

Магістерська кваліфікаційна робота на тему:

“Засіб вимірювання активності іонів складових елементів ґрунту та його метрологічне забезпечення”

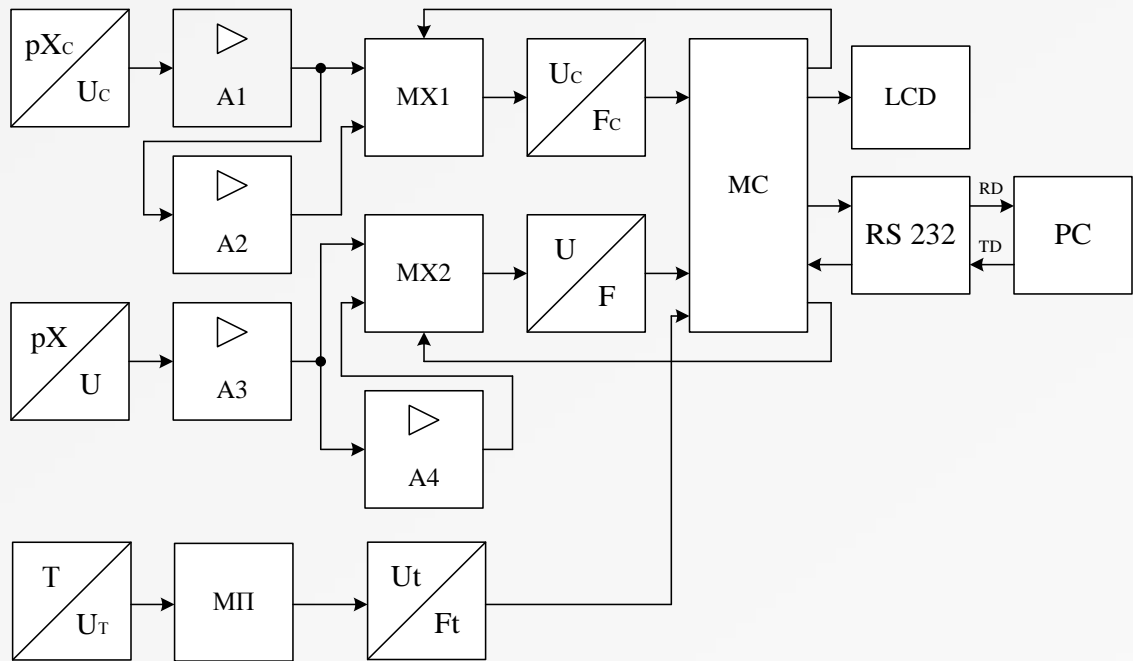
Виконав: ст. гр. ІВТ-16м
Керівник: д.т.н., проф.

Данилюк Є.О.
Васілевський О.М.

Методи вимірювання активності іонів

- **Амперометричний метод** базується на вимірюванні сили струму, який проходить через електрохімічний елемент;
- **Метод високочастотного титрування** полягає у вимірюванні ємнісного опору на високій круговій частоті електричної ємності з досліджуваною емульсією;
- **Спектрофотометричний метод** базується на визначенні зміни поглинання розчину поступово з додаванням титранта;
- **Метод хронокондуктометричного титрування** полягає в процесі вимірювання електропровідності розчину протягом деякого інтервалу часу;
- **Метод прямої потенціометрії** базується на процесі вимірювання різниці потенціалів на двох електродах

Структурна схема вимірювального засобу активності іонів та рівняння перетворення



До складу ЗВ активності іонів реалізованого на ПНЧ входять: іон-селективний перетворювач (pX/U) та електрод порівняння (pXC/UC); два операційні підсилювачі в кожному із ЗВ активності іонів (A1 – A4) для забезпечення вимірювання як позитивних, так і негативних значень величини pX; мультиплектори (MX1 та MX2); ПНЧ (UC/FC і U/F) для перетворення потенціалів електроду порівняння UC/FC та іон-селективного електрода U/F в частоту; мікроконтролер (MC); рідкокристалічний дисплей (LCD); перетворювач рівнів напруги (RS232) для послідовної передачі даних до комп'ютера PC. А також ВК температури, який складається з терморезистивного перетворювача, МП та ПНЧ.

