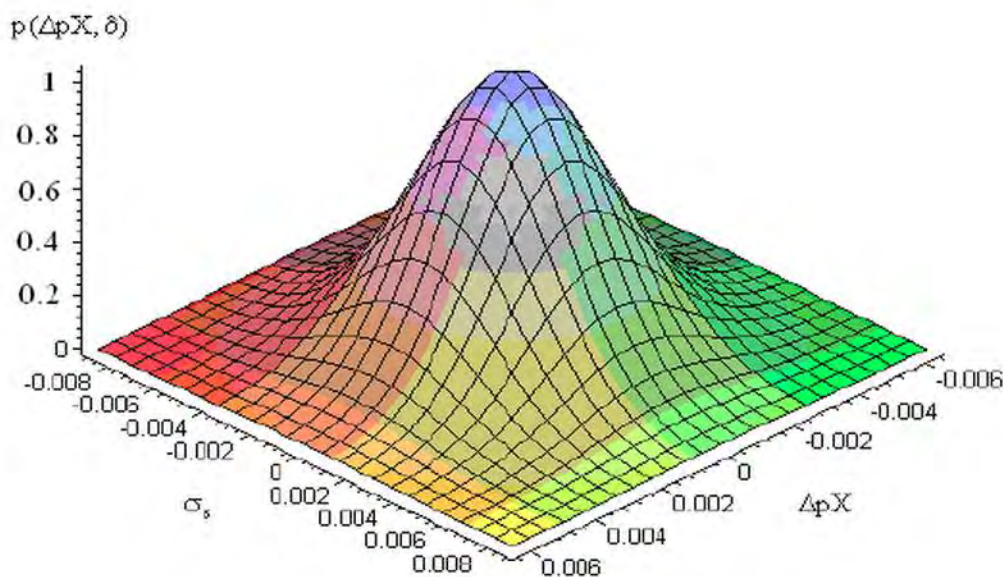


**О. М. Васілевський**  
**В. М. Дідич**

**ЕЛЕМЕНТИ ТЕОРІЇ ПОБУДОВИ  
ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИХ ЗАСОБІВ  
ВИМІРЮВАЛЬНОГО КОНТРОЛЮ  
АКТИВНОСТІ ІОНІВ З ПІДВИЩЕНОЮ  
ВІРОГІДНІСТЮ**



Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України  
Вінницький національний технічний університет

**ЕЛЕМЕНТИ ТЕОРІЇ ПОБУДОВИ  
ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИХ ЗАСОБІВ  
ВИМІРЮВАЛЬНОГО КОНТРОЛЮ  
АКТИВНОСТІ ІОНІВ  
З ПІДВИЩЕНОЮ ВІРОГІДНІСТЮ**

Монографія

Вінниця  
ВНТУ  
2013

УДК 621.317  
ББК 30.10  
В19

Рекомендовано до друку Вченою радою Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України (протокол № 3 від 25.10.2012 р.)

Рецензенти:

**В. П. Квасніков**, доктор технічних наук, професор

**В. Г. Петрук**, доктор технічних наук, професор

**Васілевський, О. М.**

В19 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

У монографії розроблені і науково обґрунтовані теоретичні засади і практичні аспекти підвищення вірогідності контролю активності іонів за допомогою потенціометричних засобів в складних умовах отримання виміральної інформації. Розроблено та математично описано удосконалений метод прямої потенціометрії, методи підвищення методичної та інструментальної складових вірогідності контролю, а також метрологічне забезпечення вимірвальних каналів активності іонів із врахуванням міжнародних підходів до оцінювання якості вимірювань.

**УДК 621.317**  
**ББК 30.10**

**ISBN 978-966-641-505-2**

© О. Васілевський, В. Дідич, 2013

## ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ .....	6
ВСТУП .....	7
1 СТАН ПИТАННЯ ТА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	9
1.1 Проблеми контролю складових елементів гумусу в ґрунті ...	9
1.2 Аналіз існуючих методів контролю активності іонів складових елементів гумусу в ґрунті .....	11
1.3 Огляд та аналіз існуючих засобів контролю активності іонів складових елементів гумусу в ґрунті .....	16
1.4 Класифікація та порівняльний аналіз засобів контролю складових елементів гумусу в ґрунті .....	19
1.5 Аналіз та дослідження об'єкта контролю .....	24
1.5.1 Дослідження ґрунту, як середовища формування складових елементів гумусу.....	24
1.5.2 Структура гумусу та особливості процесу гумусоутворення .....	30
1.5.3 Аналіз хімічного складу гумусу в ґрунтах.....	34
1.6 Висновки.....	44
2 МЕТОДОЛОГІЯ ПІДВИЩЕННЯ МЕТОДИЧНОЇ СКЛАДОВОЇ ВИРОГІДНОСТІ КОНТРОЛЮ АКТИВНОСТІ ІОНІВ .....	45
2.1 Удосконалений потенціометричний метод вимірювального контролю активності іонів .....	45
2.2 Узагальнені принципи побудови потенціометричних методів та засобів вимірювального контролю .....	51
2.2.1. Потенціометричний метод вимірювання активності іонів, що побудований за принципом послідовного наближення	51
2.2.2 Потенціометричний метод вимірювання активності іонів, що побудований за принципом час-імпульсного перетворення.....	55
2.2.3 Потенціометричний метод вимірювання активності іонів, що побудований за принципом перетворення напруги в частоту.....	63
2.3 Спосіб та принцип вимірювання температури, що використовується для удосконалення методу прямої потенціометрії.....	69

