

Література

1. Кнорринг Г. М. Справочная книга для проектирования электрического освещения / Кнорринг Г. М., Фадин И. М., Сидоров В. Н. – СПб. : Энергоатомиздат, 1992. – 448 с.
2. Справочная книга для проектирования электрического освещения / [Кнорринг Г. М., Оболенцев Ю. Б., Берим Р. И., Крючков В. М.]; Під ред. Г. М. Кнорринга. – Л. : Энергия, 1976. – 384 с.
3. Кнорринг Г. М. Светотехнические расчёты в установках искусственного освещения / Г. М. Кнорринг. – Л. : Энергия, 1973. – 200 с.
4. Овчинников П. П. Вища математика : Підручник у 2-х томах. Ч.2 / Овчинников П. П., Яремчук Ф. П., Михайленко В. М., 3-е вид. – К. : Техніка, 2008. – 792 с.

References

1. Knorryn H. M. Spravochnaya knyha dlya proektyrovannya elektrycheskoho osveshchenyya / Knorryn H. M., Fady N. Y. M., Sydorov V. N. – SPb. : Enerhoatomizdat, 1992. – 448 s.
2. Spravochnaya knyha dlya proektyrovannya elektrycheskoho osveshchenyya / [Knorryn H. M., Obolentsev Yu. B., Berym R. Y., Kryuchkov V. M.]; Pid red. H. M. Knorryna. – L. : Enerhyya, 1976. – 384 s.
3. Knorryn H. M. Svetotekhnicheskye raschoty v ustanovkakh yskusstvennoho osveshchenyya / H. M. Knorryn. – L. : Enerhyya, 1973. – 200 s.
4. Ovchynnykov P. P. Vyshcha matematyka : Pidruchnyk u 2-kh tomakh. Ch.2 / Ovchynnykov P. P., Yaremchuk F. P., Mykhaylenko V. M., 3-e vyd. – K. : Tekhnika, 2008. – 792 s.

Рецензія/Peer review : 2.5.2014 р. Надрукована/Printed :25.6.2014 р.

Рецензент: доктор технічних наук, професор кафедри електротехнічних систем електроспоживання та енергетичного менеджменту Вінницького національного технічного університету Бурбело М. Й.

УДК 621.317

О.М. ВАСІЛЕВСЬКИЙ

Вінницький національний технічний університет

В.М. ДІДИЧ

Вінницький національний медичний університет ім. М. І. Пирогова

МЕТРОЛОГІЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ВИМІРЮВАНЬ АКТИВНОСТІ ІОНІВ

Розроблено метрологічне забезпечення вимірювань активності іонів, що дозволяє виконувати оцінювання характеристик точності вимірювань з урахуванням концепції невизначеності вимірювань та подавати результати вимірювань, які можна порівняти з результатами отриманими різними лабораторіями у різних країнах світу.

Ключові слова: метрологічне забезпечення, активність іонів, невизначеність вимірювань, характеристики точності.

O. M. VASILEVSKYI

Vinnitsia National Technical University

V. M. DIDICH

Vinnitsia National Medical University named after N. I. Pirogov

METROLOGICAL SUPPORT OF MEASUREMENTS OF ACTIVE IONS

Developed metrological assurance of activity measurements of ions, which allows evaluating the characteristics of the measurement accuracy based on the concept of measurement uncertainty and present the results of measurements that can be compared with the results obtained by different laboratories around the world.

Keywords: metrological support, ion activity, measurement uncertainty, accuracy specifications.

