Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г.В.Плеханова,
т. LXXXIX, 1981 г.

УДК 551.49

АППАРАТУРА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО КАРОТАЖА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Н.Н.УВАРОВ

Возможность использования полярографического анализа для изучения химического состава подземных вод уже доказана [3]. В Ленинградском горном институте разработана и опробована аппаратура полярографического каротажа. Комплект аппаратуры состоит из погружаемого полярографического датчика диаметром 46 мм и наземного регистрирующего прибора. Запись полярограмм осуществляется на двухкоординатном самописце ПДП-4.

В скважинном снаряде расположена полярографическая ячейка, которая состоит из ртутного капающего микроэлектрода (РКЭ) с самокомпенсирующимся резервуаром со ртутью и вспомогательного свинцового электрода (ВЭ) большей площади, чем РКЭ [4]. Вытекающая из РКЭ ртуть собирается в специальном отстойнике. Объем резервуара обеспечивает бесперебойную работу РКЭ в течение суток. Период капания не регулируется и в зависимости от диаметра используемого капилляра составляет от 1,5 до 3 с. Период капания не зависит от глубины погружения датчика.

В постояннотоковой модификации полярографического анализа на электроды подается линейно-изменяющееся напряжение и регистрируется сила тока, протекающего между электродами. Эти операции осуществляются наземным полярографом (рис.1). В качестве основных активных элементов использованы операционные усилители К284УД1.

Линейно-изменяющееся напряжение с ГЛИН ($У_1$) через инвертирующий усилитель ($У_2$) и усилитель мощности ($И_1$, $И_2$) поступает через кабель на электроды, расположенные в скважинном датчике. Ток, протекающий между электродами, преобразуется трансформатором сопротивлений ($У_4$) в напряжение, которое после фильтра нижних частот ($У_5$), служащего для сглаживания осцилляций РКЭ, поступает на координату Y самописца. Измерение напряжения между электродами производится высокоомным вольтметром ($У_3$) и поступает на координату X самописца.

ГЛИН построен по схеме аналогового интегратора, представляющего собой операционный усилитель (ОУ), работающий в инвертирующем режиме с реактив-

