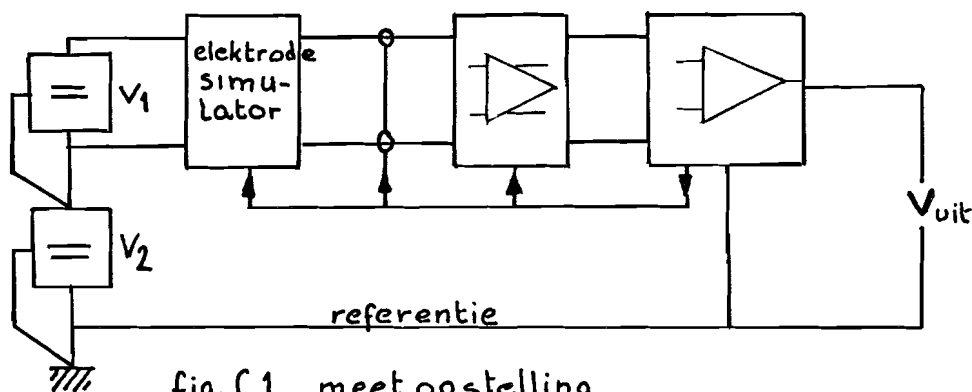


fig. C1, meetopstelling.

Gemeten $\Delta V_{uit} = 0.6 \text{ mV}$ voor $\Delta V_{in} = \pm 7 \text{ V}$ (V_2)

zodat de $CMRR = \frac{|A|}{|CMR|} \approx 194000$ of ca. 106 dB

C.2 Bij wisselspanning.

Meetopstelling als fig. C1 met V_2 een wisselspanningsbron en V_{uit} gemeten met een scope.

C.3 Meetresultaten

Gelijkspanning

$50 \text{ M}\Omega / 50 \text{ M}\Omega$ $\Delta V = 0$ (T_{p1}, T_{p2})

V_2	V_{uit}	
0 V	+ 1.5 mV	
+7 V	+ 0.8 mV	$\overline{\Delta V_{uit}} = 0.6 \text{ mV}$
-7 V	+ 2.0 mV	

Wisselspanning.

$100k\Omega / 100k\Omega \quad \Delta U = 0V \quad (T_{p1}, T_{p2})$

$V_2 = 5V_{eff}$

f Hz	V _{uit} mV _{tt}
2000	4,4
1000	5,2
500	5,2
250	5,2
125	5,0
62	5,0
30	4,8

$V_2 = 2V_{eff} \quad \Delta U = 0V \quad (T_{p1}, T_{p2})$

f Hz	50M Ω / 50M Ω	100k Ω / 50M Ω
	V _{uit} mV _{tt}	V _{uit} mV _{tt}
260	1,7	8
480	0,9	10
240	0,4	14
120	0,2	14
60	0,1	> 40
30	0,04	>> 40

D.1-

Fouten oorzaken in de AD en DA omzeters.

Een beschouwing over de blokopspanning.

Als gevolg van het niet ideaal zijn van de blokopspanning, zie fig. .1, treedt een niet-lineariteit op. De schakeling bestaat oorspronkelijk uit de weerstand $R = 1M\Omega$ en de schakelaar 1 die twee gemeten fouten hebben tot deze analyse geleid en tot de schakeling als in de figuur gegeven.

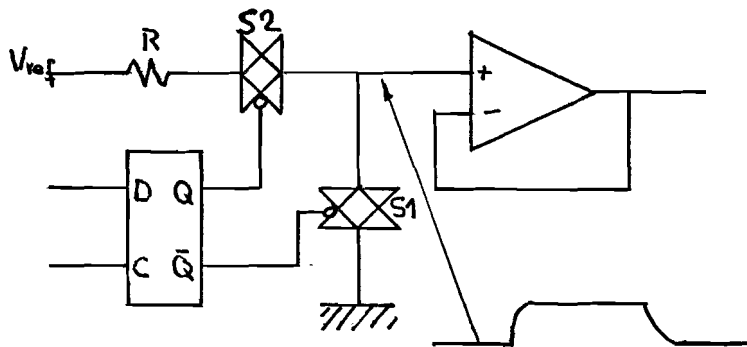


fig.D.1

De schakeling met alleen S_1 heeft tot gevolg dat de voorflank traag ende achterflank snel beiden verlopen min of meer exponentieel. In dat geval heeft de klok frequentie invloed op de omzeters, aan de hand van fig. .2 kan hierover enig inzicht verkregen worden.