Вступ

Відсутність метрологічного забезпечення вимірювань активності іонів, що відповідає міжнародним стандартам, в частині оцінювання характеристик точності вимірювання та подання результатів вимірювання, унеможливило проведення сертифікації продукції чи постуг на відповідність міжнародним нормативно-технічним документам, системі якості та системі управління якістю, а також не дозволяє порівняти результати досліджень, що отримані вітчизняними лабораторіями з результатами, яких досягли лабораторії провідних країн світу. Це приводить до необхідності розробки метрологічного забезпечення з урахуванням сучасних міжнародних вимог до оцінювання характеристик точності вимірювань для забезпечення міжнародної єдності вимірювань. Розробка метрологічного забезпечення, яке б відповідало міжнародним стандартам з оцінювання якості вимірювань, дозволяло проводити сертифікацію продукції чи послуг та забезпечувало єдність вимірювань активності іонів є актуальною науковою задачею, вирішення якої дозволить виконувати порівняння результатів вимірювань отриманих різними лабораторіями в різних країнах світу та забезпечить конкурентоспроможність вітчизняної продукції на світовому ринку.

Отже, метою даної статті є розробка такого метрологічного забезпечення вимірювань активності

іонів, яке б відповідало міжнародним вимогам, що діють у сфері оцінювання точності вимірювань і випробування електротехнічної продукції.

Аналіз стану досліджень та публікацій

В літературних джерелах [1 - 4] розглядаються методи та засоби вимірювань активності іонів, які дозволяють виконувати вимірювання з підвищеною точністю. З цих джерел відомо, що вимірювання активності іонів з найменшою похибкою вимірювання можна здійснити за допомогою потенціометричного засобу вимірювання, який побудований за принципом перетворення напруги в частоту. Також існують джерела в яких розглядаються загальні питання оцінювання та вираження невизначеностей вимірювань [5 - 7]. Однак в сучасних вітчизняних і зарубіжних джерелах недостатньо приділено уваги розробці метрологічного забезпечення вимірювань активності іонів з урахуванням міжнародних вимог до оцінювання характеристик точності вимірювань для забезпечення міжнародної єдності вимірювань.

Викладення основного матеріалу

Рівняння перетворення засобу вимірювання активності іонів, що використовувався для вимірювань має вигляд [3, 8]

$$N_{U/F} = \frac{U_{дж} f_0 t}{\left(U_0 - \frac{a(273,16 + t)}{n_a} pX_i \right) k_2}, \quad (1)$$

де pX_i – активність і-го іону; a - температурний коефіцієнт крутизни, що дорівнює $198,4 \cdot 10^{-3} / ^\circ\text{C}$; t – температура досліджуваного середовища, яка вимірюється попередньо розробленим та дослідженим ВК температури; k_2 - масштабний коефіцієнт ОП; $U_{дж}$ – значення опорної напруги ПНЧ (10 В); $\tau = RC$ – постійна часу ПНЧ, що використовується для задавання повномасштабного вихідного частотного діапазону ($R=1\text{кОм}$, $C=47$ мкФ); f_0 – частота кварцового резонатора мікроконтролера (20МГц) U_0 - стандартний потенціал електрода порівняння в початковій ізопотенціальній точці; n_a - заряд і-го іону.

З експериментальних та довідникових даних відомо, що межі невиключених залишків систематичних похибок такі:

- клас точності іон-селективних перетворювачів складає 0,7%;
- значення стандартного потенціала U_0 електрода порівняння (чутливого елемента) складає

$$q_{U_0} = \pm 2 \text{ мВ};$$

- максимальний температурний коефіцієнт зсуву ОП складає $2 \text{ мкВ}/^\circ\text{C}$;
- температурний коефіцієнт опорної частоти кварцового резонатора, що служить для роботи мікроконтролера складає $k_t=10^{-9}/^\circ\text{C}$;

- відхилення джерела стабільного живлення від номінального значення не перевищує

$$q_{U_{дж}} = \pm 0,002 \text{ В [110]}.$$

Стандартну непевність типу А, отримаємо з експериментальних даних за формулою

$$u_{ApX_j} = \sqrt{\frac{1}{K(K-1)} \sum_{i=1}^K (pX_{ij} - p\bar{X}_j)^2}. \quad (2)$$

Значення стандартної непевності типу А для першої стандартної концентрації при дослідженні активності фториду $C_{ст1} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ($pF=2,55$) складає $u_{AF1} = 1,39 \cdot 10^{-3}$, для другої стандартної концентрації $C_{ст2} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ($pF=2,86$) складає $u_{AF2} = 1,89 \cdot 10^{-3}$, для третьої стандартної концентрації $C_{ст3} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ($pF=3,16$) складає $u_{AF3} = 1,56 \cdot 10^{-3}$, і для четвертої досліджуваної стандартної концентрації $C_{ст4} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ($pF=3,48$) складає $u_{AF4} = 1,62 \cdot 10^{-3}$.

