

АВТОМАТИКА ТА ІНФОРМАЦІЙНО- ВИМІРЮВАЛЬНА ТЕХНІКА

УДК 621.317

В. М. Дідич;

О. М. Васілевський, к. т. н.;

В. О. Поджаренко, д. т. н., проф.

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ ЗАСОБИ ВИМІРЮВАННЯ АКТИВНОСТІ ІОНІВ СКЛАДОВИХ ЕЛЕМЕНТІВ ГУМУСУ В ҐРУНТІ

Запропоновано три нових схемних реалізації потенціометричних засобів вимірювання активності іонів, наведено їх рівняння перетворення та досліджено характеристики зміни похибок квантування. На основі довідникових відомостей про похибки складових елементів, що використовуються для побудови запропонованих засобів вимірювання та похибок квантування, розраховано сумарні похибки засобів вимірювання та дано рекомендації щодо можливих шляхів підвищення вірогідності контролю активності іонів складових елементів гумусу в ґрунті.

Вступ

Як відомо [1] ґрунт вміщує в собі продукти життєдіяльності мікроорганізмів, які посилюють його родючість. Однією з найважливіших складових ґрунту є гумус — специфічний органічний субстрат, до складу якого входять певні хімічні елементи. До основних складових елементів гумусу відносяться: азот, калій, фтор та фосфор.

Наявні засоби контролю концентрації іонів складових елементів гумусу в ґрунті дозволяють визначати концентрацію із похибкою 5 — 10 % за досить тривалий проміжок часу. При цьому в більшості випадків такими засобами контролю є або просте лабораторне обладнання, що не забезпечує потрібної точності аналізу, або дуже складне обладнання (спектрофотометричне, рентгеноструктурне, хроматографічне), яке є достатньо вартісним. Тому, на сьогоднішній день задача побудови нових засобів вимірювання (ЗВ) активності іонів складових елементів гумусу в ґрунті, які б дозволили підвищити точність та швидкодію вимірювання є важливою та актуальною.

Аналіз сучасного стану досліджень та публікацій

Для побудови нових ЗВ активності іонів (АІ) проаналізуємо відомі фізико-хімічні методи фіксації точки еквівалентності. До найбільш широкоживаних фізико-хімічних методів вимірювання активності іонів відносяться: амперометричний метод, метод високочастотного титрування, фотометричний метод, хронокондуктометричний метод та метод прямої потенціометрії.

Амперометричний метод ґрунтується на вимірюванні сили струму, що проходить через електрохімічний елемент за відомих умов. Ця сила струму залежить від концентрації носіїв електричного заряду. В таких умовах на основі вимірювання сили струму можна після градуювання визначити концентрацію наявних видів частиць [2]. Але цей метод є найбільш ефективним при оптимальній концентрації іонів 10^{-3} моль/дм³. За умови концентрацій спостерігаються «неправильні ділянки», а менших — прямокутні ділянки. До недоліків амперометричного методу відноситься суттєва залежність дифузійного струму від температури та часу електролізу. Таким чином, подальше використання даного методу є неможливим, тому що необхідний діапазон зміни активності іонів складає від 10^{-6} до 0,5 моль/дм³.

Метод високочастотного титрування полягає у визначенні ємнісного опору на високій кутовій частоті електричної ємності емульсій. Великі значення кутової частоти та ємності приводять до суттєвого зниження ємнісного опору, що дає можливість проведення аналітичних визначень. Да-

ний метод дозволяє вимірювати концентрації від декількох молей до 10^{-5} моль/дм³. До недоліків методу високочастотного титрування можна віднести неможливість використання водних розчинів, приготування спеціальних титрандів, що займає досить тривалий проміжок часу та складність реалізації процедури контролю. Відносна похибка цього методу складає $\pm 1\%$ [2].

Фотометричний метод заснований на ресструванні зміни поглинання розчину, що титрується в міру додавання титранта. Графічним відображенням таких вимірювань є, побудована на основі експериментальних даних, крива титрування, що має точку перелому (сингулярну точку). Цей метод дозволяє вимірювати дуже низькі концентрації до 10^{-12} моль/дм³ зі швидкодією 15 ... 20 хв. Але недоліком фотометричного методу є досить висока відносна похибка, що складає 2,8 ... 3 %, а також вплив розсіяного випромінювання, можливість використання недостатньо чистих індикаторів, вплив похибок внаслідок відхилення від закону Бера [2].