Рівняння перетворення запропонованого ЗВ активності іонів, що побудований за принципом

• Для правки структури

$$N_{UT} = \frac{U_{max} f_0 \tau}{\left(\frac{6.27 \times 10^{-6} F}{n_a} \right) \left(\frac{pX_1}{k} \right)}$$

Рівняння перетворення ВК температури побудованого на основі ПНЧ, що входить до складу ЗВ складових елементів гумусу в ґрунті

$$N_{тпнч} = \frac{4U_{max} \tau f_0}{kH_{set}}$$

• Второй уровень структуры

– Третий уровень структуры

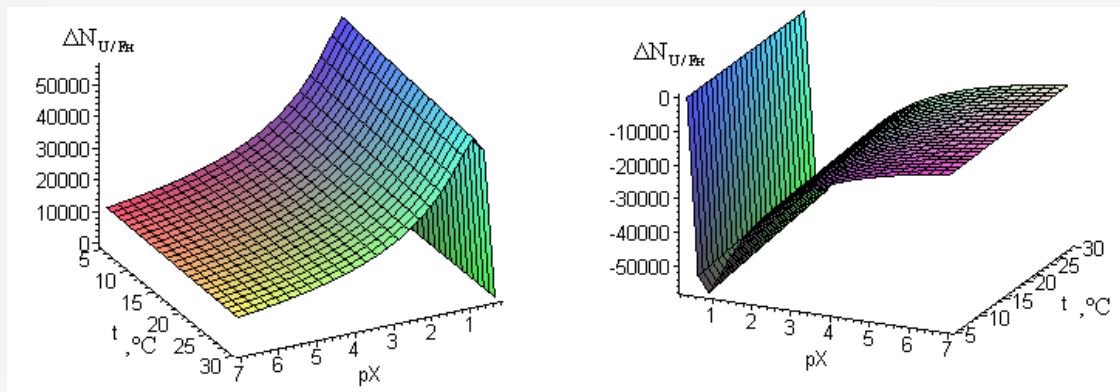
• Четвертый уровень структуры

структуры

– Пятый уровень структуры

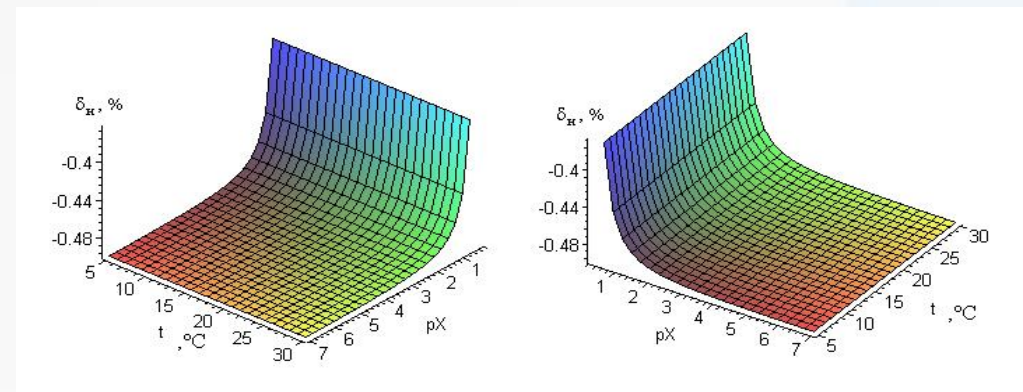
структуры

Метрологічні характеристики ВК активності іонів на основі ПНЧ



Характеристики зміни абсолютної похибки нелінійності номінальної функції перетворення

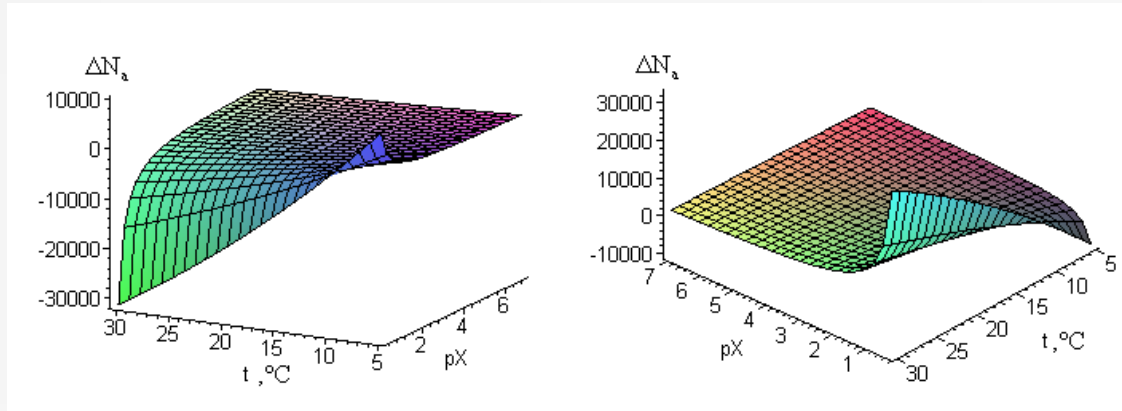
$$\Delta N_{U/FH} = S'_{U/F} \cdot (pX_i - pX_{iH})^2 + S''_{U/F} \cdot (pX_i - pX_{iH})^3$$