2.3.1 Лінеаризація рівняння перетворення ВК температури..	71
2.3.2 Вплив домішок і дефектів кристалічної решітки на температуру терморезистивного вимірювального перетворювача .....	72
2.3.3 Критерії вибору металу терморезистора.....	74
2.4 Порівняння принципів реалізації удосконаленого потенціометричного методу вимірювання та розрахунків їх коефіцієнтів повноти контролю.....	75
2.5 Висновки.....	78
<b>3 МЕТОДОЛОГІЯ ПІДВИЩЕННЯ ІНСТРУМЕНТАЛЬНОЇ СКЛАДОВОЇ ВІРОГІДНОСТІ КОНТРОЛЮ АКТИВНОСТІ ІОНІВ.</b>	<b>80</b>
3.1 Вимірювальний канал активності іонів на основі АЦП послідовного наближення та дослідження його інструментальних похибок.....	80
3.2 Вимірювальний канал активності іонів на основі час-імпульсного перетворювача та дослідження його інструментальних похибок.....	83
3.3 Вимірювальний канал активності іонів на основі перетворювача напруги в частоту та дослідження його інструментальних похибок.....	86
3.4 Вимірювальний канал температури на основі перетворювача напруги в частоту та дослідження його інструментальних похибок.....	88
3.5 Дослідження комбінованих інструментальних похибок ЗАК складових елементів гумусу в ґрунті, що містять додатковий ВК температури .....	90
3.6 Дослідження статичних метрологічних характеристик вимірювальних каналів побудованих на основі ПНЧ .....	92
3.6.1 Статичні метрологічні характеристики ВК активності іонів складових елементів гумусу в ґрунті.....	92
3.6.2 Статичні метрологічні характеристики ВК температури.	98
3.7 Метод корекції адитивної і мультиплікативної складових похибок.....	102
3.8 Оцінювання вірогідності автоматизованого контролю активності іонів складових елементів гумусу в ґрунті.....	109
3.9 Висновки.....	115

4 ПРАКТИЧНА РЕАЛІЗАЦІЯ, МЕТРОЛОГІЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИХ ЗАСОБІВ КОНТРОЛЮ .....	118
4.1 Методика інженерного проектування та апаратно-програмна реалізація пристрою контролю .....	118
4.1.1 Методика інженерного проектування пристрою контролю та розробка принципової схеми .....	118
4.1.2 Рекомендації щодо розробки програмного забезпечення .....	125
4.2 Метрологічне забезпечення засобів вимірювального контролю активності іонів .....	126
4.2.1 Методика оцінювання непевності результатів вимірювання температури .....	128
4.2.2 Методика оцінювання непевності результату вимірювання активності іонів .....	132
4.3 Методики калібрування засобів вимірювального контролю методом градуовального графіка та їх експериментальні дослідження .....	139
4.3.1 Калібрування ВК активності іонів із фторидселективним електродом та експериментальні дослідження його похибок ....	139
4.3.2 Калібрування ВК активності іонів калію та експериментальні дослідження його похибок .....	142
4.3.3 Калібрування ВК активності іонів амонійного азоту та експериментальні дослідження його похибок .....	145
4.3.4 Калібрування ВК активності іонів нітратного азоту та експериментальні дослідження його похибок .....	148
4.3.5 Калібрування ВК активності іонів фосфатів та експериментальні дослідження його похибок .....	151
4.4 Висновки .....	154
ПІСЛЯМОВА .....	156
ЛІТЕРАТУРА .....	159
ДОДАТОК А .....	171
ДОДАТОК Б .....	172
ДОДАТОК В .....	173

## СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

АЦП	аналого-цифровий перетворювач
ВК	вимірвальний канал
ВП	вимірвальний перетворювач
ГПК	грунтовий поглинаючий комплекс
ЗАК	засіб автоматизованого контролю
ЕРС –	електрорушійна сила
ІСЕ –	іон-селективний електрод
МС –	мікроконтролер
МП –	масштабний перетворювач
МХ –	метрологічні характеристики
ОК –	об'єкт контролю
ОП –	операційний підсилювач
ПБА –	період біологічної активності
ПП –	пристрій порівняння
ПНЧ –	перетворювач напруга-частота
СКВ –	середньо квадратичне відхилення
ЦАП –	цифро-аналоговий перетворювач
$u_A$ –	непевність типу А
$u_B$ –	непевність типу В
$u_s$ –	сумарна стандартна непевність
$\tilde{u}_s$ –	відносна сумарна стандартна непевність
U –	розширена непевність
$t_p(v_{eff})$ –	квантиль розподілу Стюдента
$v_{eff}$ –	ефективне число ступенів вільності
$r(x_i, x_j)$ –	коефіцієнт кореляції
$\Delta_p$ –	довірчі межі