В основу хронокондуктометричного методу покладено вимірювання електропровідності розчину за певний проміжок часу титрування. Обов'язковою умовою хронокондуктометричного методу є необхідність подавання титранта з такою постійною швидкістю, щоб реакція встигала проходити до кінця.

В процесі хронокондуктометричного титрування здійснюється неперервне автоматичне записування кривих титрування через строго визначені проміжки часу. Потім за хронокондуктометричною кривою визначають довжину діаграмної стрічки в міліметрах від початку титрування до точки еквівалентності. Час титрування знаходять за швидкістю переміщення діаграмної стрічки [2].

Відносна похибка даного методу складає $\pm 1\%$. Недоліками хронокондуктометричного методу є залежність рівняння перетворення від часу титрування і необхідність забезпечення постійної швидкості подавання титранта та руху діафрагмальної стрічки.

Метод прямої потенціометрії полягає у вимірюванні різниці потенціалів між двома електродами. Потенціал електрода залежить від активності іонів — учасників електродних реакцій, температури і тиску. Для визначення активності іонів використовуються іон-селективні електроди. Активну частину селективного електрода складає межа розділу між чутливим елементом цього електрода і досліджуванним середовищем. На цій межі виникає іонообмін, що приводить до встановлення термодинамічної рівноваги, при якій електрохімічні потенціали іонів, що знаходяться по обидві сторони межі розділу, рівні [2].

Можливий діапазон вимірювання методом прямої потенціометрії, у якому статична характеристика є лінійною, складає від 10^{-1} до 10^{-6} моль/дм³. Відносна методична похибка відомих ЗВ складає 0,5 ... 0,8%. Недоліком є те, що зміна температури має суттєвий вплив на характеристику іон-селективного електрода (біля 0,4 % /°C).

Отже, з проведеного аналізу відомих методів вимірювання АІ впливає, що контролювати складові елементи гумусу в ґрунті з найвищою точністю та швидкодією можна за допомогою методу прямої потенціометрії. Він забезпечує необхідний діапазон вимірювання, має найменшу похибку та дає можливість підвищити точність ЗВ за рахунок одночасного вимірювання і врахування температури досліджуваного середовища. Тому надалі для побудови нових ЗВ АІ використовуватимемо метод прямої потенціометрії.

Метою статті, з огляду на проведений вище аналіз методів вимірювання активності іонів, є розробка нових потенціометричних ЗВ активності іонів складових елементів гумусу в ґрунті, які б дозволили підвищити методичну та інструментальну вірогідності, а також виведення та дослідження рівнянь перетворення вимірювального каналу (ВК) активності іонів.

Побудова нових потенціометричних засобів вимірювання активності іонів

Використовуючи потенціометричний метод вимірювання АІ для контролю складових елементів гумусу в ґрунті, в якості первинних перетворювачів, потрібно використовувати іон-селективні електроди амонійного азоту (pX_{NH_4}), нітратного азоту (pX_{NO_3}), фториду (pX_F), фосфату ($pX_{P_2O_5}$) і калію (pX_K). Рівняння перетворення іон-селективних електродів описується виразом [3]

$$\Delta U = U_0 + \frac{2,3RT}{n_a F} \lg a_i \quad (1)$$

де ΔU — різниця потенціалів між вимірювальним і допоміжним електродами (мВ); U_0 — значення потенціалу в початковій точці діапазону вимірювання (мВ); R — універсальна газова стала;

T — абсолютна температура досліджуваного середовища; n_a — заряд i -го іону; F — постійна Фарадея; a_i — активність i -го іона в досліджуваному середовищі.

Концентрацію іонів в іонометрії прийнято виражати через величину pX , що пов'язана з активністю іонів таким співвідношенням:

$$pX_i = -\lg a_i. \tag{2}$$

Для підвищення точності вимірювання АІ складових елементів гумусу в ґрунті пропонується одночасно вимірювати і температуру досліджуваного середовища за допомогою платиного терморезистивного сенсора та на основі вимірюного значення температури розраховувати різниці потенціалів іон-селективних електродів. Для цього в рівнянні (1) коефіцієнт крутизни $S = 2,3RT/F$ замінимо виразом $\alpha(273,16+t)$, і з урахуванням рівняння (2) запишемо рівняння перетворення іон-селективного електрода

$$\Delta U = U_0 - \frac{\alpha(273,16+t)}{n_a} pX_i, \tag{3}$$

де α — температурний коефіцієнт крутизни S , який дорівнює $198,4 \cdot 10^{-3} / ^\circ\text{C}$; t — температура середовища, що аналізується ($^\circ\text{C}$).