Відносна похибка нелінійності номінальної функції

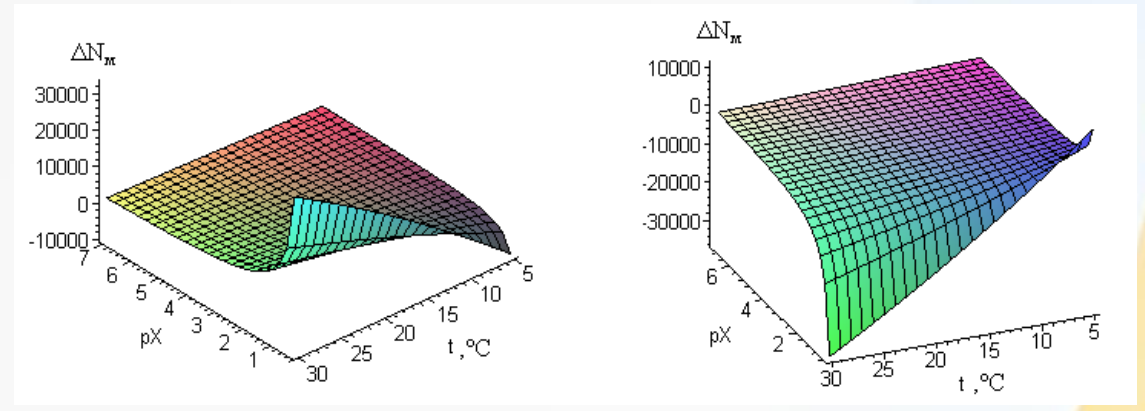
$$\delta_H = \frac{\Delta N_{U/FH}}{S_{U/F} \cdot (pX_i - pX_{iH})}$$

Метрологічні характеристики ВК активності іонів



Абсолютна адитивна похибка перетворення активності іонів в умовах зміни температури

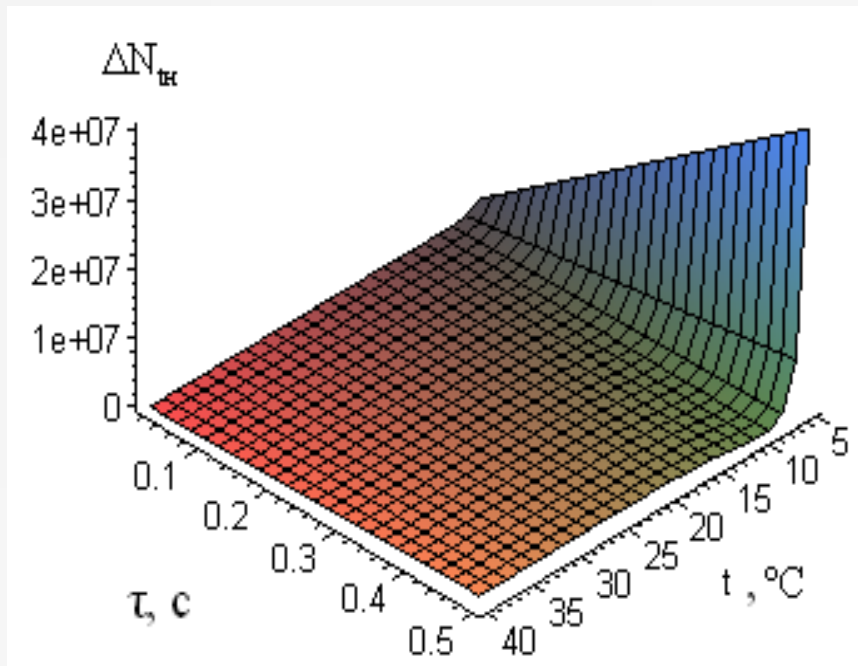
$$\Delta N_a = \beta_{0t} \cdot (t - t_H) + \beta'_{0t} \cdot (t - t_H)^2$$



Абсолютна мультиплікативна похибка перетворення активності іонів в умовах зміни температури

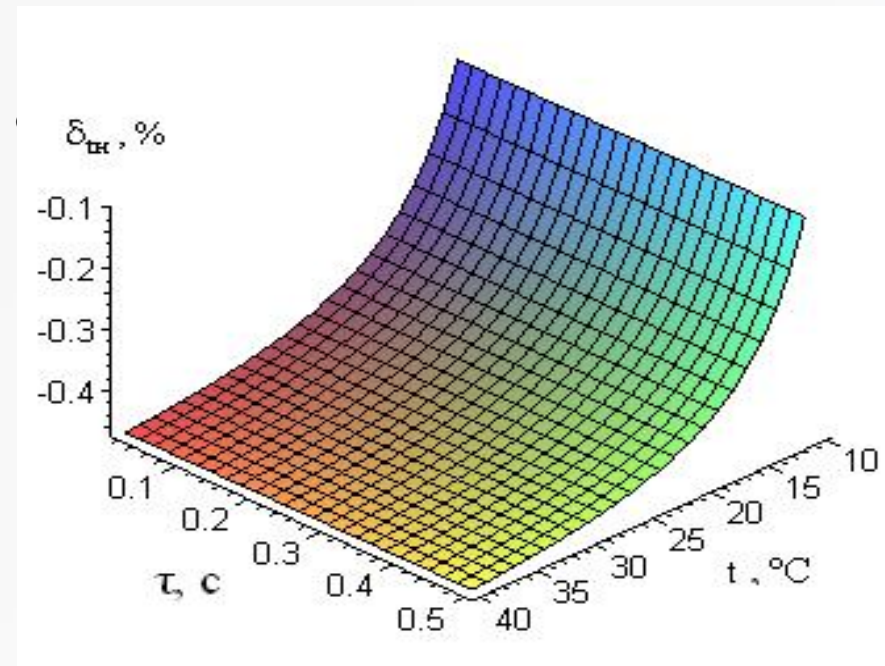
$$\Delta N_m = \alpha_{0t} pX_i (t - t_H)$$