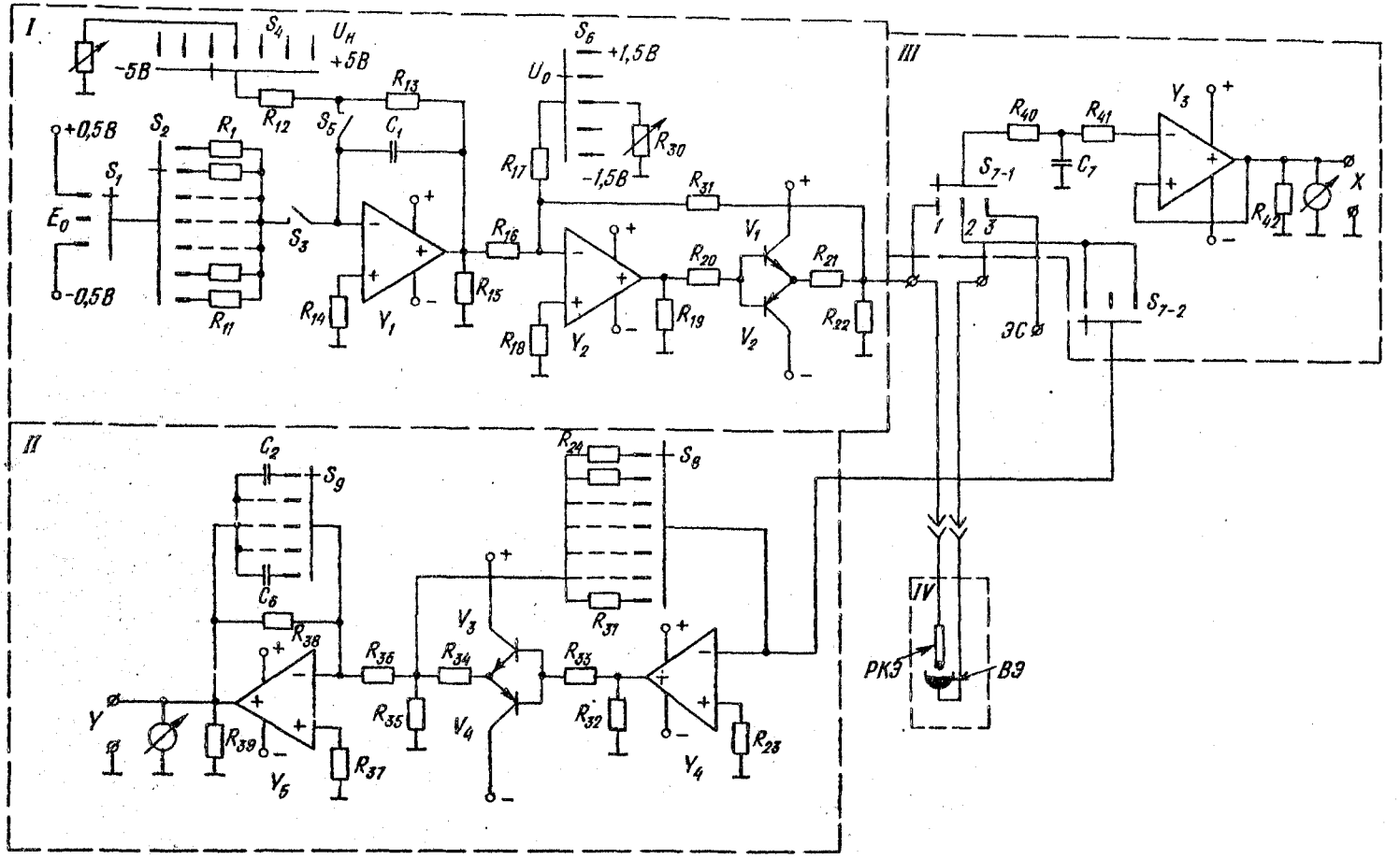


Рис.1. Принципиальная схема полярографа

I – генератор линейно-изменяющегося напряжения (ГЛИН); П – измеритель силы тока; Ш – вольтметр; 1У – скважинный датчик; *X* и *Y* – клеммы для подключения самописца. Источники питания микросхем и транзисторов указаны знаками плюс и минус (12 В)

ным элементом в цепи обратной связи (конденсатор C_1). Для скачка входного сигнала амплитудой E_0 выходное напряжение ОУ равно напряжению на конденсаторе и может быть представлено в виде [2]

$$U_{вых} = U_C = -\frac{1}{R_1 C_1}\int_0^t E_0\,dt, \qquad (1)$$

где $U_{вых}$ - напряжение на выходе интегратора, В; U_C - напряжение на конденсаторе, В; t - время интегрирования, с; R_1 - сопротивление на входе интегратора, Ом; C_1 - емкость конденсатора в цепи обратной связи, Ф. Постоянная интегратора (в секундах) $T = R_1 C_1$.

Интеграл в формуле (I) является линейной функцией. Поэтому

$$U_{вых} = -E_0 t / R_1 C_1. \qquad (2)$$

В описываемой схеме интегратор имеет три режима работы. Собственно процесс интегрирования начинается при подаче на вход интегратора напряжения E_0 ($\pm$0,5 В) и замыкании тумблера S_3 (при разомкнутом тумблере S_5). Постоянная интегрирования (скорость развертки потенциала) устанавливается изменением входного сопротивления интегратора (R_1-R_{11}, переключатель S_2), знак выходного напряжения меняется переключателем S_1. Полярограф имеет II скоростей развертки потенциала от 5 до 200 мВ/с.

При размыкании тумблера S_3 процесс интегрирования прекращается и интегратор сохраняет достигнутое значение выходного напряжения (режим хранения).

В первоначальное состояние (режим сброса) интегратор возвращается замыканием тумблера S_5, который подключает цепочку R_{12}-R_{13} к входу интегратора. Конденсатор C_1 разряжается через сопротивление R_{13}, а интегратор превращается в обычный инвертирующий усилитель с коэффициентом усиления, равным единице при $R_{12} = R_{13}$. С помощью переключателя S_4 устанавливается начальный потенциал U_H интегрирования.

Выражения (I) и (2) справедливы для идеального интегратора с идеальным ОУ. При использовании реальных ОУ выражение для выходного напряжения интегратора принимает более сложный вид [2]

$$U_{вых} = -\frac{1}{R_1 C_1}\int_0^t E_0\,dt + \frac{1}{R_1 C_1}\int_0^t U_{см_0}\,dt + \frac{1}{C}\int_0^t I_{вх}\,dt + U_{см_0}, \qquad (3)$$

где $U_{см_0}$ - напряжение смещения ОУ; $I_{вх}$ - входной ток ОУ.