## ВСТУП

На всіх етапах розвитку людського суспільства родючість ґрунту, від якої залежать якісні та кількісні показники врожайності, була, є і буде найголовнішою турботою агропромислового комплексу України. Постійне вивчення та дослідження властивостей ґрунтів і оцінка їх потенціальних можливостей в плані забезпечення врожайності є неодмінним супутником сучасного сільського господарства, що націлене на розробку інтенсивних методів вирощування сільськогосподарських культур. Ґрунт, як будь-яке природне тіло біосфери (вода, торф, вугілля), обов'язково вміщує в собі продукти життєдіяльності мікроорганізмів, які посилюють його родючість. Одним з таких найважливіших продуктів є гумус – специфічний органічний субстрат, який характеризує ґрунт в плані його потенційної родючості. Гумусоутворення являє собою дуже складний фізико-хімічний процес, що протікає під впливом великої кількості зовнішніх випадкових та невідповідних факторів, які ведуть до певної імовірнісної характеристики його складу. Відповідно до міжнародних та державних стандартів з аналізу ґрунтів на сьогодні існує необхідність в точному визначенні кількості основних складових елементів гумусу в ґрунті із заданою вірогідністю. Тому актуальною є задача підвищення точності вимірювання та вірогідності контролю складових елементів гумусу від яких залежать родючість ґрунту, врожайність агропромислового комплексу, хімічна активність ґрунту, оскільки гумус утримує своїми хімічними зв'язками цілу низку дуже корисних для рослин живильних речовин (амонійний азот, калій, нітратний азот, фтор), і фізичні властивості ґрунту, такі як водопроникність, щільність, вологоємність, що напряму впливають на якість врожаю.

У зв'язку з цим, у всіх розвинутих країнах світу постійно проводиться контроль (моніторинг) складових елементів гумусу в ґрунтах, що залучені до сільськогосподарського виробництва. В Україні також існують організаційні структури, що відповідають за проведення таких робіт. В першу чергу це агрохімічні лабораторії різного рівня підпорядкування. Вони у своїй діяльності керуються вимогами стандартів з аналізу ґрунтів, що розроблені у відповідності до наявних техні-



чних засобів забезпечення лабораторних досліджень. В більшості випадків такими засобами є або дуже просте лабораторне обладнання, що не забезпечує потрібної вірогідності та точності аналізу, або дуже складне обладнання (спектрофотометричне, рентгеноструктурне, хроматографічне), яке є дуже дорогим і не всі лабораторії можуть дозволити собі його придбати та потребує значних затрат часу для отримання результату аналізу, або дуже застаріле і в більшості випадків непрацездатне. Проведення аналізів за допомогою такого обладнання – дуже складний та тривалий процес, а сама організація таких агрохімічних аналізів в сучасних економічних умовах дуже віддалена від конкретного сільськогосподарського виробника.

Тому розробка та дослідження потенціометричних засобів контролю складових елементів гумусу в ґрунті, що здатні забезпечити підвищений рівень вірогідності контролю, автоматизувати процедуру визначення вмісту гумусових речовин в ґрунті та підвищити швидкість визначення складу речовин в складних умовах отримання вимірювальної інформації, є важливою та актуальною науковою проблемою.

# 1 СТАН ПИТАННЯ ТА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕНЬ

## 1.1 Проблеми контролю складових елементів гумусу в ґрунті

Продуктивність рослин визначається відповідністю факторів зовнішнього середовища їх біологічним особливостям. Серед факторів життя рослин найважливіша роль належить поживним речовинам. Азот, фосфор, калій і фтор традиційно вважаються основними складовими елементами живлення, які споживаються рослинами в найбільшій кількості. При цьому їх засвоєння відбувається із доступних форм, кількість яких визначає ефективну родючість ґрунтів. На основі даних про склад доступних форм живильних речовин розробляються заходи для регулювання живильного режиму ґрунтів під різні сільськогосподарські культури.

На сьогоднішній день найбільш трудомістким і практично неавтоматизованим є контроль активності іонів таких складових елементів гумусу в ґрунті як:

- амонійний азот;
- нітратний азот;
- фосфат;
- фторид;
- двоокис калію.

Сучасні методи та засоби контролю вказаних складових елементів гумусу в ґрунті характеризуються досить тривалим часом вимірювання і низькою точністю. При цьому в більшості випадків такими засобами контролю є або дуже просте лабораторне обладнання, що не забезпечує потрібної точності аналізу, або дуже складне обладнання (спектрофотометричне, рентгеноструктурне, хроматографічне), яке є досить дорогим і не всі діючі агрохімічні лабораторії можуть дозволити собі його придбати. Проблеми, що виникають в процесі створення автоматизованих засобів контролю з покращеними метрологічними характеристиками, наведені на рис. 1.1.

Низька швидкодія контролю активності іонів складових елементів гумусу в ґрунті пояснюється, перш за все, використанням досить складного лабораторного обладнання, в основі якого лежать складні методи аналізу, що потребують тривалого проміжку часу.

Невисока точність і вірогідність існуючих напівавтоматизованих засобів контролю пояснюються відсутністю до теперішнього часу компактних, мобільних та недорогих засобів вимірювання, що вміщують в собі саме 5 високоточних вимірювальних каналів (ВК), побудованих на сучасній елементній базі, які дозволяють одночасно визначати активність іонів перерахованих основних складових елементів гумусу в ґрунті, а також ВК температури для врахування її при розрахунку активності іонів.