Метрологічні характеристики ВК температури



Абсолютна похибка нелінійності номінальної функції

$$\Delta N_{тн} = S'_t \cdot (t - t_H)^2 + S''_t \cdot (t - t_H)^3$$



Відносна похибка нелінійності номінальної функції

СТРУКТУРЫ

• Четвертый

уровень

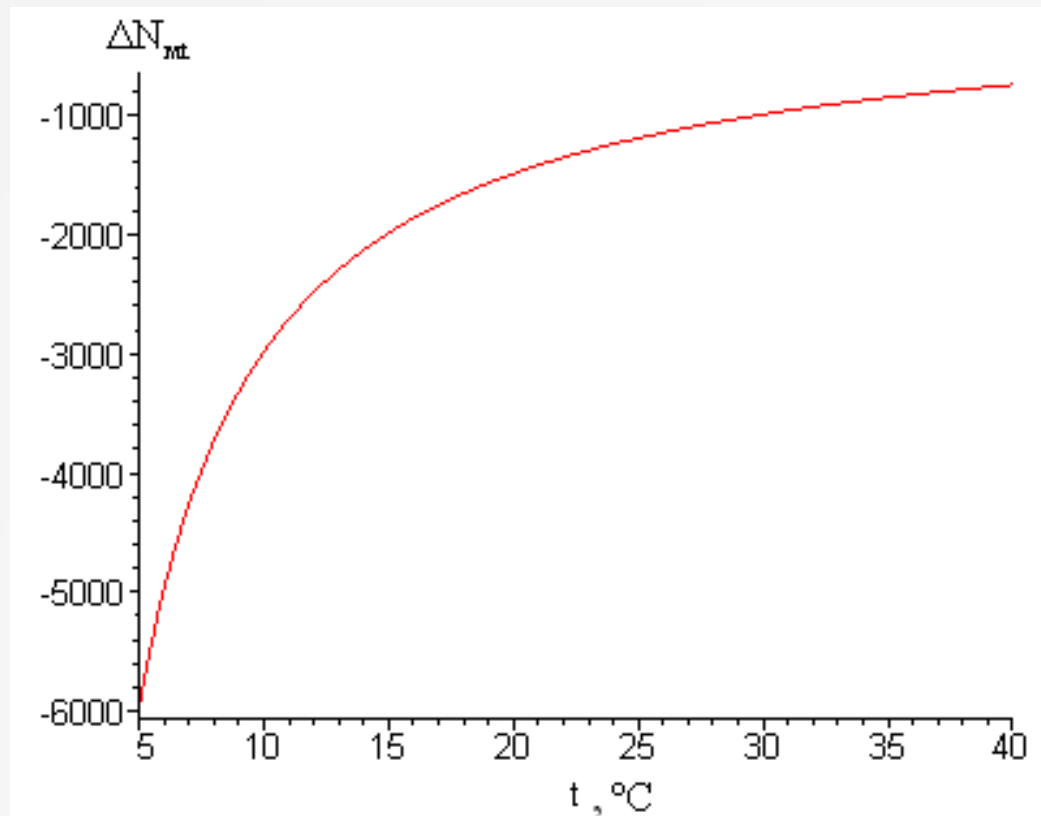
СТРУКТУРЫ

– Пятый уровень

СТРУКТУРЫ

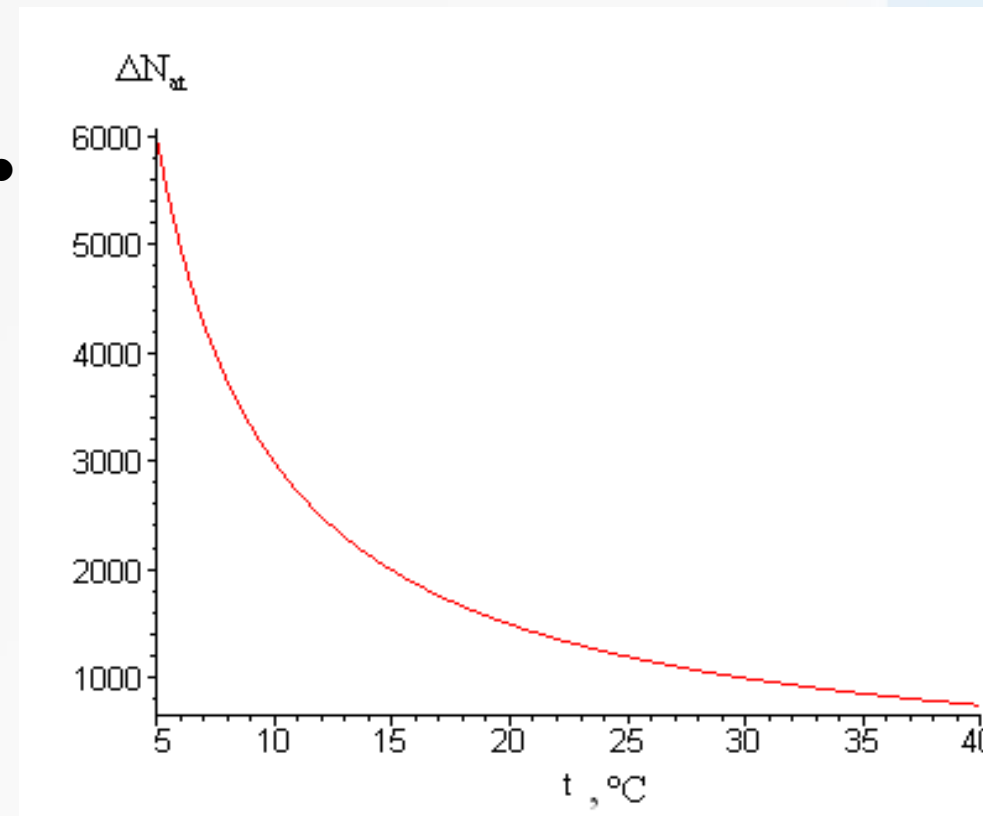
ы

Метрологічні характеристики ВК температури



Абсолютна мультиплікативна похибка перетворення

$$\Delta N_{mt} = \alpha_{0\tau} t (\tau - \tau_H)$$



Абсолютна адитивна похибка перетворення

$$\Delta N_{at} = \beta_{0\tau} (\tau + \tau_H)$$

• Четвертый

уровень

структуры

– Пятый уровень

структуры

Методологія оцінювання непевності вимірювання активності іонів

Стандартну непевність типу А, отримаємо з експериментальних даних, що наведені в додатку А для різних стандартних концентрацій, за формулою:

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

За отриманими стандартними непевностями типу А, які отримані в результаті багаторазових експериментальних дослідження при різних діапазонах вимірювання, знайдемо сумарні стандартні непевності типу А по кожному ВК активності іонів, які відрізняються тільки типами іон-селективних електродів, за формулою:

$$u_{AspX_j} = \sqrt{\sum_{i=1}^n u_{ApX_{ij}}^2}$$