Напряжение смещения на входе ОУ вызывает на выходе кроме постоянной составляющей ошибки еще и линейно-изменяющуюся ее составляющую. Влияние напряжения смещения на выходную характеристику не очень велико. $U_{см_0}$ можно установить близким к нулю при средней рабочей температуре (20 °С) обычными методами балансировки ОУ.

Ошибку, возникающую в связи с температурным дрейфом напряжения смещения, можно существенно уменьшить, если выбрать величину E_0 намного больше возможного изменения напряжения смещения от температуры. Для микросхем К284УД1 температурный дрейф напряжения смещения составляет 50-100 мкВ/°С. При колебаниях температуры ($\pm$20 °С относительно средней температуры) ве-

личина ухода напряжения смещения составит 1-2 мВ или менее 0,5 % относительно E_0 = 0,5 В.

Более существенной является ошибка за счет входного тока ОУ. Несмотря на то, что этот ток для микросхемы К284УД1 незначителен (около 10^{-9} А), он протекает через большие входные сопротивления (50-100 мОм) при работе на малых скоростях развертки напряжения. Его влияние уменьшается, если в цепь неинвертирующего входа включить сопротивление, равное входному (R_{14}). Тогда ошибку будет определять лишь разность входных токов, которая на порядок меньше входного тока. При разности входных токов 10^{-10} А и сопротивлении 100 мОм напряжение ошибки на входе микросхемы составит около 10 мВ или 2 % относительно E_0 = 0,5 В. Практически эта ошибка как правило меньше, а суммарная ошибка, возникающая за счет всех перечисленных факторов, не превышает 2 %, что соответствует уходу нуля самописца по оси потенциалов примерно на 1 мм за время снятия полярограммы.

То, что усиление и полоса пропускания реального ОУ конечны, также влияет на выходную характеристику интегратора. Для идеального интегратора при подаче на вход скачка напряжения выходное напряжение растет линейно от нуля до бесконечности. Для реального интегратора при малых временах наблюдается запаздывание выходного сигнала, что вызывает параллельное смещение характеристики реального интегратора от расчетной.

Для малых времен приближенное выражение для переходной характеристики имеет вид [2]

$$U_{\text{вых}}(t) \approx E_0 \left(\frac{t}{R_1 C_1} - \frac{\tau_0}{R_1 C_1} + \frac{exp\, t/\tau_0}{R_1 C_1/\tau_0} \right), \qquad (4)$$

где τ_0 - время запаздывания реального интегратора, с.

Величина τ_0 зависит от частоты единичного усиления $f_{k=1} \approx K_0/\tau_0$ (здесь K_0 - коэффициент усиления ОУ при разомкнутой обратной связи).

При корректирующей емкости C_K = 4700 пФ, частота единичного усиления микросхемы К284УД1 составляет около $2 \cdot 10^5$ Гц, K_0 = 20000. С учетом этого τ_0 = 0,1 с. При скоростях развертки потенциала 5-10 мВ/с, используемых в постояннотоковой полярографии, отклонение незначительно (0,5-1 мВ) и постоянно во всем диапазоне напряжений. Однако для максимальной скорости развертки полярографа (200 мВ/с) отклонение становится существенным: около 20 мВ. Эту ошибку необходимо учитывать, если измерения проводятся при больших скоростях развертки потенциала.

При больших значениях t выходной сигнал в связи с конечностью коэффициента усиления ОУ близок к экспоненте. Поэтому необходимо прекращать интегрирование при временах, намного меньших $K_0 R_1 C_1$, и амплитуде выходного сигнала, намного меньшей $K_0 E_0$ [2]. Эти ограничения имеют место для интеграторов с очень большими постоянными времени. Для интеграторов со средними постоянными интегрирования необходимо заканчивать процесс интегрирования, когда напряжение на выходе ОУ достигает 0,75 максимального значения выходного напряжения, так как при больших амплитудах выходного напряжения возникают дополнительные погрешности, обусловленные насыщением выходных каскадов ОУ.

