

УДК 621.317

О. М. Васілевський, к. т. н.; В. М. Дідич; В. О. Поджаренко, д. т. н., проф.
ОЦІНКА СТАТИЧНИХ МЕТРОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ВИМІРЮВАЛЬНОГО КАНАЛУ АКТИВНОСТІ ІОНІВ

Виведено рівняння перетворення вимірювального каналу активності іонів, оцінено основні статичні метрологічні характеристики шляхом розкладу рівняння перетворення в ряд Тейлора, представлено графіки їхньої зміни й дано рекомендації щодо зменшення похибки вимірювання.

***Ключові слова:** рівняння перетворення, статична характеристика, вимірювальний канал, активність іонів, адитивна похибка, мультиплікативна похибка, чутливість.*

Актуальність і постановка проблеми

Ґрунт як будь-яке природне тіло біосфери обов'язково містить продукти життєдіяльності мікроорганізмів, які посилюють його родючість. Одним з таких найважливіших продуктів є гумус – специфічний органічний субстрат, який характеризує ґрунт щодо його потенційної родючості. Тому на сьогоднішній день актуальною є проблема побудови засобів контролю основних складових гумусу з підвищеними метрологічними характеристиками. Від складових гумусу залежать і хімічна активність ґрунту, оскільки гумус утримує своїми хімічними зв'язками цілу низку дуже корисних для рослин поживних речовин (амонійний азот, калій, нітратний азот, фторид), і фізичні властивості ґрунту, такі як: водопроникність, щільність, вологемність, які безпосередньо впливають на якість врожаю.

Для побудови високоточних засобів контролю складових гумусу спочатку потрібно вибрати метод, за допомогою якого буде досліджуватись активність (концентрація) іонів, побудувати на його основі вимірювальні канали й оцінити основні статичні метрологічні характеристики для знаходження шляхів зменшення похибок вимірювання.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

З робіт [1, 2] відомо, що найвищу точність вимірювання активності іонів складових гумусу в ґрунті дає метод прямої потенціометрії. Цей метод ґрунтується на вимірюванні електродних потенціалів (ЕП) і електрорушійних сил (ЕРС) гальванічних елементів. Значення ЕРС і ЕП залежать від активності речовин – учасників електродних реакцій, температури й тиску. Електрична енергія гальванічного елемента виникає за рахунок зменшення енергії Гіббса під час протікання в ньому хімічної реакції. Оскільки в хімічній реакції беруть участь n іонів, то потенціал рівноваги можна описати виразом

$$\Delta U = \frac{RT}{nF} \ln(K) + \frac{2,303RT}{nF} \lg(a_A + K_C a_B), \quad (1)$$

де R – універсальна газова постійна; T – абсолютна температура; F – постійна Фарадея; K – константа рівноваги реакції; K_C – коефіцієнт селективності; a_A – активність іонів A , що підлягають вимірюванню; a_B – активність іонів B , які заважають визначенню іонів A .

У виразі (1) перший доданок $\frac{RT}{nF} \ln(K)$ називають стандартним потенціалом, який

дорівнює $U_{ст}$ і виражається в мВ, а в другому доданку відношення $\frac{2,303RT}{nF}$ називають кутовим коефіцієнтом нахилу електродної функції (крутизною S), величина якого залежить від температури середовища, в якому проводять вимірювання. Для ідеального електрода у випадку позитивного одновалентного іона крутизну S приймають такою, що дорівнює +59,16 мВ при температурі 25 °С.

Мета статті

З огляду на вищесказане, метою статті є розробка удосконаленого рівняння перетворення активності іонів, яке дозволяло б враховувати температуру досліджуваного середовища шляхом її додаткового вимірювання й дослідження основних статичних метрологічних характеристик вимірювального каналу активності іонів.

Викладення основного матеріалу

Для врахування температури середовища, в якому проводять вимірювання, вираз первинного вимірювального перетворювача (1) запишемо у вигляді

$$\Delta U = U_{cm} + \frac{\alpha(273,16 + t)}{n} \lg(a_A + K_C a_B), \quad (2)$$

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

Статична характеристика функції перетворення (2) іоноселективних електродів нітратного азоту і фториду в діапазоні зміни активності від 10^{-6} до 10^{-1} моль/дм³ при температурі 20 °С зображена на рис. 1, а при вимірюванні активності іонів амонійного азоту, калію і кальцію в діапазоні зміни від 10^{-5} до 0,3 моль/дм³ при такій же температурі статична характеристика змінюється так, як це зображено на рис. 2.