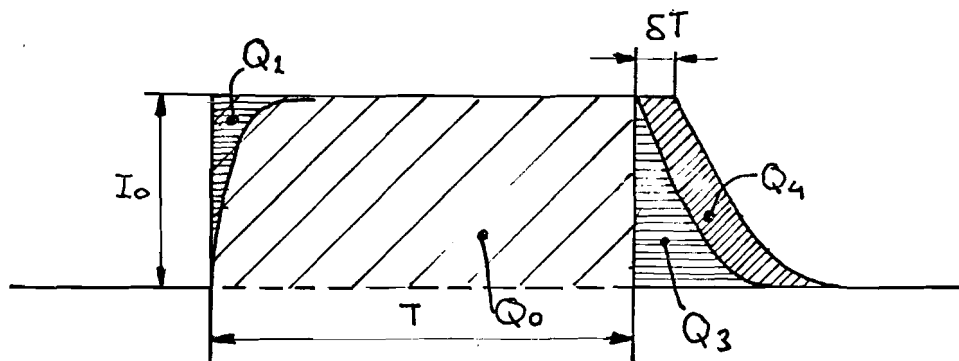


fig.D.2.

Het gewenste lading transport is:

$$Q_0 = I_0 \cdot T, \quad \text{met } T = \frac{1}{f_{kl}}. \quad (D.1)$$

De werkelijke getransporteerde lading Q_1 is dan

D.2 -

$$Q_1 = Q_0 - Q_2 + Q_3 \quad (D.2)$$

Als we nu aannemen dat de voor- en achterflank exponentieel verlopen dan kunnen we de ladingen Q_2 en Q_3 schatten, deze schatting is gezien de werkelijkheid op een scope redelijk. De tijdsconstanten zijn van de grote orde $1 \mu\text{s}$, we vinden

$$Q_2 = I_0 \int_0^T e^{-t/\tau_1} dt \quad (D.3)$$

en

$$Q_3 = I_0 \int_0^{nT} e^{-t/\tau_2} dt, \quad n \in [1, 4999], \quad (D.4)$$

zodat

$$Q_2 - Q_3 = I_0 \left[\int_0^T e^{-t/\tau_1} dt - \int_0^{nT} e^{-t/\tau_2} dt \right], \quad (D.5)$$

indien $\tau_2 \ll T$ dan kan $n=1$ genomen worden en wordt

$$\begin{cases} Q_2 - Q_3 = I_0 (\tau_1 - \tau_2), & \tau_1 \ll T \text{ en } \tau_2 \ll T \end{cases} \quad (D.6)$$

$$\begin{cases} Q_0 = I_0 T \end{cases} \quad (D.7)$$

τ_1 en τ_2 zijn constant T is omgekeerd evenredig met f_{kl} ,

$$Q_1 = I_0 \left(\frac{1}{f_{kl}} - \tau_1 + \tau_2 \right) \quad (D.7)$$

Omdat zowel de stroomvoerende tijd kT als de niet stroomvoerende tijd $(1-k)T$ omgekeerd evenredig met f_{kl} zijn en de voor- en achterflank niet ontstaat hierin de frequentie afhankelijkheid.

$$\frac{\Delta Q_1}{Q_0} = \frac{\tau_1 - \tau_2}{T} \quad (D.8)$$

is het relatieve ladingstekort.