З урахуванням запропонованого рівняння перетворення (3) побудуємо перший варіант структурної схеми засобу вимірювання АІ, що зображена на рис. 1.

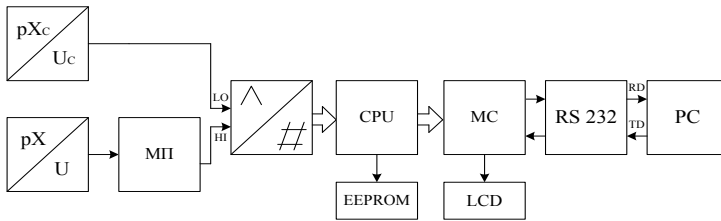


Рис. 1. Структурна схема засобу вимірювання активності іонів

Як видно з рис. 1 до складу ЗВ входять: іон-селективний електрод pX , електрод порівняння pX_c , масштабний перетворювач (МП), що виконує функцію неінвертованого підсилення, аналого-цифровий перетворювач (АЦП), центральний процесор (CPU), перепрограмовний постійний запам'ятовувальний пристрій (EEPROM), контролер (MC) для передавання даних через послідовний порт RS232 до комп'ютера (PC) та рідкокристалічний дисплей

(LCD). ЗВ АІ, схема якого наведена на рис. 1 працює так. Сигнал з виходу електрода порівнювання pX_c напряму надходить на вхід задавання опорного значення АЦП REF+, а сигнал з іон-селективного електрода pX підсилюється МП до рівня заданого електродом порівнювання опорного значення в якому працює АЦП і потім надходить на вхід перетворення HI напруги в бінарний код. Далі отримані значення передаються до центрального процесора, в якому проводиться перерахунок бінарного коду в АІ досліджуваного середовища. Рівняння перетворення запропонованого ЗВ активності іонів (рис. 1) матиме вигляд

$$N_{\text{АЦП}} = \frac{\Delta U}{U_{ref}} k 2^m, \tag{4}$$

де U_{ref} — значення опорної напруги АЦП, що задається електродом порівняння; m — розрядність АЦП ($m = 18$); k — коефіцієнт підсилення.

Відносну похибку ЗВ АІ, побудованого на основі АЦП, розрахуємо за формулою

$$\delta_{\text{АЦП}} = \frac{1}{N_{\text{АЦП}}} 100\%. \tag{5}$$

В результаті досліджень цього ЗВ встановлено, що, вимірюючи відносна похибка активність таких складових елементів гумусу в ґрунті як нітратний азот, фториди та фосфати, які мають негативно заряджені іони, найбільшого значення набуває при визначенні АІ фосфату (рис. 2а), а в результаті вимірювань позитивно заряджених іонів амонійного азоту і калію — найбільшого значення похибка набуває при визначенні АІ амонійного азоту (рис. 2б).

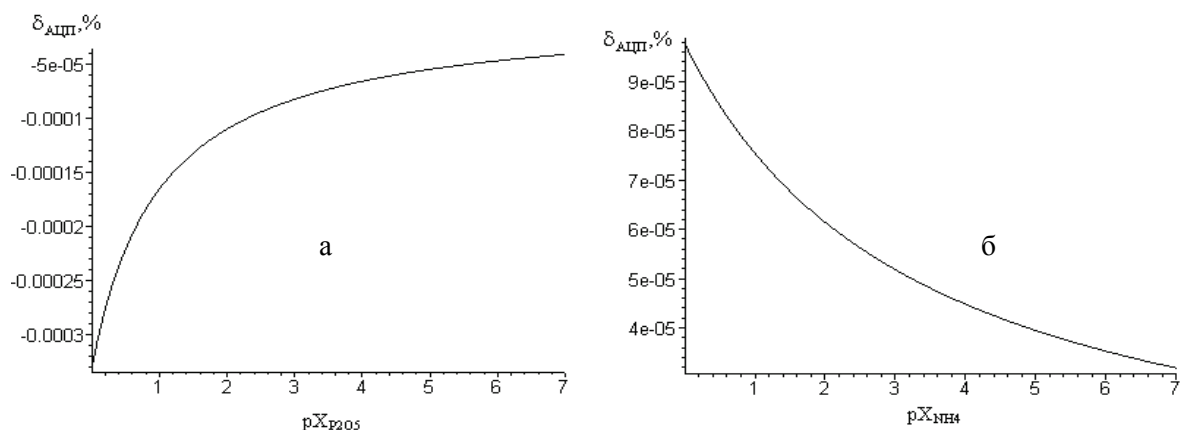


Рис. 2. Характеристики зміни максимальних похибок квантування засобу вимірювання активності іонів з використанням в його структурі АЦП: а — при негативно заряджених іонах; б — при позитивно заряджених іонах