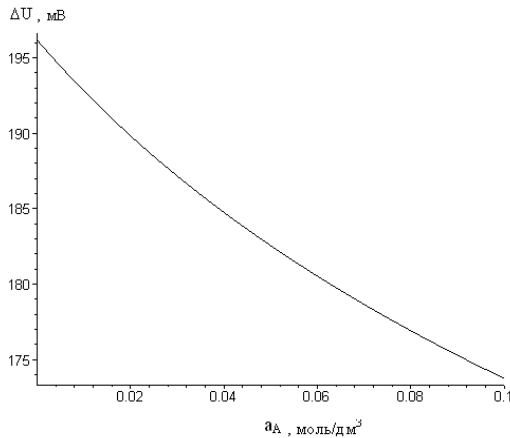


Рис. 1. Залежність зміни різниці потенціалів від активності іонів нітратного азоту і фториду

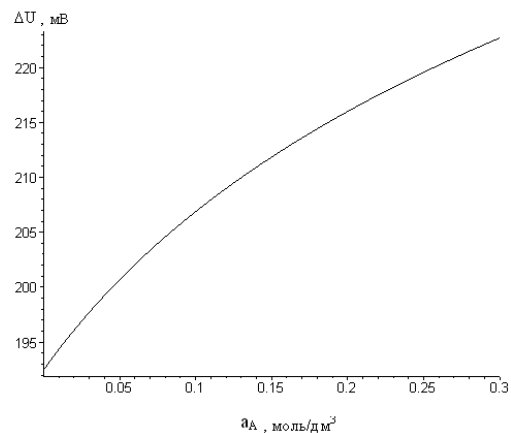


Рис. 2. Залежність зміни різниці потенціалів від активності іонів амонійного азоту і калію

За визначенням, іоноселективним називають той електрод, який дозволяє визначати активність необхідних іонів при 10 – 100-кратному надлишку заважаючих іонів a_B [1], тому під час дослідження статичних характеристик первинних іоноселективних вимірювальних

перетворювачів активність іонів, що заважають a_B , була прийнята на декілька порядків вищою за активність іонів, які підлягають вимірюванням.

Коефіцієнт селективності K_c залежить від природи іонів, активність яких вимірюється, і встановлюється з експериментальних даних за допомогою градувальних характеристик (рис. 3) $\Delta U = f(a_A)$ при постійній активності заважаючих іонів a_B .

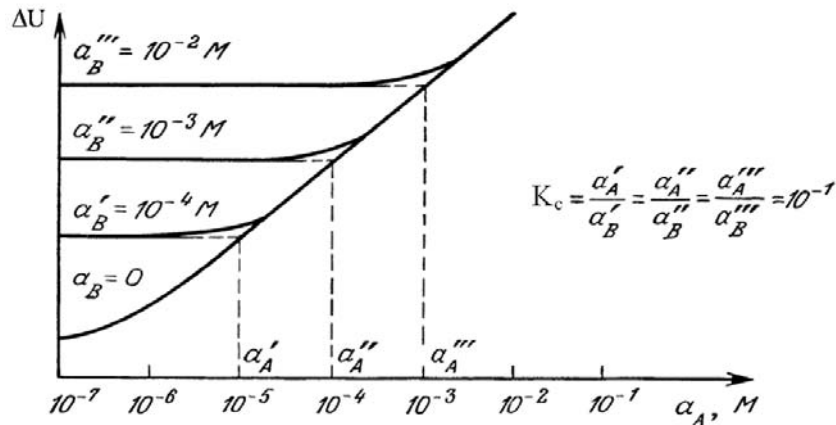


Рис. 3. Експериментальна характеристика для визначення коефіцієнтів селективності

Вимірювальний канал активності іонів є сукупністю вимірювальних пристроїв і засобів вимірювань (рис. 4). До вимірювальних пристроїв у цій схемі належать: первинний іоноселективний вимірювальний перетворювач, що перетворює активність вимірюваних іонів a_A в різницю потенціалів ΔU і описується рівнянням (2), і вимірювальний підсилювач, який домножує вхідну різницю потенціалів ΔU на величину коефіцієнта підсилення k . Аналого-цифровий перетворювач (АЦП) послідовного наближення є вторинним засобом вимірювань.