Bij verandering van de kloof frequentie vinden we voor

$$Q_1(f + \Delta f) = Q_1(f) + Q_1'(f) \cdot \Delta f + \dots \quad (D.9)$$

of

$$Q_1(f + \Delta f) = I_0 \left(\frac{1}{f} - \tau_1 + \tau_2 - \frac{1}{f^2} \Delta f + \dots \right) \quad (D.10)$$

en de relatieve ladingverandering is

$$\frac{\Delta Q_1}{Q_1} = \frac{\tau_1 - \tau_2}{T} \quad (D.11)$$

D.3-

De gemiddelde stroom naar de ingang van de integrator is

$$I_{\text{gem}}(f) = K \cdot f \cdot Q_1(f) \quad (\text{D.12})$$

en

$$\bar{I}_{\text{gem}}(f) = \frac{V_{\text{in}}}{R_1},$$

Waaruit volgt

$$K(f) = \frac{V_{\text{in}}}{R_1} \cdot \frac{1}{I_0} \left(\frac{1}{1 - (\tau_1 - \tau_2)f} \right) \quad (\text{D.14})$$

De afhankelijkheid van K voor de frequentie is

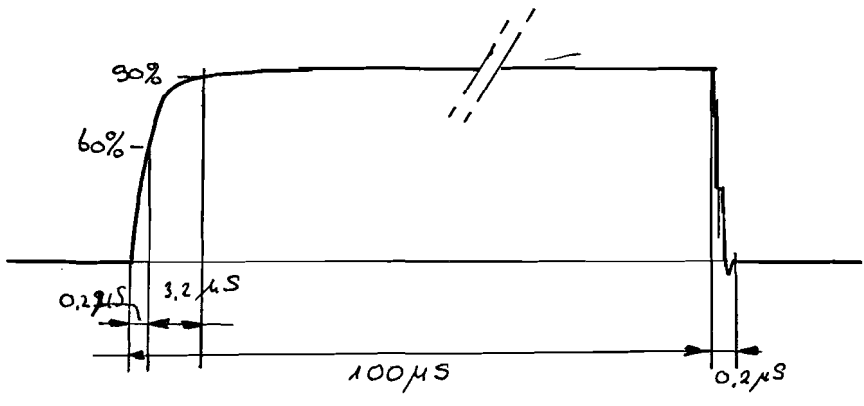
$$\left. \frac{\partial K(f)}{\partial f} \right|_{V_{\text{in}}} = \frac{V_{\text{in}}}{R_1} \cdot \frac{1}{I_0} \cdot \frac{\tau_1 - \tau_2}{(1 - (\tau_1 - \tau_2)f)^2} \quad (\text{D.15})$$

Met een Taylorontwikkeling kan dan een benadering van $K(f + \Delta f)$ gevonden worden bij een startingspanning V_{in} .

$$K(f + \Delta f) \approx \frac{V_{\text{in}} \cdot R_2}{R_1 \cdot V_{\text{ref}}} \left[\frac{1}{1 - (\tau_1 - \tau_2)f} + \frac{\Delta f (\tau_1 - \tau_2)}{(1 - (\tau_1 - \tau_2)f)^2} \right] \quad (\text{D.16})$$