Відомо, що температурний коефіцієнт частоти кварцового резонатора мікроконтролера не перевищує $k_t = \pm 10^{-9}$ на 1°C . Тоді стандартна непевність типу В, що обумовлена зміною частоти кварцового резонатора при зміні температури оточуючого середовища від 20°C (температура калібрування резонатора t_k) до 28°C (температура оточуючого середовища в момент проведення вимірювань $t_{\text{вим}}$), в припущенні про рівномірний розподіл всередині меж, буде дорівнювати:

$$u_{Bp} = \frac{k_t |t_{\text{вим}} - t_k|}{\sqrt{3}} t_{\text{max}} = \frac{10^{-9} |28 - 20|}{1,73} 80 \approx 0,37 \cdot 10^{-6}$$

• Для правки структури
щелкните мышью

• Второй уровень
структуры

– Третий уровень
структуры

• Четвертый
уровень

структуры

– Пятый уровень

структуры

Методологія оцінювання непевності вимірювання активності іонів

Стандартну непевність типу В, що вноситься нестабільністю джерела живлення опорної напруги в припущенні про рівномірний закон розподілу похибки відхилення визначимо за формулою:

$$u_{B_{U_{ДЖ}}} = \frac{\Theta_{U_{ДЖ}}}{\sqrt{3}} \approx 1,16$$

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

$$u_{B_{ПНЧ}} = \frac{\delta_n pX_{норм}}{\sqrt{3}100\%} = 3,5 \cdot 10^{-6}$$

Коефіцієнт кореляції між вимірюваною температурою та активністю іонів розрахуємо за формулою

$$r(t_i, pX_j) = \frac{\sum_{l=1}^{n_{ij}} (t_{il} - \bar{t}_i)(pX_{jl} - \overline{pX_j})}{\sqrt{\sum_{l=1}^{n_{ij}} (t_{il} - \bar{t}_i)^2 \sum_{l=1}^{n_{ij}} (pX_{jl} - \overline{pX_j})^2}}$$