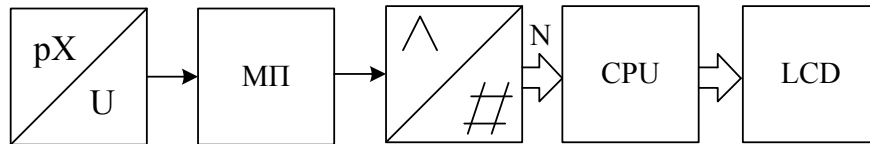


Рис. 4. Структурна схема вимірювального каналу активності іонів

Представлений ВК є основою побудови потенціометричних засобів автоматизованого контролю таких складових гумусу в ґрунті, як: амонійний азот, нітратний азот, калій, кальцій, фтор.

Враховуючи функцію перетворення іоноселективного вимірювального перетворювача (2), коефіцієнт підсилення k вимірювального підсилювача та функцію перетворення АЦП послідовного наближення, остаточне рівняння перетворення ВК активності іонів матиме вигляд

$$N = \frac{k 2^m}{U_{on}} \left(U_{cm} + \frac{\alpha(273,16 + t)}{n} \lg(a_A + K_c a_B) \right), \tag{3}$$

де m – розрядність АЦП (16); U_{on} – опорне значення напруги АЦП (5 В).

В робочих умовах ВК активності іонів здійснює функціональне перетворення інформативного параметра a_A у двійковий код N . Крім інформативного сигналу, на нього діють впливні величини, до яких належать усі інші складові, що мають безпосередній зв'язок з вихідною величиною N і спричиняють виникнення неінформативної складової перетворення. Аналіз отриманого рівняння перетворення (3) показує, що на процес перетворення інформативного параметра на вихідний сигнал впливає велика кількість впливних величин.

Прийнявши всі складові (впливні величини) рівняння (3), окрім інформативного параметра, сталими, отримаємо номінальний коефіцієнт перетворення (чутливість) ВК (рис. 5). Для цього знайдемо першу похідну від функції перетворення (3) за a_A , яка набуде вигляду

$$S_a = \frac{\partial N}{\partial a_A} = \frac{\alpha(273,16 + t)k2^m}{U_{on}n(a_A + K_C a_B)\ln(10)}. \quad (4)$$

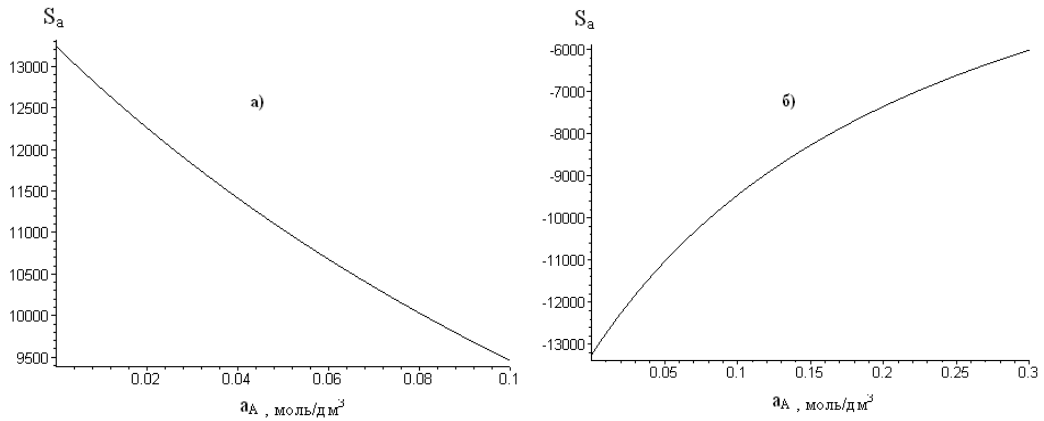


Рис. 5. Характеристика зміни чутливості ВК активності іонів: а) для нітратного азоту і фториду; б) для амонійного азоту, калію і кальцію

Номінальну функцію перетворення ВК активності іонів визначимо з рівняння розкладу в ряд Тейлора [3], враховуючи рівняння (3) та (4), за формулою

$$N_{ном} = S_a a_A + \frac{1}{2} \frac{\partial S_a}{\partial a_A} a_A^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^2 S_a}{\partial a_A^2} a_A^3 = S_a \left(a_A - \frac{a_A^2}{2(a_A + K_C a_B)} + \frac{a_A^3}{6(a_A + K_C a_B)^2} \right). \quad (5)$$

Характеристику зміни номінальної функції перетворення (5) зображено на рис. 6.