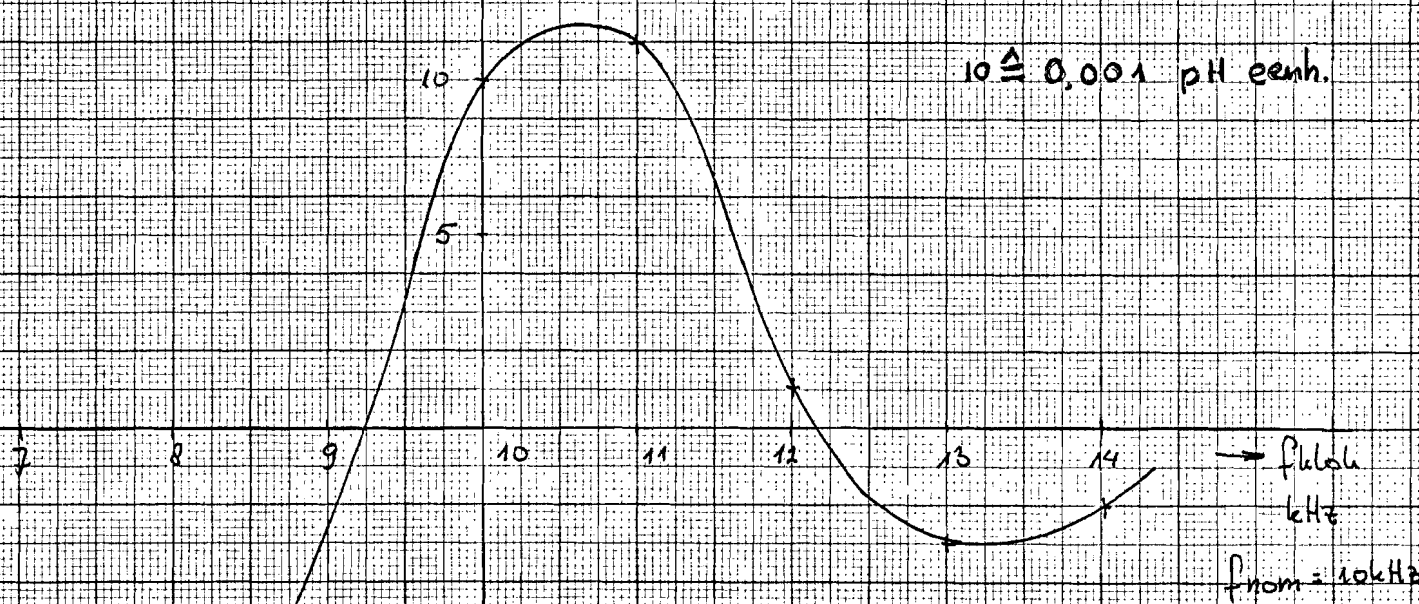
De werkelijkheid was oorspronkelijk goed in overeenstemming met deze schatting, de toen ingebouwde schakelaar S2 heeft het effect terug gebracht tot een tweede orde effect het resultaat is weer gegeven in grafiek (D.5).

f_klode kHz	V _{in} V	Witzling pulsen/100.000
7	3,99997	39997
8	3,99997	39999
9	4,00008	39999
10	4,00000	40009
11	4,00005	40015
12	4,00006	40005
13	4,00007	40004
14	4,00007	40005



of binding per 100.000

$10 \triangleq 0,001$ pH eenh.