• Для правки структури
щелкните мышью

• Второй уровень
структуры

– Третий уровень
структуры

• Четвертый
уровень
структуры

– Пятый уровень
структуры

Методологія оцінювання непевності вимірювання активності іонів

Кореляційний зв'язок потрібно враховувати (вважається присутнім) при виконанні такої умови

$$\frac{r(t_i, pX_j)}{1 - r^2(t_i, pX_j)} \sqrt{n} > t_p(v_{\text{eff}})$$

- Для правки структури щелкните мышью

- Второй уровень

Комбіновану стандартну непевність типу В ВК активності іонів фториду, амонійного азоту, калію, нітратного азоту і фосфату з урахуванням стандартних непевностей знайдемо за виразом

$$u_{Bs}^2 = \left(\frac{\partial N_{U/F}}{\partial pX_i} \right)^2 [u_{B_{\text{err}}}^2 + u_{B_{\text{pH}}}^2] + \left(\frac{\partial N_{U/F}}{\partial U_0} \right)^2 u_{B_{U_0}}^2 + \left(\frac{\partial N_{U/F}}{\partial \alpha} \right)^2 u_{B_{\alpha}}^2 + \left(\frac{\partial N_{U/F}}{\partial U_{\text{ДЖ}}} \right)^2 u_{B_{\text{ДЖ}}}^2$$

раховуючи сумарні стандартні непевності типу А отримані на основі експериментальних даних для різних іон-селективних перетворювачів та комбіновану непевність типу В розрахуємо сумарні непевність для ВК активності іонів за формулою:

$$u_{\text{спр}X_j} = \sqrt{u_{\text{Аспр}X_j}^2 + u_{Bs}^2}$$

структуры

– Третий уровень структуры

• Четвертый уровень

структуры

– Пятый уровень

структуры

МЕТОДОЛОГІЯ ВСТАНОВЛЕННЯ ДОВІРЧОГО РІВНЯ ДЛЯ ТОЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТУ ОХОПЛЕННЯ ТА РОЗРАХУНКУ РОЗШИРЕНОЇ НЕПЕВНОСТІ

Рівень довіри для розрахунку розширеної невизначеності пропонується виходячи з метрологічних ризиків виробника та споживача за формулою:

$$D = 1 - P_n = 1 - (\alpha + \beta),$$

Сумісність двовимірної щільності довірчого рівня при вимірюванні активності іонів з урахуванням допустимого відхилення комбінованої niepewności типу B, виражене в вигляді відносної комбінованої niepewności типу B у відсотках ε , яка встановлюється споживачем, описується виразом:

$$p(\Delta pX, \varepsilon) = p(\Delta pX) \cdot p(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi\sigma_{\Delta pX}\sigma_{\varepsilon}} \exp\left(-\frac{\Delta pX^2}{2\sigma_{\Delta pX}^2} - \frac{\varepsilon^2}{2\sigma_{\varepsilon}^2}\right).$$

Метрологічний ризик виробника α оцінюється за формулою:

$$\alpha = \frac{1}{2\pi\sigma_{\Delta pX}\sigma_{\varepsilon}} \int_{-\Delta}^{\Delta} \left[\int_{-\infty}^{-\Delta - \Delta pX} \exp\left(-\frac{\Delta pX^2}{2\sigma_{\Delta pX}^2} - \frac{\varepsilon^2}{2\sigma_{\varepsilon}^2}\right) d\varepsilon + \int_{\Delta - \Delta pX}^{\infty} \exp\left(-\frac{\Delta pX^2}{2\sigma_{\Delta pX}^2} - \frac{\varepsilon^2}{2\sigma_{\varepsilon}^2}\right) d\varepsilon \right] d\Delta pX,$$

• Для правки структури щелкните мышью

• Второй уровень структуры

– Третий уровень структуры

• четвёртый уровень структуры

– Пятый уровень структуры

МЕТОДОЛОГІЯ ВСТАНОВЛЕННЯ ДОВІРЧОГО РІВНЯ ДЛЯ ТОЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТУ ОХОПЛЕННЯ ТА РОЗРАХУНКУ РОЗШИРЕНОЇ НЕПЕВНОСТІ