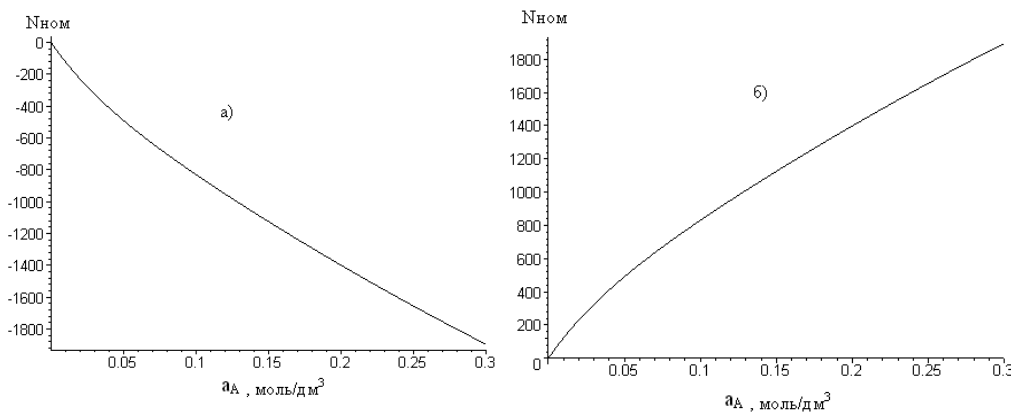


Рис. 6. Залежність зміни номінальної характеристики ВК активності іонів: а) для нітратного азоту і фториду; б) для амонійного азоту, калію і кальцію

Абсолютну похибку нелінійності $\Delta N_{ном}$ номінальної функції перетворення визначимо з виразу

$$\Delta N_{ном} = \frac{1}{2} \frac{\partial S_a}{\partial a_A} (a_A - a_{Аном})^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^2 S_a}{\partial a_A^2} (a_A - a_{Аном})^3, \quad (6)$$

де $a_{Аном}$ – номінальне значення активності іонів, що вимірюються (10^{-6}).

Відносну похибку δ_n нелінійності номінальної функції перетворення (5) визначимо так [4]

$$\delta_n = \frac{\Delta N_{ном}}{S_a (a_A - a_{Аном})} = \frac{(a_A - a_{Аном}) [(a_A - a_{Аном}) - 3(a_A + K_C a_B)]}{6(a_A + K_C a_B)^2}. \quad (7)$$

Характеристики зміни абсолютної (6) та відносної (7) похибок нелінійності зображено на рис. 7 і рис. 8.

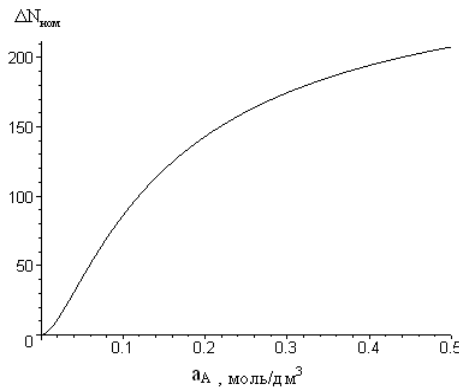


Рис. 7. Характеристика зміни абсолютної похибки нелінійності ВК активності іонів

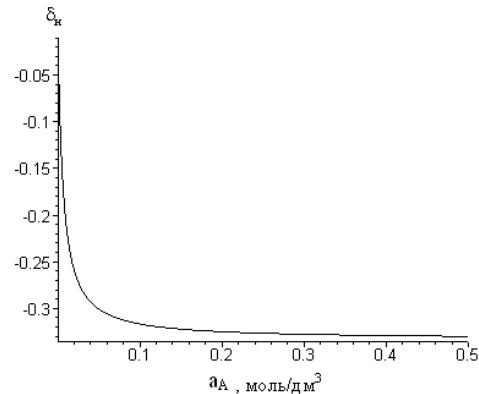


Рис. 8. Характеристика зміни відносної похибки нелінійності ВК активності іонів

Мультиплікативну похибку ΔN_M ВК активності іонів при впливі заважаючих іонів a_B на чутливість S_a описуємо виразом

$$\Delta N_M(a_A, a_B) = \frac{\partial S_a}{\partial a_B} a_A (a_B - a_{Вном}) = \frac{-S_a K_C a_A (a_B - a_{Вном})}{a_A + K_C a_B}, \quad (8)$$

де $a_{Вном}$ – номінальне значення активності заважаючих іонів (10^{-6}).