Розраховані за формулою (2) стандартні непевності при вимірюваннях активностей іонів калію для першої стандартної концентрації калію $C_{ст1K} = 0,4 \text{ М}$ ($pK=0,39$) дорівнює $u_{AK1} = 1,83 \cdot 10^{-3}$, а для другої стандартної концентрації калію $C_{ст2K} = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ($pK=3,42$) дорівнює $u_{AK2} = 1,79 \cdot 10^{-3}$. При вимірюванні активності іонів амонійного азоту на стандартних концентраціях $C_{ст1NH4} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ ($pNH_4=5,69$) та $C_{ст2NH4} = 10^{-5} \text{ М}$ ($pNH_4=5$) отримано такі стандартні непевності типу А: $u_{ANH41} = 1,98 \cdot 10^{-3}$ та $u_{ANH42} = 1,88 \cdot 10^{-3}$, відповідно. Непевності типу А для нітратного азоту та фосфату визначено аналогічно до вище розрахованих стандартних непевностей. Вони при вимірюваннях в стандартних концентраціях нітратного азоту $C_{ст1NO3} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ($pNO_3=4,30$) та $C_{ст2NO3} = 10^{-2} \text{ М}$ ($pNO_3=2,0$) дорівнюють $u_{ANO31} = 1,71 \cdot 10^{-3}$ та $u_{ANO32} = 2,24 \cdot 10^{-3}$ і при вимірюваннях в стандартних концентраціях фосфату $C_{ст1P2O5} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ М}$ ($pP_2O_5=6,30$) та $C_{ст2P2O5} = 10^{-5} \text{ М}$ ($pP_2O_5=5,0$) склали $u_{AP2O51} = 2,67 \cdot 10^{-3}$ та $u_{AP2O52} = 2,84 \cdot 10^{-3}$.

За отриманими стандартними непевностями типу А, які отримані в результаті багаторазових

експериментальних дослідженнях при різних діапазонах вимірювання, знайдемо сумарні стандартні непевності типу А для кожної групи активності іонів, які відрізняються тільки типами іон-селективних електродів, за формулою

$$u_{AspXj} = \sqrt{\sum_{i=1}^n u_{ApXij}^2} \quad (3)$$

Підставляючи у формулу (3) отримані сумарні стандартні непевності типу А за допомогою засобу вимірювання активності іонів фториду (F) одержимо сумарну непевність, що дорівнює: $u_{AspF} = 3,25 \cdot 10^{-3}$. Розраховавши аналогічним чином сумарні непевності активності іонів калію, амонійного азоту, нітратного азоту і фосфату, одержимо такі числові значення $u_{AspK} = 2,56 \cdot 10^{-3}$, $u_{AspNH_4} = 2,73 \cdot 10^{-3}$, $u_{AspNO_3} = 2,82 \cdot 10^{-3}$, $u_{AspP_2O_5} = 3,89 \cdot 10^{-3}$, відповідно.

Припускаючи те, що закон розподілу іон-селективних електродів (первинних перетворювачів) є нормальним, стандартну непевність типу В, яка вноситься зведеною похибкою $\gamma=0,7\%$ іон-селективного перетворювача розрахуємо за формулою [110]:

$$u_{B_{El}} = \frac{gpX_{норм}}{k \cdot 100\%}, \quad (4)$$

де $pX_{норм}$ – нормоване значення активності іонів, яке дорівнює 0,3; k – коефіцієнт охоплення для нормального закону розподілу, який дорівнює 2,1 для ймовірності 0,96.