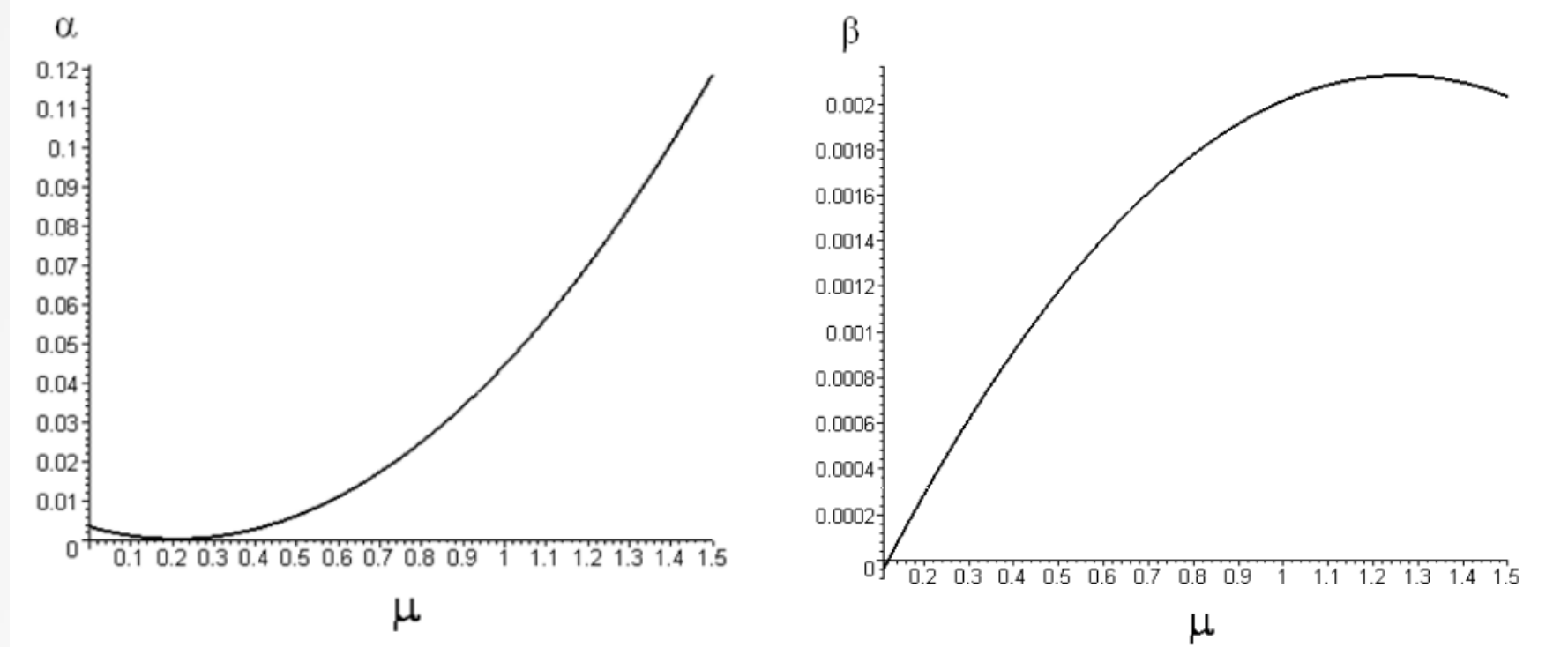
метрологічний ризик споживача β оцінюється за формулою:

$$\beta = \frac{1}{2\pi\sigma_{\Delta pX}\sigma_{\varepsilon}} \left(\int_{-\infty}^{-\Delta} \int_{-\Delta-\Delta pX}^{\Delta-\Delta pX} \exp\left(-\frac{\Delta pX^2}{2\sigma_{\Delta pX}^2} - \frac{\varepsilon^2}{2\sigma_{\varepsilon}^2}\right) d\Delta pX d\varepsilon + \int_{\Delta}^{\infty} \int_{-\Delta-\Delta pX}^{\Delta-\Delta pX} \exp\left(-\frac{\Delta pX^2}{2\sigma_{\Delta pX}^2} - \frac{\varepsilon^2}{2\sigma_{\varepsilon}^2}\right) d\Delta pX d\varepsilon \right).$$

рирiст контролю над полями допуску Δ для нижнiх та верхнiх меж вважається рiвним нулю ($\Delta = 0$), а поле прийому - значення вимiрюваного значення ΔpX , в цьому випадку це активнiсть pX iони складових елементiв гумусу, визначаємо за формулою :

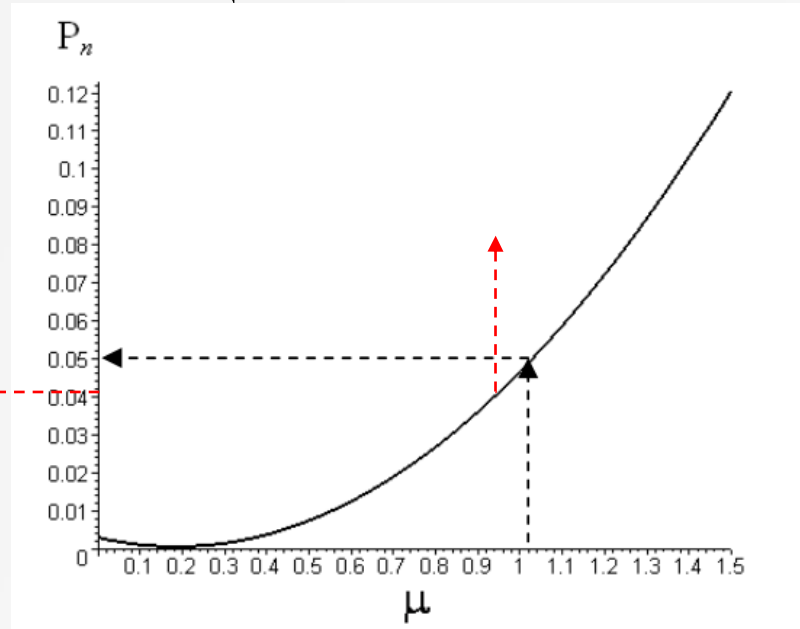
$$\Delta pX = \frac{pX_{\max}}{100} \delta_{\text{отmax}},$$