Мультиплікативну похибку ΔN_{Mt} ВК активності іонів при впливі температури аналізованого середовища на чутливість S_a описуємо виразом

$$\Delta N_{Mt}(a_A, t) = \frac{\partial S_a}{\partial t} a_A (t - t_{ном}) = \frac{\alpha k 2^m a_A (t - t_{ном})}{U_{он} n (a_A + K_C a_B) \ln(10)}, \quad (9)$$

де $t_{ном}$ – номінальне значення температури.

Характеристику зміни мультиплікативної похибки $\Delta N_M(a_A, a_B)$ при впливі активності

заважаючих іонів a_B на номінальну чутливість S_a ВК зображено на рис. 9, а зміну мультиплікативної похибки $\Delta N_{Mt}(a_A, t)$ з впливною величиною у вигляді температури середовища, що аналізується, зображено на рис. 10.

Адитивну похибку перетворення в умовах зміни активності заважаючих іонів a_B визначимо так

$$\Delta N_a = \frac{\partial N}{\partial a_B}(a_B - a_{Bnom}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 N}{\partial a_B^2}(a_B - a_{Bnom})^2 = S_a K_C (a_B - a_{Bnom}) \left[1 - \frac{K_C (a_B - a_{Bnom})}{a_A + K_C a_B} \right]. \quad (10)$$

Для побудови характеристики зміни адитивної похибки в умовах зміни температури середовища, в якому здійснюють вимірювання активності іонів, використаємо вираз

$$\Delta N_{at} = \frac{\partial N}{\partial t}(t - t_{nom}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 N}{\partial t^2}(t - t_{nom})^2 = \frac{\alpha k 2^m \ln(a_A + K_C a_B)}{n U_{on} \ln(10)}(t - t_{nom}). \quad (11)$$

Залежності зміни адитивних похибок (10) та (11) від впливу відповідних зовнішніх величин a_B та t зображено на рис. 11 і рис. 12 відповідно.

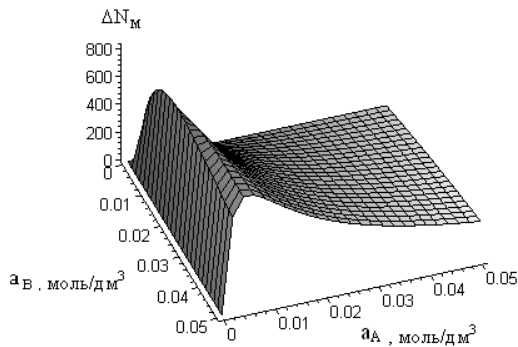


Рис. 9. Зміна мультиплікативної похибки $\Delta N_{Mt}(a_A, a_B)$

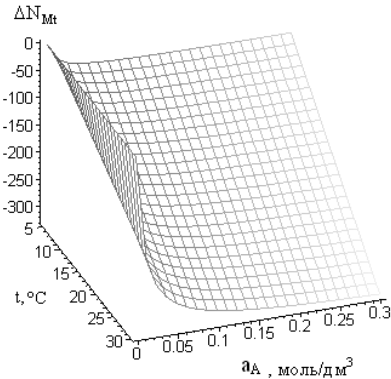


Рис. 10. Зміна мультиплікативної похибки $\Delta N_{Mt}(a_A, t)$

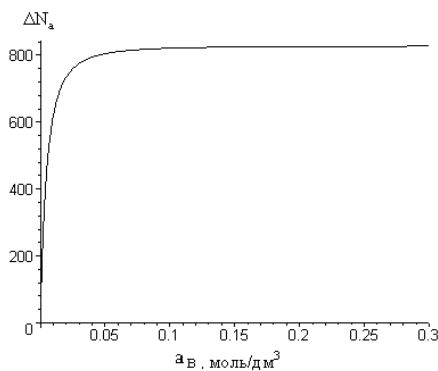


Рис. 11. Залежність зміни адитивної похибки від впливу активності заважаючих іонів