Отже, підставляючи відомі числові значення у рівняння (4), отримаємо стандартну непевність типу В, що вноситься іон-селективними електродами, яка не перевищує $u_{B_{El}} = 0,001$.

В припущенні про нормальний закон розподілу стандартного потенціалу електрода порівняння, стандартну непевність типу В визначимо за формулою [110]:

$$u_{B_{Q_{U_0}}} = \frac{Q_{U_0}}{k} = 0,95 \text{ мВ}. \quad (5)$$

Стандартна непевність типу В, що вноситься ОП за рахунок температурного зсуву розраховується за формулою

$$u_{B_{оп}} = \frac{t_{норм} d_{оп}}{\sqrt{3}}, \quad (6)$$

де $t_{норм}$ - номінальне значення вимірюваної температури при якій проводилося калібрування (25 °С);
 $d_{оп}$ - відносна похибка ОП, що визначається за формулою

$$d_{оп} = \frac{U_{зmax}}{U_{вих}} = 0,2 \cdot 10^{-3}, \quad (7)$$

де $U_{вих}$ - вихідна напруга ОП AD820, яка складає $U_{вих} = 1 \text{ В}$;
 $U_{зmax}$ - максимальна напруга зміщення $U_{зmax} = U_{зм} \cdot K = 0,2 \text{ мВ}$, при коефіцієнті підсилення $K=10$ і нормованій напрузі зсуву $U_{зс} = 20 \text{ мВ}$.

Непевність, що розраховується за формулою (6) складає $u_{B_{оп}} \approx 2,89 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{С}$.

Стандартну непевність типу В, що вноситься нестабільністю джерела живлення опорної напруги в припущенні про рівномірний закон розподілу похибки відхилення $q_{U_{дж}} = \pm 2 \text{ мВ}$, визначимо за формулою [110]

$$u_{B_{U_{дж}}} = \frac{Q_{U_{дж}}}{\sqrt{3}} \approx 1,16 \text{ мВ}. \quad (8)$$

Непевність типу В, що вноситься перетворювачем напруги в частоту у засобу вимірювання активності іонів, в припущенні про рівномірний закон розподілу відносної похибки нелінійності δ_n в середині меж вимірювання розрахуємо за формулою

$$u_{B_{пнч}} = \frac{d_n pX_{норм}}{\sqrt{3} \cdot 100\%} = 3,5 \cdot 10^{-6}. \quad (9)$$

Комбіновану стандартну непевність типу В з урахуванням стандартних непевностей розрахованих за формулами (4) - (9) і рівняння перетворення (1) знайдемо за виразом

$$u_{Bs}^2 = \left(\frac{\partial N_{U/F}}{\partial pX_i} \right)^2 [u_{B_{El}}^2 + u_{B_{пнч}}^2] + \left(\frac{\partial N_{U/F}}{\partial U_0} \right)^2 u_{B_{Q_{U_0}}}^2 +$$

$$\left(\frac{\partial N_{U/F}}{\partial t}\right)^2 u_{B_{оп}}^2 + \left(\frac{\partial N_{U/F}}{\partial U_{ДЖ}}\right)^2 u_{B_{U_{ДЖ}}}^2, \quad (10)$$

де $\frac{\partial N_{U/F}}{\partial pX_i} = \frac{a(273,16+t)U_{ДЖ}f_0t}{\left[U_0 - \frac{a(273,16+t)}{n}pX_i\right]^2 k_2 n} = 12,98$ [рХ⁻¹] - коефіцієнт чутливості за активністю іонів при

температурі 25 °С;

$$\frac{\partial N_{U/F}}{\partial U_0} = -\frac{U_{ДЖ}f_0t}{\left[U_0 - \frac{a(273,16+t)}{n}pX_i\right]^2 k_2} = -0,22$$
 [В⁻¹] - коефіцієнт чутливості за напругою стандартного

потенціалу електрода порівняння;

$$\frac{\partial N_{U/F}}{\partial t} = \frac{apX_i U_{ДЖ} f_0 t}{\left[U_0 - \frac{a(273,16+t)}{n}pX_i\right]^2 k_2 n} = 0,3$$
 [1/°С] - коефіцієнт чутливості за додатково вимірюваною

температурою;

$$\frac{\partial N_{U/F}}{\partial U_{ДЖ}} = \frac{f_0 t}{\left[U_0 - \frac{a(273,16+t)}{n}pX_i\right]^2 k_2} = -9,08$$
 [В⁻¹] - коефіцієнт чутливості за напругою джерела

стабільного живлення перетворювача напруги в частоту.