Сумарна похибка ВК АІ складається з похибок електроду, МП та АЦП і визначається так

$$\delta_s = \sqrt{\delta_e^2 + \delta_{МП}^2 + \delta_{АЦП}^2} \quad (6)$$

З паспортних даних на іон-селективні електроди відомо, що його відносна похибка для одновалентних іонів не перевищує 0,75 % у діапазоні вимірювання АІ від 0,5 до 10^{-6} моль/дм³. Також в [4] встановлено, що максимально можлива відносна похибка МП складає $3,5 \cdot 10^{-2}$ %. І як видно з рис. 2а максимальна відносна похибка квантування даного засобу вимірювання дорівнює $0,35 \cdot 10^{-3}$ % у разі використання 18-ти розрядного АЦП.

Таким чином, підставляючи відомі значення похибок у формулу (6), отримуємо сумарну похибку ЗВ АІ, яка не перевищує 0,76 % при температурі 25 °С.

Визначення амплітудних змін аналітичного сигналу іон-селективного електроду за допомогою АЦП викликає ряд проблем, пов'язаних з необхідністю одночасного забезпечення високої розрядності, швидкодії і точності. Тому пропонується другий варіант схемної реалізації ЗВ АІ, який базується на використанні перетворювача напруга-частота (ПНЧ) замість класичного АЦП. Структурна схема ЗВ АІ, що побудований на основі використання ПНЧ, представлена на рис. 3.

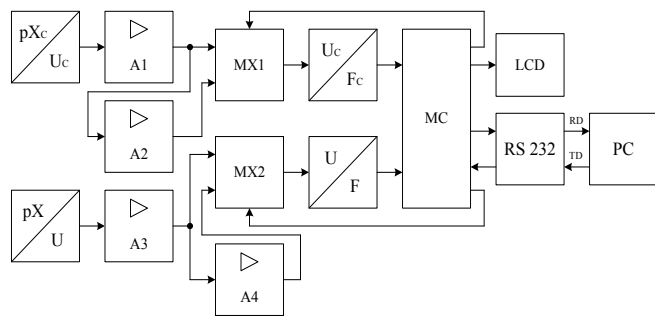


Рис. 3. Структурна схема засобу вимірювання активності іонів з використанням перетворювача напруга-частота

До складу другого варіанту ЗВ АІ (рис. 3) входять: первинні перетворювачі (pX_c/U_c та pX/U); операційні підсилювачі (А1—А3); мультиплекси (MX1 та MX2); ПНЧ (U_c/F_c і U/F), відповідно для перетворення потенціалу з електроду порівняння U_c/F_c та потенціалу з іон-селективного електроду U/F ; мікроконтролер (MC); рідкокристалічний дисплей (LCD); перетворювач рівнів напруги (RS232) для послідовної передачі даних до комп'ютера PC. Використання двох операційних підсилювачів підключених до входів мультиплексиора у ВК АІ дозволяє забезпечити вимірювання як позитивних, так і негативних значень величини pX .

Рівняння перетворення запропонованого засобу вимірювання, що побудований на основі перетворювача U/F (рис. 3) запишемо у вигляді

$$N_{U/F} = \frac{U_{\max} f_0 \tau}{k \Delta U} \quad (7)$$

де U_{\max} — значення опорної напруги ПНЧ (10 В); $\tau = RC$ — постійна часу ПНЧ, що використовується для задавання повномасштабного вихідного частотного діапазону ($R = 1\text{кОм}$, $C = 47\text{ мкФ}$); f_0 — частота роботи кварцового резонатора мікроконтролера (20 МГц).

Відносна похибка квантування ВК АІ, що побудований на основі ПНЧ розраховується аналогічно до формули (5), а характеристики зміни похибок квантування цього ВК при визначені негативно і позитивно заряджених іонів представлені на рис. 4а і рис. 4б, відповідно.