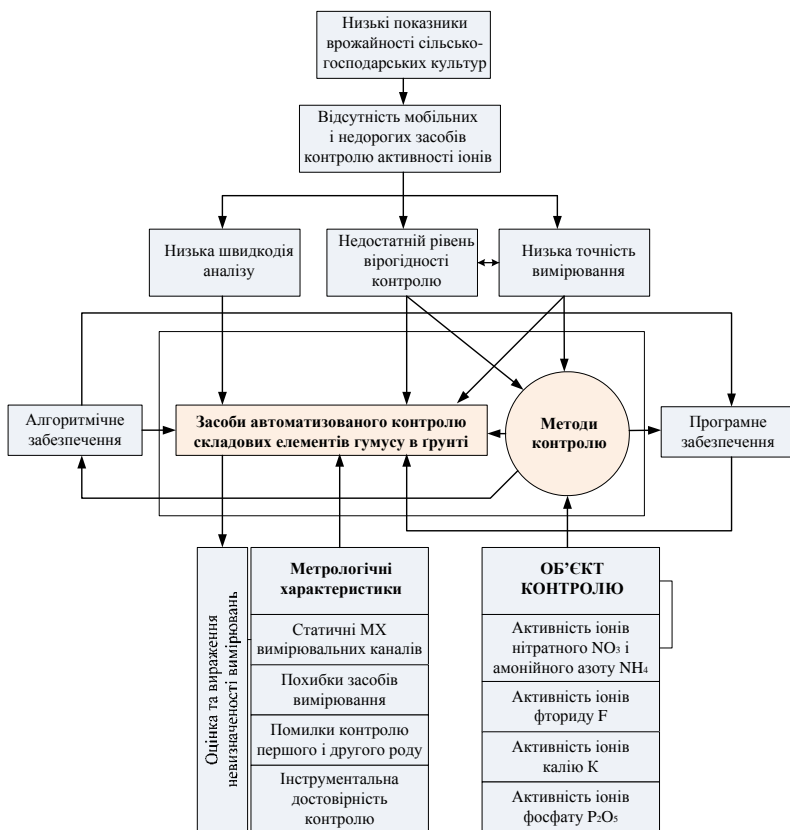


Рисунок 1.1 – Проблеми контролю складових елементів гумусу в ґрунті

Вирішення цих проблем дозволить створити новий клас засобів автоматизованого контролю з покращеними метрологічними характеристиками. В основу побудови таких засобів контролю має бути покладено удосконалення методу автоматизованого контролю, алгоритму контролю і розробка методів підвищення методичної та інструментальної складових вірогідності контролю. Для цього необхідно здійснити аналіз існуючих методів та засобів контролю активності іонів.

## 1.2 Аналіз існуючих методів контролю активності іонів складових елементів гумусу в ґрунті

Найбільш широкоживаними на теперішній час фізико-хімічними методами вимірювання активності (концентрації) іонів є: амперометричний метод, метод високочастотного титрування, спектрофотометричний метод, хронокондуктометричний метод та метод прямої потенціометрії.

Амперометричний метод заснований на вимірюванні сили струму, що проходить через електрохімічний елемент при відомих умовах. Ця сила струму залежить від концентрації носіїв електричного заряду. В таких умовах на основі вимірювання сили струму можна після градування визначити концентрацію наявних видів частинок [1–3]. Гранічний дифузний струм для твердого стаціонарного електрода описується таким рівнянням перетворення:

$$i_d = \frac{n S F D}{\delta} c, \quad (1.1)$$

де  $n$  – кількість електронів, що приймають участь в електродній реакції;  $F$  – число Фарадея;  $S$  – площа поверхні індикаторного електрода;  $D$  – коефіцієнт дифузії деполаризатора;  $c$  – концентрація досліджуваного середовища;  $\delta$  – диференціальна товщина дифузного шару.

Одною із важких особливостей амперметричного методу є можливість аналізу багатокомпонентних сумішей речовин. При використанні диференційних розчинів можливо аналізувати двох- і трьохкомпонентні суміші речовин.

Відносна похибка амперметричного методу складає близько 1 % при титруванні за методом осадження. Але цей метод є найбільш ефективним при оптимальній концентрації іонів  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> [4]. При

вищих концентраціях спостерігаються «невірні ділянки» чи загини, а при менших – прямокутні ділянки. До недоліків амперометричного методу відноситься: сильна залежність дифузійного струму від температури, часу електролізу, що характеризує диференціальну товщину дифузного шару, яка входить у рівняння (1.1), а також те, що дифузний струм визначається в мікроамперах, а це приводить до сильного впливу шумів та завад на інформаційних сигнал.

У зв'язку з тим, що рівняння перетворення, яке реалізує амперометричний метод сильно залежить від часу і температури досліджуваного середовища та оптимальна концентрація складає тільки  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, подальше використання цього методу є неможливим, оскільки діапазон вимірювання активності іонів складових елементів гумусу в ґрунті змінюється в межах від  $10^{-6}$  до  $0,5$  моль/дм<sup>3</sup>.