МЕТОДОЛОГІЯ ВСТАНОВЛЕННЯ ДОВІРЧОГО РІВНЯ ДЛЯ ТОЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТУ ОХОПЛЕННЯ ТА РОЗРАХУНКУ РОЗШИРЕНОЇ НЕПЕВНОСТІ



Характеристики зміни метрологічних ризиків: а)
виробник; б) споживач

МЕТОДОЛОГІЯ ВСТАНОВЛЕННЯ ДОВІРЧОГО РІВНЯ ДЛЯ ТОЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТУ ОХОПЛЕННЯ ТА РОЗРАХУНКУ РОЗШИРЕНОЇ НЕПЕВНОСТ



Характеристика зміни метрологічного ризику в залежності від параметру μ

Щоб досягти максимального значення рівня довіри (99,9%), необхідно, щоб загальна величина середнього квадратного відхилення розробленого засобу вимірювання активності іонів була, щонайменше, в 2 рази менше, ніж допустима величина середнього квадратного відхилення, встановлене споживачем (нормативні документи, в яких передбачене відхилення іонної активності), тобто параметр повинен бути рівним 0,5. Ви можете досягти таких результатів за рахунок зменшення відносної похибки (невизначеності) вимірювання до 0,35%. Тому подальші дослідження повинні бути спрямовані на вдосконалення методу вимірювання активності іонів, підвищення точності вимірювань засобів та іонно-селективних датчиків.

МЕТОДОЛОГІЯ ВСТАНОВЛЕННЯ ДОВІРЧОГО РІВНЯ ДЛЯ ТОЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТУ ОХОПЛЕННЯ ТА РОЗРАХУНКУ РОЗШИРЕНОЇ НЕПЕВНОСТ

На основі встановленого довірчого рівня виконаємо розрахунок розширеної непевності вимірювання активності іонів та температури.

Ефективну кількість ступенів вільності розрахуємо за формулою Велча-Сатерсвейта

$$v_{\text{eff}} = \frac{u_s^4}{\frac{u_{At}^4}{K-1} + \frac{u_{Bs}^4}{\infty}} \approx 5,81 \cdot 10^3$$

Тоді коефіцієнт охоплення визначаємо з таблиці Стюдента на основі встановленого довірчого рівня і ефективного числа ступенів вільності

$$k_p = t_{0,961}(v_{\text{eff}}) = t_{0,961}(\infty) \approx 2,1$$

Таким чином, розширену непевність результату вимірювання температури розрахуємо за формулою

$$U_{0,961} = k_{0,961} u_s \approx 78,96 \cdot 10^{-3} \text{ при } p = 0,961$$

Отже, результат вимірювання температури запишемо у вигляді $28,00 \pm 0,08 \text{ }^\circ\text{C}$, при $p = 0,961$

Розширені стандартні непевності ВК активності іонів розрахуємо за формулою

$$U_{0,961,p\%} = k_p u_{s,p\%}$$

МЕТОДОЛОГІЯ ВСТАНОВЛЕННЯ ДОВІРЧОГО РІВНЯ ДЛЯ ТОЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТУ ОХОПЛЕННЯ ТА РОЗРАХУНКУ РОЗШИРЕНОЇ НЕПЕВНОСТ

Таким чином, підставляючи значення комбінованих непевностей у рівняння, отримаємо такі числові значення розширених непевностей:

- для ВК активності іонів фториду

$$U_{0,961pF} = 35,85 \cdot 10^{-3} \text{ [рХ]}$$

- для ВК активності іонів калію

$$U_{0,961pK} = 35,6 \cdot 10^{-3} \text{ [рХ]}$$

- для ВК активності іонів амонійного азоту

$$U_{0,961pNH_4} = 35,66 \cdot 10^{-3} \text{ [рХ]}$$

- для ВК активності іонів нітратного азоту

$$U_{0,961pNO_3} = 35,7 \cdot 10^{-3} \text{ [рХ]}$$

- для ВК активності іонів фосфату

$$U_{0,961pP_2O_5} = 36,14 \cdot 10^{-3} \text{ [рХ]}$$

- Для правки структури щелкните мышью
- Второй уровень структуры
 - Третий уровень структуры
 - Четвертый уровень структуры
 - Пятый уровень структуры

Дякую за увагу!

- Для правки структури щелкните мышью
 - Второй уровень структуры
 - Третий уровень структуры
 - Четвертый уровень структуры
 - Пятый уровень структуры