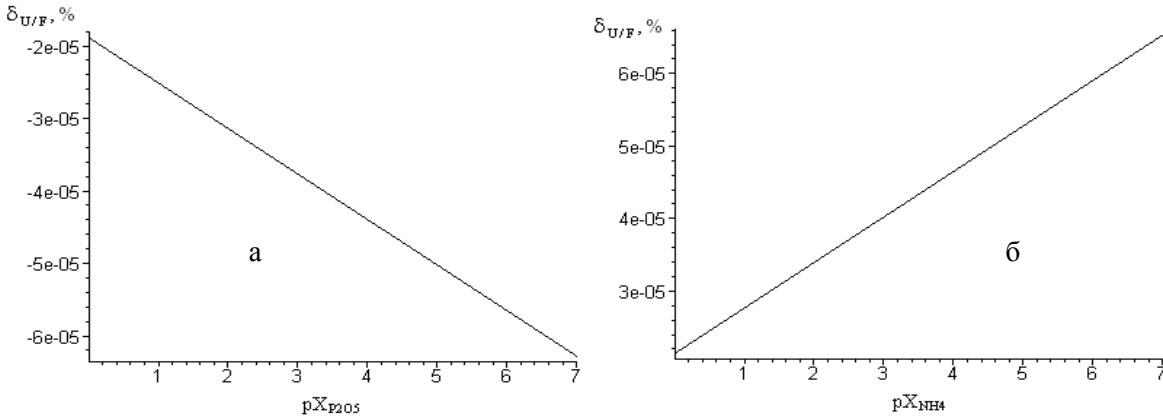


Рис. 4. Характеристики зміни максимальних похибок квантування ВК активності іонів з використанням в його структурі перетворювача напруга-частота: а— при негативно заряджених іонах; б— при позитивно заряджених іонах

Як видно з рис. 4 максимальна похибка квантування ВК АІ при використанні ПНЧ не перевищує $\delta_{U/F} = 6,8 \cdot 10^{-5} \%$, але його рівняння перетворення (7) має нелінійну характеристику.

Сумарна відносна похибка ВК АІ, що має у своїй структурі ПНЧ замість класичного АЦП, складається з похибок електроду, операційних підсилювачів (ОП), ПНЧ і методичної похибки квантування ВК $\delta_{U/F}$. Рівняння для визначення сумарної похибки даного ВК запишемо у вигляді

$$\delta_{U/F} = \sqrt{\delta_e^2 + \delta_{ОП1}^2 + \delta_{ОП2}^2 + \delta_{U/F}^2 + \delta_{ПНЧ}^2}, \tag{8}$$

де $\delta_{ОП1}$ та $\delta_{ОП2}$ — відносні похибки ОП А1 та А2 (див. рис. 3), які є однаковими і дорівнюють $3,5 \cdot 10^{-2} \%$; $\delta_{ПНЧ}$ — відносна похибка ПНЧ (для AD650 вона складає $2 \cdot 10^{-3} \%$).

Підставляючи визначені значення відносних похибок у рівняння (8), отримаємо сумарну відносну похибку ВК АІ побудованого на основі ПНЧ не перевищує 0,75 % при температурі 25 °С.

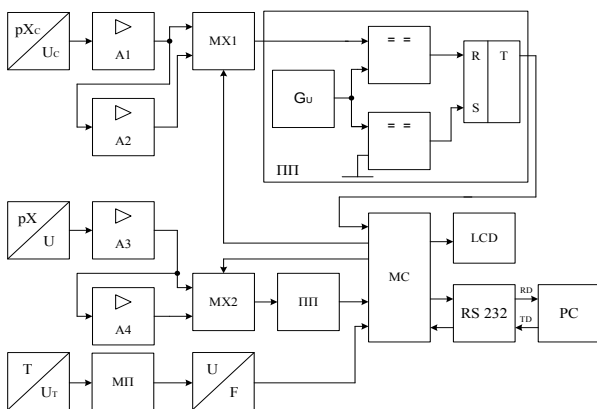


Рис. 5. Структурна схема засобу вимірювання активності іонів з використанням пристроїв порівняння та ВК температури

Для лінеаризації рівняння перетворення ВК АІ та виключення АЦП із його складу пропонується третій варіант ЗВ АІ (рис. 5), в якому замість ПНЧ введено блок порівняння з генератором напруги та додатковий ВК температури для зменшення методичної похибки.

Рівняння перетворення запропонованого третього варіанту ЗВ АІ побудованого на основі пристроїв порівняння має вигляд

$$N_{U/F} = K \Delta U k f_0, \tag{9}$$

де K — коефіцієнт пропорційності ВК АІ, що залежить від крутизни генератора G_U (рис. 5).