Метод високочастотного титрування полягає у визначенні ємнісного опору на високій круговій частоті електричної ємності шару досліджуваної емульсії, взятої для аналізу [1]:

$$X_c = \frac{1}{\omega C}, \quad (1.2)$$

де  $\omega$  – кругова частота ( $\omega = 2\pi f$ );  $C$  – електрична ємність шару досліджуваних емульсій ( $C = \epsilon S/d$ ).

Великі значення кругової частоти та ємності приводять до суттєвого зниження ємнісного опору, що робить можливим проведення аналітичних визначень. Цей метод дозволяє проводити вимірювання концентрації від декількох молей на 1 дм<sup>3</sup> до  $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Відносна похибка цього методу складає  $\pm 1\%$  [4, 5]. До недоліків методу високочастотного титрування можна віднести неможливість використання водних розчинів, низька чутливість в області малої крутизни нахилу характеристичної кривої, необхідність приготування спеціальних титрандів, що займає досить тривалий проміжок часу та ускладнює реалізацію процедури контролю [5]. Крім того, існує небажана можливість двозначного підрахунку по індикатору титратора, що виникає при переході кривої через максимум.

Спектрофотометричний метод заснований на реєструванні зміни поглинання розчину, що титрується по мірі добавляння титранту. Графічним відображенням таких вимірювань є побудована на основі експериментальних даних кривої титрування, що має точку перелому

(сингулярну точку). Встановлюючи точку перелому на кривій за кінцевою точкою титрування, знаходять витрати титранту і за формулами титриметричного аналізу виконують розрахунки.

Як правило, величиною, що вимірюється в процесі титрування є поглинання досліджуваного розчину  $A$ :

$$A = \lg \frac{I_0}{I}, \quad (1.3)$$

де  $I_0$ ,  $I$  – інтенсивності світлових потоків відповідно до і після проходження кювети з розчином, що фотометрується [6].

Параметр  $A$  можна вимірювати, використовуючи потік високого ступеня монохроматичності, тобто при визначеній довжині хвилі  $\lambda$  у випадку використання спектрофотометра, або в деякому інтервалі довжин хвиль при роботі з фотометром чи фотоелектрокалориметром, коли монохроматизація здійснюється за допомогою світлофільтрів. В аналітичній практиці перший варіант титрування прийнято називати спектрофотометричним, а другий – фотометричним.

Відповідно до (1.3) поглинання  $A$  – результат фотометричного порівняння інтенсивності двох світлових потоків. Це означає, що теоретично принципової різниці між спектрофотометричним і фотометричним методом немає. Цей метод дозволяє вимірювати дуже низькі концентрації до  $10^{-12}$  моль/дм<sup>3</sup> із швидкістю 15–20 хв. Але суттєвим недоліком фотометричного методу є досить висока в порівнянні з розглянутими вище методами відносна похибка, яка складає 2,8–3%, а також вплив розсіяного випромінювання, можливість використання недостатньо чистих індикаторів, вплив похибок внаслідок відхилення від закону Бера та необхідність використання додаткового обладнання (мікробюретки) [4, 7].

В основу хронокондуктометричного методу покладено вимірювання електропровідності розчину за певний проміжок часу титрування. Обов'язковою умовою хронокондуктометричного методу є необхідність подавати титрант з постійною швидкістю. При цьому титрант повинен подаватися з такою швидкістю, щоб реакція встигала проходити до кінця.

При хронокондуктометричному титруванні здійснюється неперервне автоматичне записування кривих титрування через строго визначені проміжки часу. Потім за хронокондуктометричною кривою ви-

значають довжину діаграмної стрічки в міліметрах від початку титрування до точки еквівалентності. Час титрування знаходять за швидкістю переміщення діаграмної стрічки. Час титрування пропорційний певному об'єму стандартного розчину, тому в розрахункові формули входить концентрація стандартного розчину, час протікання певного об'єму стандартного розчину і час титрування речовини, що визначається [1]. При безперервному записуванні кондуктометричної кривої, розрахунки здійснюють за формулою

$$X_A = \frac{LN_B V E_A V_k}{1000 T l V_n}, \quad (1.4)$$

де  $X_A$  – загальний склад речовини, що визначається;  $L$  – довжина діаграмної стрічки, яка відповідає титруванню аліквотної частини досліджуваного розчину;  $N_B$  – нормальність розчину титранту;  $V$  – об'єм пікнометра;  $E_A$  – еквівалентна кількість молей речовини, що визначається;  $T$  – час заповнення пікнометра розчином титранту;  $l$  – швидкість переміщення діаграмної стрічки;  $V_k$  – загальний об'єм розчину, що аналізується;  $V_n$  – об'єм аліквотної частини розчину, що взятий для титрування [1, 8].

Таким чином, автоматичне записування кривих титрування дозволяє зменшити час аналізу, отримати об'єктивні результати і підвищити точність аналізу за рахунок швидкого проведення декількох паралельних титрувань. Відносна похибка даного методу не перевищує  $\pm 2\%$ . Але недоліками хронокондуктометричного методу є залежність рівняння перетворення від часу титрування, що призводить до можливості виникнення значних перехідних процесів, і необхідності забезпечення постійної швидкості подавання титранту та руху діафрагмної стрічки.