Підставляючи розраховані значення частинних похідних і непевностей типу В у рівняння (10) отримаємо комбіновану стандартну непевність типу В, що дорівнює $u_{B_s} = 16,76 \cdot 10^{-3}$ [рХ].

Враховуючи сумарні стандартні непевності типу А отримані на основі експериментальних даних для різних іон-селективних перетворювачів та комбіновану непевність типу В розрахуємо сумарну непевність результату вимірювання за формулою

$$u_{spX_j} = \sqrt{u_{A_{spX_j}}^2 + u_{B_s}^2}. \quad (11)$$

Отже, підставляючи розраховані значення непевностей у формулу (11) отримаємо такі сумарні стандартні непевності:

- в результаті вимірювань активності іонів фториду $u_{spF} = 17,07 \cdot 10^{-3}$ [рХ];
- в результаті вимірювань активності іонів калію $u_{spK} = 16,95 \cdot 10^{-3}$ [рХ];
- в результаті вимірювань активності іонів амонійного азоту $u_{spNH_4} = 16,98 \cdot 10^{-3}$ [рХ];
- в результаті вимірювань активності іонів нітратного азоту $u_{spNO_3} = 17,0 \cdot 10^{-3}$ [рХ];
- в результаті вимірювань активності іонів фосфату $u_{spP_2O_5} = 17,21 \cdot 10^{-3}$ [рХ].

Розширені стандартні непевності вимірювань активності іонів розрахуємо за формулою:

$$U_{0,96 pX_j} = k u_{spX_j}, \quad (12)$$

де k – коефіцієнт охоплення, який для ймовірності 0,96 приблизно складає 2,1.

Таким чином, підставляючи сумарні непевності у рівняння (12), отримаємо такі числові значення розширених непевностей вимірювань:

- активності іонів фториду $U_{0,96 pF} = 35,85 \cdot 10^{-3}$ [рХ];
- активності іонів калію $U_{0,96 pK} = 35,6 \cdot 10^{-3}$ [рХ];
- активності іонів амонійного азоту $U_{0,96 pNH_4} = 35,66 \cdot 10^{-3}$ [рХ];
- активності іонів нітратного азоту $U_{0,96 pNO_3} = 35,7 \cdot 10^{-3}$ [рХ];
- активності іонів фосфату $U_{0,96 pP_2O_5} = 36,14 \cdot 10^{-3}$ [рХ].

Таким чином, використавши під час вимірювань розроблений в [4] засіб вимірювання активності іонів отримано такі результати:

- при вимірюванні активності іонів фториду рF = 3,013 ± 0,035, при р=0,96;
- при вимірюванні активності іонів калію рK = 1,905 ± 0,035, при р=0,96;
- при вимірюванні активності іонів амонійного азоту рNH₄ = 5,345±0,035, при р=0,96;
- при вимірюванні активності іонів нітратного азоту рNO₃ = 3,150 ± 0,035, при р=0,96;
- при вимірюванні активності іонів фосфату рP₂O₅ = 5,650 ± 0,036, при р=0,96.

Висновки

Запропоноване метрологічного забезпечення вимірювань активності іонів дозволяє виконувати оцінювання характеристик точності вимірювань з урахуванням міжнародних стандартів до подання якості вимірювань, забезпечує міжнародну єдність вимірювань активності іонів та дозволяє порівнювати результати вимірювань активності іонів з результатами, отриманими різними лабораторіями в різних країнах світу.

