

УДК 621.317

**А. Н. Василевский, к. т. н., доц.; В. Н. Дидыч; В. А. Поджаренко, д. т. н., проф.**  
**ОЦЕНКА СТАТИЧЕСКИХ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК**  
**ИЗМЕРИТЕЛЬНОГО КАНАЛА АКТИВНОСТИ ИОНОВ**

*Выведено уравнение преобразования измерительного канала активности ионов, оценены основные статические метрологические характеристики путем разложения уравнения преобразования в ряд Тейлора, представлены графики их изменения и даны рекомендации по уменьшению погрешности измерения.*

**Ключевые слова:** уравнение преобразования, статическая характеристика, измерительный канал, активность ионов, аддитивная погрешность, мультипликативная погрешность, чувствительность.

**Актуальность и постановка проблемы**

Почва как любое естественное тело биосферы содержит продукты жизнедеятельности микроорганизмов, усиливающие её плодородие. Одним из таких важнейших продуктов является гумус – специфический органический субстрат, который характеризует почву относительно её потенциального плодородия. Поэтому на сегодняшний день актуальной является проблема разработки средств контроля основных составляющих гумуса с повышенными метрологическими характеристиками. От составляющих гумуса зависят и химическая активность почв, поскольку гумус удерживает своими химическими связями целый ряд очень полезных для растений питательных веществ (аммониевый азот, калий, нитратный азот, фторид), и физические свойства почв, такие как: водопроницаемость, плотность, влагоёмкость, которые непосредственно влияют на качество урожая.

Для построения высокоточных средств контроля составляющих гумуса сначала нужно выбрать метод, с помощью которого будет исследоваться активность (концентрация) ионов, построить на его основе измерительные каналы и оценить основные статические метрологические характеристики для нахождения путей уменьшения погрешностей измерения.

**Анализ последних исследований и публикаций**

Из работ [1, 2] известно, что высокую точность измерения активности ионов составляющих гумуса в почве дает метод прямой потенциометрии. Этот метод основан на измерении электродных потенциалов (ЭП) и электродвижущих сил (ЭДС) гальванических элементов. Значения ЭДС и ЭП зависят от активности веществ – участников электродных реакций, температуры и давления. Электрическая энергия гальванического элемента возникает за счет уменьшения энергии Гиббса во время протекания в нем химической реакции. Так как в химической реакции принимают участие  $n$  ионов, то потенциал равновесия можно описать выражением

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

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $F$  – постоянная Фарадея;  $K$  – константа равновесия реакции;  $K_C$  – коэффициент селективности;  $a_A$  – активность измеряемых ионов А;  $a_B$  – активность мешающих ионов В.

В выражении (1) первая слагаемая  $\frac{RT}{nF} \ln(K)$  называется стандартным потенциалом,

который равен  $U_{ст}$  и выражается в мВ, вторая слагаемая уравнения (1)  $\frac{2,303RT}{nF}$  называется угловым коэффициентом наклона электродной функции (крутизной  $S$ ), величина которой зависит от температуры вещества, активность которого измеряют. Для идеального электрода в случае позитивного одновалентного иона крутизну  $S$  принимают равной +59,16 мВ при температуре 25 °С.

### Цель статьи

Учитывая вышеизложенное, целью статьи является разработка усовершенствованного уравнения преобразования активности ионов, которое позволило бы учитывать температуру исследуемого вещества путем дополнительного измерения и исследования главных статических метрологических характеристик измерительного канала (ИК) активности ионов.

### Изложение основного материала

Для учета температуры среды, в которой проводят измерения, выражение первичного измерительного преобразователя (1) запишем в виде

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

где  $\alpha$  – температурный коэффициент крутизны  $S$ , который равен  $198,4 \cdot 10^{-3} / ^\circ\text{C}$ ;  $t$  – температура анализируемой среды ( $^\circ\text{C}$ ).

Статическая характеристика функции преобразования (2) ионоселективных электродов нитратного азота и фторида в диапазоне изменения активности от  $10^{-6}$  до  $10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup> при температуре 20 °С изображена на рис. 1, а при измерении активности ионов аммониевого азота, калия и кальция в диапазоне изменения от  $10^{-5}$  до 0,3 моль/дм<sup>3</sup> при такой же температуре, статическая характеристика изменяется так, как это изображено на рис. 2.