В основу методу прямої потенціометрії покладено вимірювання різниці електричних потенціалів між двома електродами. Потенціал електрода залежить від активності іонів – учасників електродних реакцій, температури і тиску. Електрична енергія гальванічного елемента створюється за рахунок зменшення енергії Гіббса в ході хімічної реакції, що протікає в ньому [1]:

$$-\Delta G = nFE, \quad (1.5)$$

де  $n$  – кількість фарадей, що пройшли через ланцюг за час протікання реакції;  $F$  – постійна Фарадея;  $E$  – електрорушійна сила (ЕРС).

В елементі Якобі-Данієля, що замкнутий на опорі, протікає реакція для якої зміна енергії Гіббса виражається відомим рівнянням Вант-Гоффа:

$$-\Delta G = RT \ln K - RT \ln \frac{a_{\text{окисн}}}{a_{\text{відн}}}, \quad (1.6)$$

де  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – температура досліджуваного середовища;  $K$  – константа рівноваги реакції;  $a_{\text{окисн}}$  – активність іонів окисника;  $a_{\text{відн}}$  – активність іонів відновника [1, 9].

Підставляючи вираз (1.5) у вираз (1.6), отримуємо формулу для визначення ЕРС гальванічного елемента

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{окисн}}}{a_{\text{відн}}}. \quad (1.7)$$

В методі прямої потенціометрії в якості гальванічних елементів для визначення активності іонів використовуються іон-селективні електроди. Активну частину селективного електрода складає межа розділу між чутливим елементом цього електрода і досліджуваним середовищем. На цій межі виникає іонообмін, що призводить до встановлення термодинамічної рівноваги, при якій електрохімічні потенціали іонів, що знаходяться по обидві сторони межі розділу, рівні. Ці потенціали значною мірою визначаються активностями іонів, які потрібно вимірювати, причому, ця активність в чутливому елементі постійна, а в досліджуваному середовищі змінна [9, 10].

Можливий діапазон вимірювання методом прямої потенціометрії в якому статична характеристика є лінійною складає від 1 до  $10^6$  моль/дм<sup>3</sup>. Відносна методична похибка не перевищує 0,5–0,8 %. До недоліків відноситься те, що зміна температури має суттєвий вплив на характеристику іон-селективного електрода (біля 0,4 %/°C), а також необхідність часу встановлення потенціалу рівноваги (0,1 мВ/хв.) при миттєвій зміні активності іонів, що призводить до запізнення вимірювального сигналу з іон-селективних електродів [4, 9–12].

Отже, з проведеного аналізу відомих методів вимірювання активності іонів видно, що контролювати складові елементи гумусу в ґрунті з найменшою похибкою та найменшим запізненням можна за допомогою методу прямої потенціометрії. Цей метод забезпечує необхідний діапазон вимірювання, має найменшу похибку, а також існує



можливість його удосконалення шляхом введення додаткових вимірювальних каналів для точнішого визначення ЕРС. Тому далі при побудові нових засобів вимірювання активності іонів складових елементів гумусу в ґрунті будемо використовувати саме метод прямої потенціометрії.

### **1.3 Огляд та аналіз існуючих засобів контролю активності іонів складових елементів гумусу в ґрунті**

З розвитком науки і техніки у світі розробляються та випускаються багато різноманітних приладів для контролю активності іонів складових елементів гумусу в ґрунті як вітчизняного, так і закордонного виробництва. Деякі з них є стаціонарними і можуть використовуватись лише в спеціалізованих лабораторіях, а інші мають малі габарити і використовуються для визначення активності лише певної групи іонів.

Контролювання активності іонів здійснюється на основі діючих на території України таких нормативних документів і стандартів: ГОСТ 26951–86. «Почвы. Определение нитратов ионометрическим методом», ОСТ 10-271-2000. «Ґрунти. Визначення легкорухомого калію з використанням кальцій-хлор витяжки», «Методичні вказівки по визначенню складу рухомого фтору в ґрунтах», «Методические указания по определению азота нитратов и нитритов в почвах, природных водах, кормах и растениях».

Розглянемо типи деяких найбільш відомих приладів для вимірювання активності іонів. Для забезпечення вимірювання активності іонів використовують такі прилади: лабораторні іонометри И-150, И-160, И-500; іонометри «Нитрон»; експрес аналізатори АН-7560, АН-8012, АК-7716; стаціонарні іонометри «АНИОН-4110»; спеціалізована іонометрична лабораторія «Микон-2» та багато інших. Ці прилади забезпечують достатньо широкий діапазон вимірювання від 0 до 14 рХ з відносною похибкою від 2,5 до 5 % [13].

*Іонометр лабораторний И-160* призначений для прямого і непрямого потенціометричного вимірювання активності одновалентних і двовалентних іонів з представленням результатів у цифровій формі і у вигляді аналогового сигналу напруги постійного струму. Прилад може використовуватись в лабораторіях, на підприємствах і в науко-

во-дослідних установах хімічної, металургійної, фармацевтичної промисловостей, в сільському господарстві, медицині, біології, а також в інших галузях народного господарства.

Вимірювання активності здійснюється за допомогою вимірювального перетворювача і набору електродів. Прилад сумісний з такими електродами:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $(\text{Ca}+\text{Mg})^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , що виготовляються в країнах СНД та закордоном.