Напряжение с выхода интегратора поступает на вход выходного каскада, представляющего собой суммирующий усилитель $У_2$ и эмиттерный повторитель на транзисторах V_1 и V_2, охваченных с целью уменьшения нелинейных искажений при малых сигналах общей цепью отрицательной обратной связи (R_{31}). Ввиду того, что потенциал ВЭ по отношению к РКЭ составляет около 500 мВ и меняется в зависимости от химических характеристик изучаемых растворов, для удобства регистрации полярограмм и отсчета потенциалов полуволн изучаемых компонентов раствора перед началом записи разность потенциалов U_0 необходимо скомпенсировать.

Компенсация осуществляется с помощью специального источника U_0 и в пределах $\pm$1,5 В грубо регулируется переключателем S_6 и плавно сопротивлением R_{30}. Напряжение с выхода интегратора и напряжение U_0 поступают на вход суммирующего усилителя $У_2$, работающего в инвертирующем режиме. При $R_{16} = R_{17} = R_{31}$ напряжение на выходе блока развертки равно сумме напряжений интегратора и U_0. Это напряжение подается через кабель на электроды скважинного датчика.

Ошибки выходного каскада незначительны, так как коэффициент передачи равен единице. Влияние напряжения смещения ОУ и температурного дрейфа напряжения смещения на характеристику каскада аналогичны рассмотренным выше. Влияние входных токов и их разности также незначительно, ибо сопротивления на входе ОУ на два порядка меньше, чем в интеграторе. Постоянную погрешность создает ошибка в установке коэффициента усиления всего каскада. Поэтому следует обращать особое внимание на равенство сопротивлений R_{16}, R_{17} и R_{31}.

Измерение силы тока, протекающего между электродами, осуществляется преобразователем ток - напряжение (трансформатором сопротивлений). Это устройство наиболее просто реализуется на ОУ в инвертирующем режиме, так как управляющей характеристикой ОУ является не напряжение, а ток сигнала. Напряжение с блока развертки поступает через одну из жил кабеля на РКЭ, ВЭ и через другую жилу кабеля на инвертирующий вход $У_4$. Сюда же поступает и напряжение отрицательной обратной связи через сопротивления R_{24}-R_{31}. Таким образом, измерительная система подключается последовательно на вход ОУ. Жилы кабеля при таком соединении включены навстречу друг другу, что существенно уменьшает уровень наводок на входе ОУ.

Во избежание перегрузок ОУ при измерении больших токов напряжение с ОУ поступает на эмиттерный повторитель на транзисторах V_3 и V_4, который охвачен общей петлей отрицательной обратной связи с $У_4$. Напряжение на выходе $У_4$ [2] $U_{вых} = i_c R_{обр.св}$ (здесь i_c - ток, протекающий между электродами, А; $R_{обр.св}$ - сопротивление в цепи обратной связи, Ом). Пределы измерения регулируются изменением сопротивления в цепи обратной связи (R_{24}-R_{31}, переключатель S_8). Сопротивление обратной связи подбирается на каждом пределе так, чтобы максимальное выходное напряжение было меньше напряжения насыщения ОУ (около 0,5 U_{max}).

Выходное напряжение преобразователя подается на фильтр нижних частот, предназначенный для сглаживания осцилляций РКЭ. Он собран на ОУ ($У_5$), работающем в инвертирующем режиме, с интегрирующим звеном в цепи обратной

связи (R_{38}, C_2-C_6). Постоянная интегрирования меняется переключателем S_9. Для постоянной составляющей коэффициент передачи фильтра равен единице ($R_{36} = R_{38}$). С выхода фильтра сигнал поступает на координату Y самописца ПДП-4. Для удобства отсчета силы тока пределы измерения тока выражены в амперах на сантиметр диаграммы. Полярограф имеет 10 пределов – от $1 \cdot 10^{-8}$ А/см до $3 \cdot 10^{-4}$ А/см.

Аппаратурные погрешности измерителя тока определяются напряжениями смещения, температурным дрейфом напряжений смещения ОУ ($У_4$, $У_5$) и аналогичны рассмотренным выше. Погрешность в передаточной функции зависит от точности подбора сопротивлений в цепи обратной связи усилителя $У_4$ и точности согласования сопротивлений R_{36} и R_{38}. В целом эти погрешности незначительны по сравнению с погрешностью капилляров, используемых для РКЭ.

Для измерения напряжений в полярографе предусмотрен высокоомный вольтметр. Вольтметр собран на ОУ ($У_3$) в неинвертирующем включении и работает как повторитель напряжения со 100-процентной отрицательной обратной связью. Точность коэффициента передачи, равная единице, гарантируется запасом коэффициента усиления ОУ (для микросхем К284 УД1 с K_0 = 20000 этот коэффициент равен единице с точностью до 0,005 %).