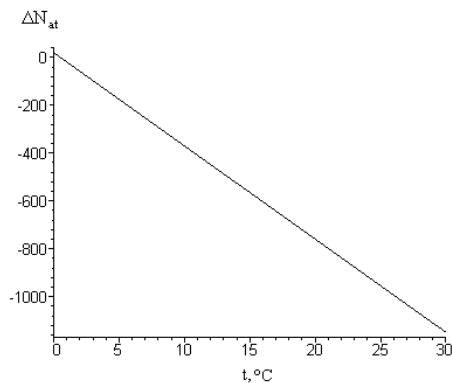


Рис. 12. Залежність зміни адитивної похибки від впливу температури середовища, що аналізується

Аналізуючи отримані результати основних статичних характеристик, бачимо, що рівняння перетворення ВК активності іонів є нелінійним, а нахил статичної характеристики ВК залежить від заряду іонів, активність яких вимірюється. Під час вимірювання активності таких складових гумусу, як: амонійний азот і калій – коефіцієнт нахилу електродної функції є позитивним і значення різниці потенціалів на виході ВК зростає із збільшенням активності

Наукові праці ВНТУ, 2009, № 4

зазначених іонів, а під час визначення таких складових гумусу, як: фторид і нітратний азот – коефіцієнт нахилу електродної функції є від'ємним і значення різниці потенціалів на виході ВК зменшуються із збільшенням активності іонів. Відносне значення похибки нелінійності номінальної функції перетворення ВК активності іонів, як видно з рис. 8, не перевищує 0,35 % в діапазоні вимірювання від 10^{-6} до 0,5 моль/дм³.

Висновки

Із запропонованого рівняння перетворення (2) видно, що температура середовища суттєво впливає на адитивну та мультиплікативну похибки іоноселективних електродів. Відносне значення температурної похибки складає близько 0,34%/°C. Тому для зменшення сумарної похибки вимірювання активності іонів необхідно обов'язково вимірювати температуру середовища, що аналізується, тобто вводити додатковий ВК температури та підставляти виміряне значення температури в рівняння перетворення ВК активності іонів.

Коефіцієнт чутливості іоноселективних електродів безпосередньо залежить від температури середовища, що аналізується, і для одновалентних катіонів таких, як: амонійний азот і калій – складає +58,16 мВ, а для двовалентних таких, як: кальцій – 29,08 мВ при температурі 20 °C.

У результаті оцінки основних статичних метрологічних характеристик вимірювального каналу активності іонів отримано аналітичні залежності для функції перетворення ВК, чутливості, номінальної функції перетворення, похибки нелінійності, мультиплікативної та адитивної похибок в умовах зміни активності заважаючих іонів і зміни температури середовища, що аналізується. За допомогою програмного середовища Maple здійснено моделювання основних статичних метрологічних характеристик ВК активності іонів, що дозволяє синтезувати мікропроцесорні засоби вимірювання із заданими наперед нормованими метрологічними характеристиками й вносити поправки на відхилення від лінійності, на адитивні складові похибок, а також коригувати мультиплікативні складові похибок.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Безуглый В. Д. Титриметрические методы анализа неводных растворов: [учебник для студ. высш. учебн. завед.] / Безуглый В. Д., Худякова Т. А. – М.: Химия, 1986. – 384 с.
2. Аш Ж. Датчики измерительных систем. Кн. 2 / Ж. Аш. – М.: Мир, 1992. – 424 с.
3. Метрологічне забезпечення вимірювань і контролю: [навчальний посібник] / Є. Т. Володарський, В. В. Кухарчук, В. О. Поджаренко, Г. Б. Сердюк. – Вінниця: Велес, 2001. – 219 с. – ISBN 966-7993-18-3.
4. Поджаренко В. О. Оцінка статичних метрологічних характеристик вимірювальних каналів вібрації / В. О. Поджаренко, О. М. Васілевський, В. М. Севастьянов // Український метрологічний журнал. – 2005. – № 2. – С. 60 – 65.

Васілевський Олександр Миколайович – к. т. н., доцент кафедри метрології та промислової автоматики, e-mail: wasilevskiy@mail.ru, т.: (0432)-598672.

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

Поджаренко Володимир Олександрович – д. т. н., професор, завідувач кафедри метрології та промислової автоматики, т.: (0432)-598672.

Вінницький національний технічний університет.