Основні метрологічні характеристики іонометра И-160 такі: діапазон вимірювання активності іонів від  $10^{-5}$  до 1 моль/дм<sup>3</sup>; гранична відносна похибка вимірювання активності іонів не перевершує  $\pm 5\%$ ; максимальна абсолютна похибка вимірювання активності іонів 0,04 рХ; вірогідність контролю 0,95.

*Мікропроцесорний іонометр И-500* призначений для визначення концентрації (активності) іонів:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , а також для титрування потенціометра при комплектації приладу додатковими пристроями. Застосовується при аналітичному контролі різних об'єктів (грунтів, вод, харчових продуктів і сировини, фарм- і ветпрепаратів, об'єктів навколишнього середовища), а також у виробничих системах безперервного контролю технологічних процесів. Результати вимірювань можуть бути представлені в мВ, одиницях рХ або мг/л. Пристрій И-500 оснащений пристроєм зв'язку з комп'ютером і програмним забезпеченням, що дозволяє управляти процесом вимірювань, здійснювати калібрування, реєструвати результати і динаміку їх змін з виведенням інформації на екран комп'ютера або принтер. И-500 сумісний з іон-селективними електродами більшості вітчизняних і зарубіжних виробників, у тому числі і з комбінованими.

Основні метрологічні характеристики іонометра И-500 такі: діапазон вимірювання активності іонів від  $3 \cdot 10^{-8}$  до 0,5 моль/дм<sup>3</sup>; гранична відносна похибка вимірювання активності іонів не перевершує  $\pm 5\%$  з вірогідністю 0,95.

*Іонометр «Нитрон»* в комплекті з системою електродів, призначений для вимірювання активності іонів рХ, концентрації нітратів в рослинній і сільськогосподарській продукції, ґрунтах, природних і стічних водах іонометричним методом, вимірювання ЕРС з виходу

електродної системи, а також для вимірювання температури в рідких середовищах. Діапазони вимірювання активності іонів від  $-2$  до  $20$  рХ; концентрації нітратів від  $3,1$  до  $9800$  мг/кг; ЕРС від  $-1500$  до  $1500$  мВ. Максимальна абсолютна похибка вимірювання активності не перевищує  $\pm 0,02$  рХ, відносна похибка складає  $\pm 5\%$ , а вірогідність контролю не менша  $0,95$ .

*Спеціалізована іонометрична лабораторія «Микон-2»* складається з іон-селективного електрода серії «ЕЛІТ» в парі з допоміжним електродом і модифікованим іонометром «ЕКСПЕРТ-001» з вбудованими програмами виконання вимірювань і обробки результатів.

Комплекти «МІКОН» випускаються в декількох модифікаціях для вимірювання різних іонів в різних середовищах, що відрізняються тільки типами вживаних іон-селективних електродів і «Практичним керівництвом», в якому описані процедури калібрування і вимірювань, а також нормативні методи пробопідготовки.

Основні метрологічні характеристики спеціалізованої лабораторії «Микон-2» такі: діапазон вимірювання активності іонів від  $0$  до  $20$  рХ; максимальна абсолютна похибка вимірювання активності не перевищує  $0,02$  рХ; зведена похибка вимірювання не перевищує  $2,5\%$ ; вірогідність контролю складає  $0,95$ .

Стаціонарний іонометр «АНИОН-4110» – це триканальний лабораторний іонометр. Він є незамінним у випадках, коли доводиться досить часто проводити багатокомпонентний аналіз проби (до трьох іонів), оскільки має три незалежні канали потенціометрів, кожен з яких зберігає в пам'яті параметри однієї конкретної електродної системи. Таким чином, провівши калібрування на відповідному каналі, надалі в режимі вимірювання можна легко перемкнутися на необхідний канал і знімати дані. Фактично цей прилад об'єднує в собі можливості трьох повноцінних монофункціональних іонометрів при зіставній різниці в ціні приблизно в  $30\%$ .

Головні відмінності цього приладу такі: напівавтоматичне градування із запам'ятовуванням і зберіганням в незалежній пам'яті параметрів від  $2$  до  $6$  стандартів; діагностика електродів за значенням крутизни електродної функції; електронний блокнот на  $100$  груп вимірювань; реєстрація часу і дати; інтерфейс зв'язку RS-232; роз'єм під іон-селективні електроди – BNC.

Основні метрологічні характеристики цього засобу вимірювання активності іонів такі: діапазон вимірювання активності іонів від  $-2$  до  $14$  рХ; максимальна абсолютна похибка вимірювання активності не перевищує  $0,02$  рХ; відносна похибка вимірювання складає  $3\%$ ; вірогідність контролю не менша за  $95\%$ .

Різноманітність приладів для вимірювання активності іонів зумовлює необхідність створення нових мобільних засобів вимірювання основних складових елементів гумусу, що відповідають за процеси гуміфікації ґрунтів, а також їх чіткої класифікації в залежності від багатьох параметрів, зокрема, за діапазоном вимірювання, за точністю вимірювання, за фізичним ефектом, на якому заснований засіб вимірювання активності іонів та багатьма іншими важливими характеристиками.