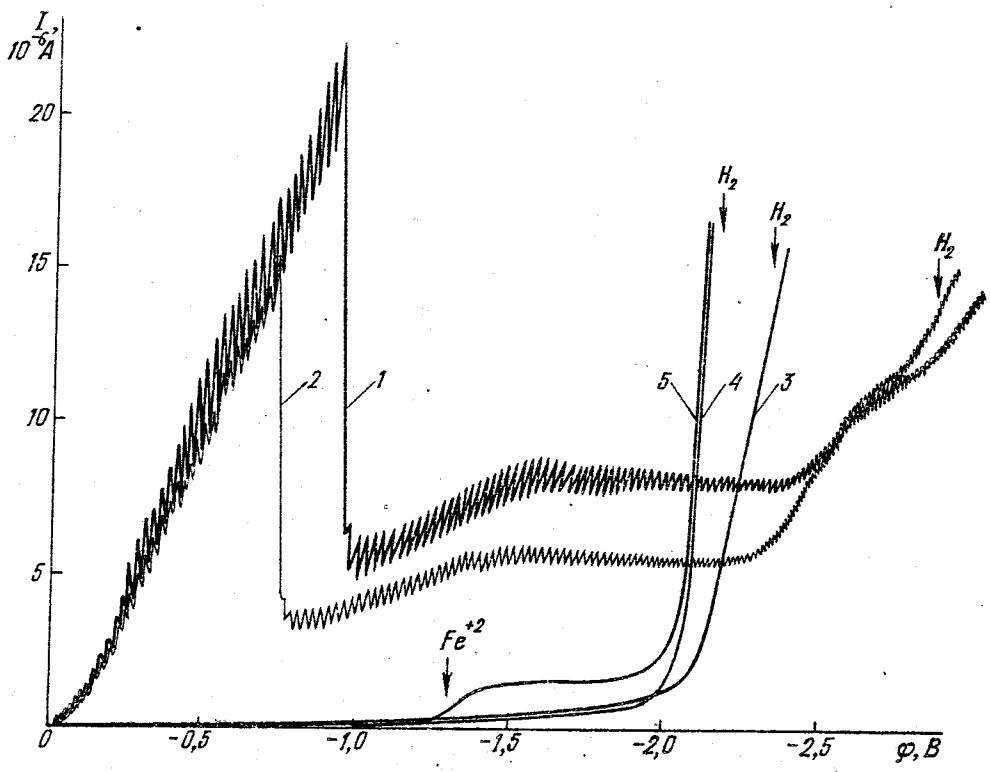


Рис.2. Катодные полярограммы

1, 2, 3 – скважина в поселке Васкелово Приозерского района Ленинградской области, глубины соответственно 50, 200, 300 м; 4 и 5 – скважина в поселке Кейкино Кингисеппского района Ленинградской области, глубины соответственно 3 и 15 м; $\phi_{Fe^{+2}}$, ϕ_0, ϕ_{H_2} – потенциалы полуволн

Входное сопротивление определяется лишь утечками микросхем. Для снижения уровня помех переменного тока на входе вольтметра установлен фильтр R_{40}, C_7, R_{41}. Выход вольтметра подключен к координате X самописца. Режим работы вольтметра определяется переключателем S_7. В первом положении переключателя вольтметр подключается к выходу блока развертки потенциала. Это положение используется при регистрации полярограмм, когда измерения проводятся двухэлектродной ячейкой. Во втором положении вольтметр подключается к ВЭ (измеритель тока при этом отключается от ячейки) и с помощью компенсатора U_0 производится компенсация начальной разности потенциалов между РКЭ и ВЭ. В третьем положении переключателя вольтметр подключается к электроду сравнения (ЭС) при анализах проб в лабораторных условиях.

Результаты опробования аппаратуры показали достаточно стабильную ее работу в различных климатических условиях. Погрешности регистрации полярограмм в одной точке скважины, как правило, не превышают 5 %. Основная доля погрешности при проведении работ обусловлена нестабильностью работы капилляра РКЭ, определяющего расход ртути и частоту капания. Для уменьшения этой погрешности записи эталонного раствора (например NaCl) производят в начале и конце рабочего дня.