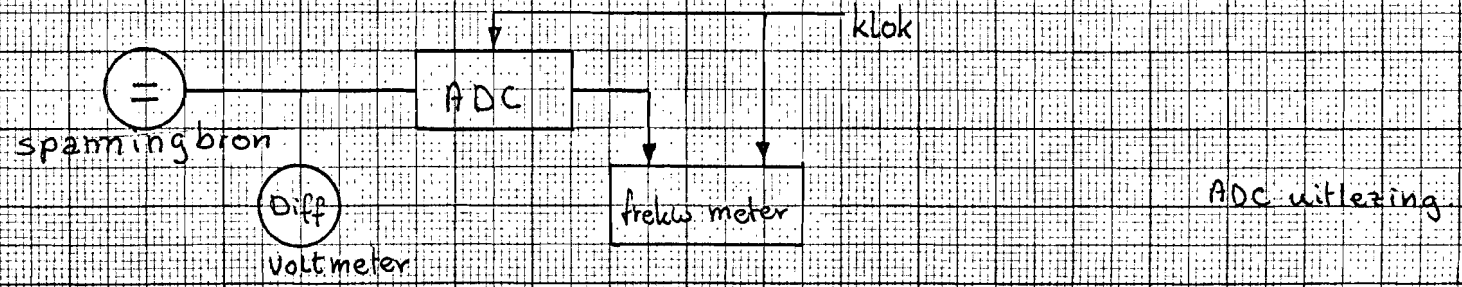
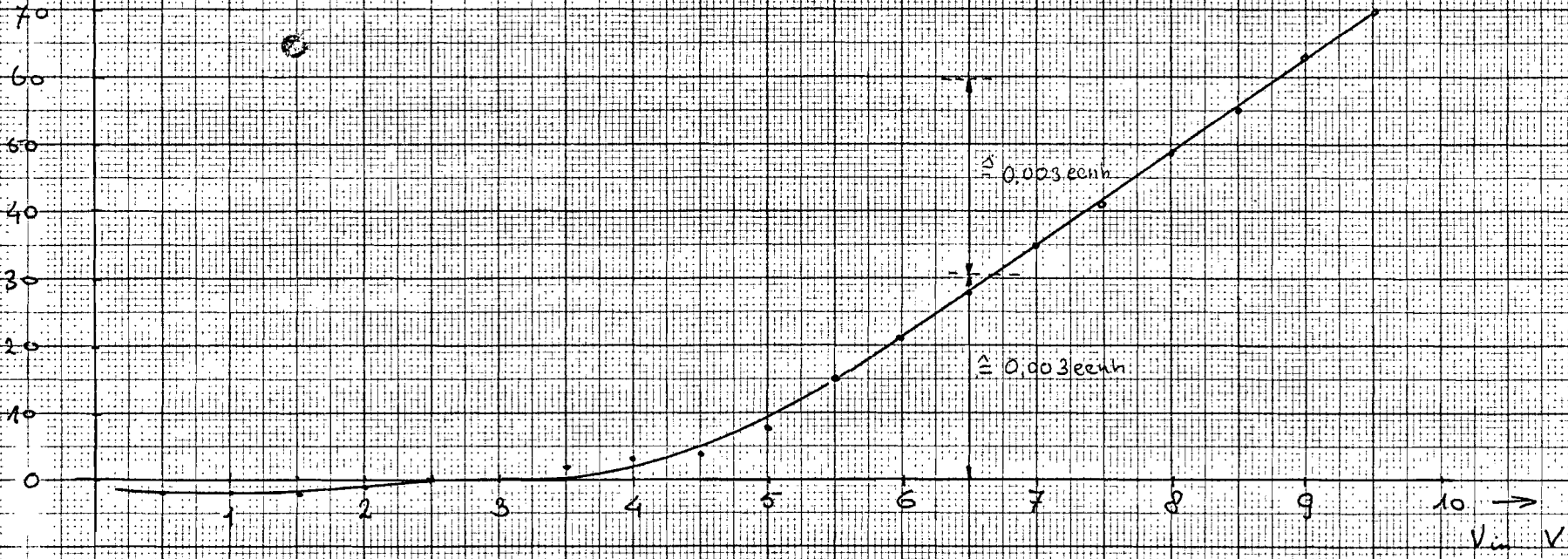