#### **1.4 Класифікація та порівняльний аналіз засобів контролю складових елементів гумусу в ґрунті**

З проведеного аналізу методів, огляду і аналізу пристроїв для контролю активності іонів випливає, що підвищення вірогідності контролю складових елементів гумусу в ґрунті можливе за рахунок зменшення похибок засобів вимірювань шляхом удосконалення методу вимірювання, і відповідно зменшення методичної похибки вимірювання активності іонів, а також за рахунок побудови високочотних вимірювальних каналів для чітко визначених складових елементів гумусу в ґрунті, що відповідають за процеси гуміфікації ґрунтів. Це обумовлює доцільність подальшої розробки та дослідження нових потенціометричних засобів автоматизованого контролю складових елементів гумусу в ґрунті.

Розглянемо рис. 1.2, на якому наведено усічену структурну схему засобу контролю складових елементів гумусу в ґрунті. Об'єкт контролю з'єднується з первинним перетворювачем (ПП), в якості якого для визначення складових елементів гумусу в ґрунті використовуються іон-селективний електрод та електрод порівняння, вихідний сигнал якого масштабується за допомогою масштабного перетворювача (МП) і обробляється вторинним контрольно-вимірювальним пристроєм, який автоматично розраховує наявність складових елементів гумусу та здійснює процедуру контролю.

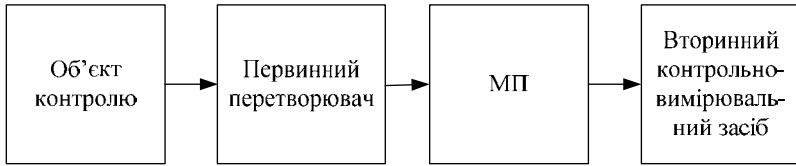


Рисунок 1.2 – Усічена структурна схема засобу контролю активності іонів

З усіченої структурної схеми (див. рис. 1.2) та з проведеного аналізу відомих методів контролю активності іонів впливає класифікація засобів контролю складових елементів гумусу в ґрунті за такими ознаками:

- в залежності від фізичної величини, що вимірюється. З аналізу відомих засобів вимірювання активності іонів видно, що фізична величина об'єкта контролю може бути виражена у вигляді активності іонів ( $pX$ ), масової концентрації ( $C$ ) іонів, молярної концентрації іонів ( $C_m$ ) та окислювально-відновлювального потенціалу ( $Eh$ );

- в залежності від методу вимірювання активності іонів об'єкта контролю. З аналізу відомих методів впливають аналітичні співвідношення, що зв'язують активність з вихідною величиною у вигляді струму, напруги чи інтервалу часу;

- в залежності від типу первинного перетворювача (ПП) (датчика), що використовується при контролі. У відповідності з [4, 14, 15] первинні перетворювачі для вимірювання активності іонів поділяються на: електроди порівняння, іон-селективні електроди (ІСЕ), окислювально-відновлювальні електроди, електроди для вимірювання рН, газові електроди та ферментативні електроди. Якщо в якості датчиків використовуються електрод порівняння, ІСЕ, окислювально-відновлювальний електрод чи електрод для вимірювання рН, то вихідним сигналом є рівень вихідної напруги, яка є функцією від активності іонів або концентрації. Інформативним параметром вихідного сигналу датчика газового електрода та ферментативного електрода є сила електричного струму;

- в залежності від типу вторинного контроль-вимірювального засобу. Вторинний контроль-вимірювальний засіб може бути аналоговим та цифровим. Сучасні пристрої контролю є, як правило, цифро-

Шановний читачу!

Умови придбання надрукованих примірників монографії наведені на сайті видавництва <http://publish.vntu.edu.ua/get/?isbn=978-966-641-505-2>

Уважаемый читатель!

Условия приобретения печатных экземпляров монографии приведены на сайте издательства <http://publish.vntu.edu.ua/get/?isbn=978-966-641-505-2>

Dear reader!

You may order this monograph at the Web page <http://publish.vntu.edu.ua/get/?isbn=978-966-641-505-2>

*Наукове видання*

**Васілевський Олександр Миколайович  
Дідич Володимир Миколайович**

**ЕЛЕМЕНТИ ТЕОРІЇ ПОБУДОВИ  
ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИХ ЗАСОБІВ  
ВИМІРЮВАЛЬНОГО КОНТРОЛЮ  
АКТИВНОСТІ ІОНІВ  
З ПІДВИЩЕНОЮ ВІРОГІДНІСТЮ**

Монографія

Редактор С. Малішевська

Оригінал-макет підготовлено О. М. Васілевським

Підписано до друку 21.01.2013 р.  
Формат 29,7×42¼. Папір офсетний.  
Гарнітура Times New Roman.  
Друк різнографічний. Ум. др. арк. 10,16  
Наклад 100 прим. Зам № 2013-001

Вінницький національний технічний університет,  
КІВЦ ВНТУ,  
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,  
ВНТУ, ГНК, к. 114.  
Тел. (0432) 59-85-32.  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
серія ДК № 3516 від 01.07.2009 р.

Віддруковано у Вінницькому національному технічному університеті,  
в комп'ютерному інформаційно-видавничому центрі,  
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,  
ВНТУ, ГНК, к. 114.  
Тел. (0432) 59-81-59  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
серія ДК № 3516 від 01.07.2009 р.