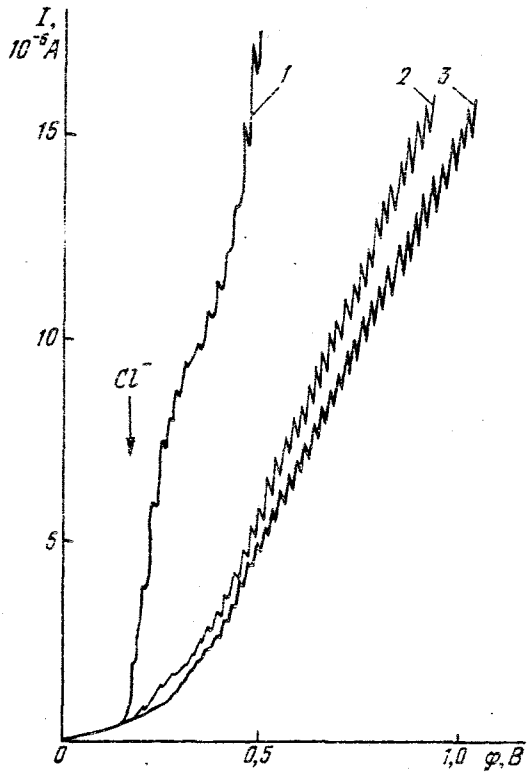


Рис.3. Анодные полярограммы по скважине в поселке Васкелово на глубине 300 м (1), 200 м (2) и 50 м (3)

С помощью описанной аппаратуры были получены катодные полярограммы по нескольким скважинам (рис.2). На полярограммах, полученных в скважине в Васкелово, при потенциалах 0,25 В фиксируется первая волна растворенного кислорода, окончание которой совпадает с полярографическим максимумом первого рода, характерным для растворов с низкой минерализацией. При потенциалах -I,2 В (рис.2, кривая I) и -I,0 В (рис.2, кривая 2) наблюдается вторая волна кислорода. Увеличение тока при потенциалах более 2,7 В обусловлено реакцией выделения водорода на РКЭ. Сравнение суммарных токов двух волн кислорода на кривых I и 2 (рис.2) показывает, что на глубине 200 м содержание кислорода уменьшается примерно на 30 %, по сравнению с глубиной 50 м. На глубине 300 м кислород практически отсутствует, на что указывает отсутствие тока при потенциалах от 0 до -I,5 В (рис.2, кривая 3).

В скважине у Кейкино кислород отсутствует с глубины 3 м (рис.2, кривые 4, 5). На глубинах более 15 м на полярограммах выделяется четкая волна Fe^{+2}, содержание которого по данным эталонировки методом добавок составляет 20-25 мг/л.

Для верхней части разреза анодные полярограммы имеют вид, характерный для гидрокарбонатных вод (рис.3, кривая I). На глубине 200 м при потенциалах +0,2 В наблюдается незначительная волна, обусловленная реакцией на РКЭ хлор-иона. Концентрация хлор-иона с глубиной увеличивается и составляет 5-10 мг/л на глубине 200 м и 45 мг/л на глубине 300 м.

Нижний предел регистрируемого тока в основном определяется сопротивлением изоляции жил кабеля и скважинного датчика. Наличие постоянных утечек в кабеле и скважинном датчике вызывает появление увеличивающейся линейно с увеличением потенциала составляющей тока. Эту составляющую можно скомпенсировать известными методами [I]. Меняющиеся со временем или зависящие от потенциала утечки и шумы трудно поддаются коррекции и проявляются в виде отдельных выбросов и других искажений полярограмм, но лишь при записях в масштабах по току менее $3 \cdot 10^{-7}$ А/см, что возможно только при отсутствии кислорода в скважинных водах.

Аппаратура может быть использована при проведении гидрогеологических и других видов работ, где необходимы сведения о распределении компонентов природных вод по глубине. В настоящее время с помощью полярографического каротажа могут уверенно определяться содержания в водах Cl^-, Fe^{+2}, O_2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. М., Мир, 1965.

2. Проектирование и применение операционных усилителей / Под ред. Дж. Грема. М., Мир, 1974.

3. Путиков О.Ф. Полярографический каротаж для изучения состава подземных вод. Методика и техника разведки. Л., изд. ВИТР, 1977, № 17.

4. Путиков О.Ф. Геоэлектрохимические методы поисков и разведки. Л., изд. ЛГИ, 1980.