Література

1. Титриметрические методы анализа неводных застворов / [Безуглый В.Д., Худякова Т.А., Шкодин А.М. и др.]. – М.: Химия, 1986. – 384 с.
2. Стенцель Й.І. Метрологія та технологічні вимірювання в хімічній промисловості: [навч. посібник. Ч. 2] / Й. І. Стенцель. – Луганськ: СУНУ, 2000. – 263 с.
3. Дідич В.М. Потенціометричні засоби вимірювання активності іонів складових елементів гумусу в ґрунті / В.М. Дідич, О.М. Васілевський, В.О.Поджаренко // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – №5. – 2008. – С. 5 – 10.
4. Васілевський О.М. Оцінка статичних метрологічних характеристик вимірювального каналу активності іонів [Електронне наукове фахове видання] / О.М.Васілевський, В.М. Дідич, В.О. Поджаренко // Наукові праці Вінницького національного технічного університету. – 2009. - №4. – Режим доступу до журн.: <http://praci.vntu.edu.ua/article/view/1044/99>.
5. ISO/IEC Guide 98-1:2009 «Uncertainty of measurement – Part 1: Introduction to the expression of uncertainty in measurement». – Geneva (Switzerland): ISO. – 2009. – 32 p.
6. IEC GUIDE 115-2007 «Application of uncertainty of measurement to conformity assessment activities in the electrotechnical sector». – Geneva (Switzerland): IEC. – 2007. – 54 p.
7. Васілевський О.М. Основи теорії невизначеності вимірювань: [навчальний посібник] / О. М. Васілевський, В. Ю. Кучерук. – Херсон: Олді-плюс, 2013. – 224 с. - ISBN 978-966-2393-86-6 (2-ге видання).
8. Васілевський О.М. Елементи теорії побудови потенціометричних засобів вимірювального контролю активності іонів з підвищеною вірогідністю : [монографія] / О. М. Васілевський, В. М. Дідич. - Вінниця: ВНТУ. – 2013. – 176 с. – ISBN 978-966-641-505-2.

References

1. Titrimetric methods for analyzing non-aqueous zastvorov / [Bezugliy V.D., Khudyakova T.A., Shkodin A.M. and others]. – M.: Khimiya, 1986. – 384 p.
2. Stencil Y.I. Metrology and measurement technology in the chemical industry. – Lugansk: SUNU, 2000. – 263 p.
3. Didich V. M., Vasilevskiy O. M., Podzharenko V. O. Potentiometric measuring ion activity of the constituent elements of humus in the soil // Herald Vinnitsa Polytechnic Institute. – №5. – 2008. – pp. 5 – 10.
4. Vasilevskiy O. M., Didich V. M., Podzharenko V. O. Static assessment of the metrological characteristics of the measuring channel ion activity [Electronic scientific specialized edition] // Scientific works of Vinnitsia National Technical University. – 2009. - №4. – Mode of access to the magazine: <http://praci.vntu.edu.ua/article/view/1044/99>.
5. ISO/IEC Guide 98-1:2009 «Uncertainty of measurement – Part 1: Introduction to the expression of uncertainty in measurement». – Geneva (Switzerland): ISO. – 2009. – 32 p.
6. IEC GUIDE 115-2007 «Application of uncertainty of measurement to conformity assessment activities in the electrotechnical sector». – Geneva (Switzerland): IEC. – 2007. – 54 p.
7. Vasilevskiy O. M., Kucheruk V. Y. Fundamentals of the theory of uncertainty of measurement: [Tutorial]. - Kherson: Oldi-plys, 2013. – 224 p. – ISBN 978-966-2393-86-6 (second edition).
8. Vasilevskiy O. M., Didich V. M. Elements of the theory of building funds potentiometric measuring control activity of ions with higher probability [monograph]. - Vinnitsia: VNTU. – 2013. – 176 p. – ISBN 978-966-641-505-2.

Рецензія/Peer review : 6.5.2014 р. Надрукована/Printed :25.6.2014 р.