Характеристики зміни максимальних похибок квантування ВК АІ з використанням пристроїв порівняння і генератора лінійної напруги при визначені негативно і позитивно заряджених іонів показані на рис. 6а і рис. 6б, відповідно.

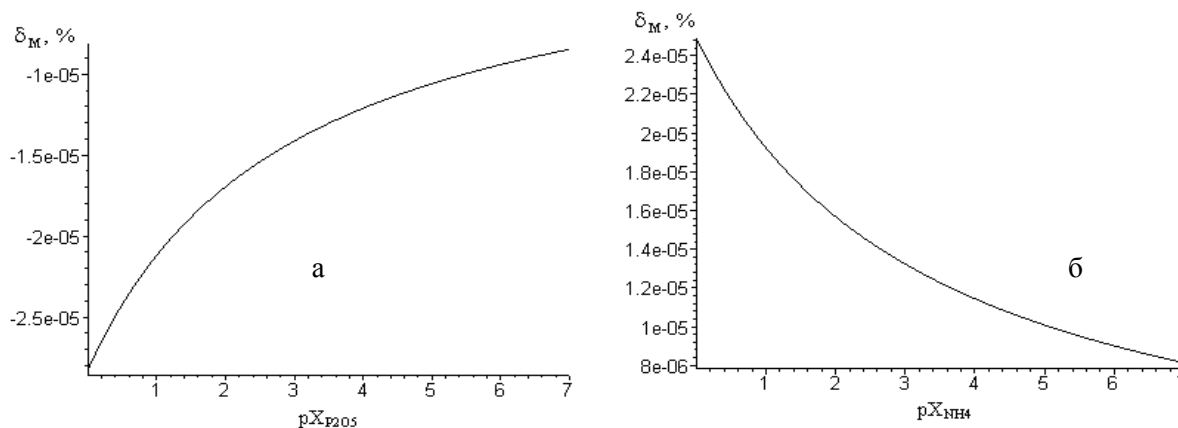


Рис. 6. Характеристики зміни максимальних похибок квантування ВК активності іонів з використанням пристроїв порівняння: а — при негативно заряджених іонах, б — при позитивно заряджених іонах

З рис. 6 видно, що максимальна похибка квантування ВК активності іонів з використанням його структури пристроїв порівняння не перевищує $\delta_M = 2,56 \cdot 10^{-5} \%$, а рівняння перетворення (9) має лінійний характер. Сумарна похибка третього варіанту ВК АІ розраховується по аналогії з рівнянням (8) і складає 0,75 %.

Отже із проведеного дослідження похибок ЗВ АІ випливає, що інструментальні похибки однакові і вони визначаються в основному похибкою вибраного іон-селективного електроду. Найменшу методичну похибку має третій варіант ВК АІ, що побудований на основі пристроїв порівняння та генератора лінійної напруги, але суттєвим недоліком цього варіанту є низька завадостійкість, що зумовлена нестабільністю лінійно змінюваної напруги генератора *GU* і нестабільністю порогу спрацювання компараторів. Тому оптимальним варіантом є варіант, що заснований на використанні ПНЧ.

Висновки

На основі вибраного методу вимірювання активності іонів побудовано три варіанти нових засобів вимірювання активностей складових елементів гумусу в ґрунті та виведено їхні рівняння перетворення, на основі яких досліджено методичні похибки. Із проведеного дослідження встановлено, що найменші похибки квантування мають засоби вимірювання активності іонів без використання у своїй структурі АЦП.

Подальші дослідження полягають в дослідженні вимірювального каналу температури для підвищенні методичної вірогідності контролю складових елементів гумусу в ґрунті.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации / Орлов Д. С. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. — 214 с.
2. Безуглый В. Д. Титриметрические методы анализа неводных растворов / Безуглый В. Д. Худякова Т. А. — М.: Химия, 1986.—84 с.
3. Василевский А. Н. Неопределенность измерительного канала активности ионов при контроле гумусового состояния почв с помощью ионоселективных электродов Василевский А. Н., Поджаренко В. А., Дидыч В. Н. // Системи обробки інформації. — № 4 (71). — С. 85 —87.

Рекомендована кафедрою метрології та промислової автоматики

Надійшла до редакції 4.12.07
Рекомендована до друку 12.02.08

Дідич Володимир Миколайович — асистент кафедри біофізики, медичної інформатики та медичної апаратури.

Вінницький національний медичний університет;

Васілевський Олександр Миколайович — доцент, **Поджаренко Володимир Олександрович** — завідувач кафедри.

Кафедра метрології та промислової автоматики, Вінницький національний технічний університет