→ fleksh kHz
from = 10 kHz

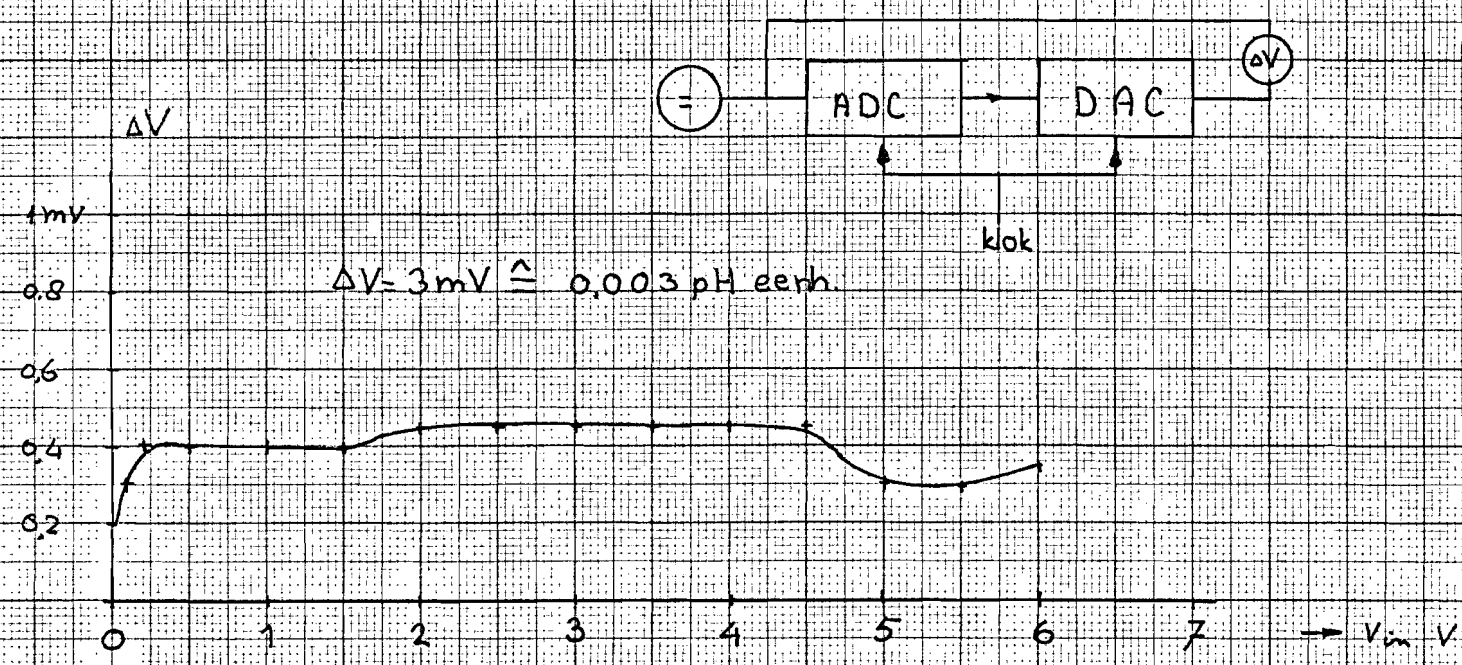
frekwencje afhankelijk heid
ADC

(P)

afwijking pulsen
 tov. gewenste aflezing
 $100000 \hat{=} 10 \text{ pH eenh.}$



(P)



„overall“ linearität AD-DA conversion

②

ADC meetperiode 10 S. = 100.000 klokpulsch.

V_{in} V	aanwijzing	fout
9,5000	95070	$7,36 \times 10^{-4}$
9,0000	96063	$7,0 \times 10^{-4}$
8,9937	90000	
8,5000	85055	$6,5 \times 10^{-4}$
8,0000	80049	$6,0 \times 10^{-4}$
7,9951	80000	
7,5000	75041	$5,4 \times 10^{-4}$
7,0000	70035	$5,0 \times 10^{-4}$
6,9965	70000	
6,5000	65028	$4,0 \times 10^{-4}$
6,0000	60021	$3,5 \times 10^{-4}$
5,9978	60000	
5,5000	55015	$2,7 \times 10^{-4}$
5,0000	50008	$1,6 \times 10^{-4}$
4,9992	50000	
4,5000	45004	$8,8 \times 10^{-5}$
4,0000	40003	$7,5 \times 10^{-5}$
3,9997	40000	
3,5000	35002	$6,7 \times 10^{-5}$
3,4998	35000	
3,0000	30000	0
2,5000	25000	0
2,0001	20000	5×10^{-5}
2,0000	19999	
1,5002	15000	$1,3 \times 10^{-4}$
1,5000	14998	
1,0002	10000	2×10^{-4}
0,9997	9995	
0,5002	5000	

ADC naar DAC, in naar uit.

V_{in} V	ΔV mV	aanwijzing (per 100.000)
0,000	+0,2	0
0,100	+0,3	1000
0,200	+0,4	1999
0,500	+0,4	4998
1,000	+0,4	10000
1,500	+0,4	14998
2,000	+0,45	19985
2,500	+0,45	25000
3,000	+0,45	29999
3,500	+0,45	35000
4,000	+0,45	40000
4,500	+0,45	44998
5,000	+0,3	50000
5,500	+0,3	55000
6,000	+0,3	60000