По определению, ионоселективным называют тот электрод, который позволяет определять активность необходимых ионов при 10 – 100-кратном избытке мешающих ионов  $a_B$  [1], поэтому при исследовании статических характеристик первичных ионоселективных измерительных преобразователей активность ионов, которые мешают  $a_B$ , была принята на несколько порядков выше активности ионов, которые подлежат измерениям.

Коэффициент селективности  $K_C$  зависит от природы ионов, активность которых измеряется. Он устанавливается на основании экспериментальных данных с помощью градуирующих характеристик (рис. 3)  $\Delta U = f(a_A)$  при постоянной активности мешающих ионов  $a_B$ .

Измерительный канал активности ионов представляет собой совокупность измерительных устройств и средств измерений (рис. 4). К измерительным устройствам в данной схеме относятся: первичный ионоселективный измерительный преобразователь, который преобразовывает активность измеряемых ионов  $a_A$  в разницу потенциалов  $\Delta U$  и описывается уравнением (2), и измерительный усилитель, который доумножает входную разницу потенциалов на величину коэффициента усиления  $k$ . Аналого-цифровой преобразователь (АЦП) последовательного приближения является вторичным средством измерения.

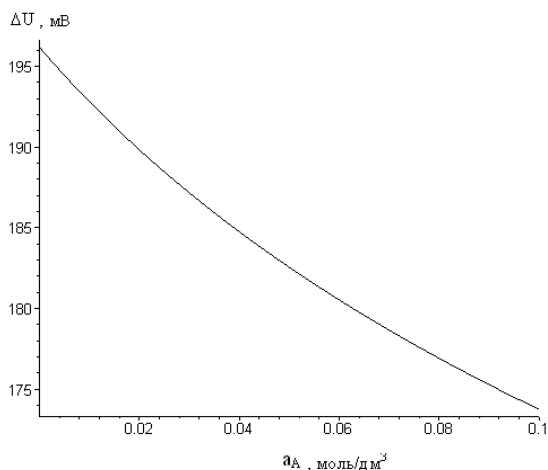


Рис. 1. Зависимость изменения разности потенциалов от активности ионов нитратного азота и фторида

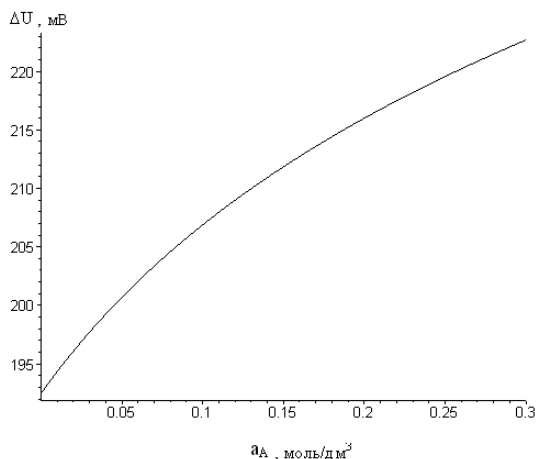


Рис. 2. Зависимость изменения разности потенциалов от активности ионов аммонийного азота и калия

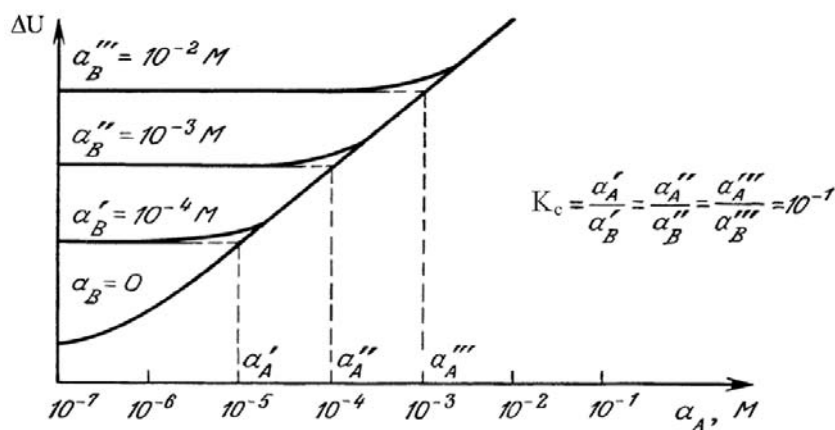


Рис. 3. Экспериментальна характеристика для определения коэффициентов селективности

Представленный ИК является основным при построении потенциометрических автоматизированных средств контроля таких составляющих гумуса в почвах, как: аммониевый азот, нитратный азот, калий, кальций, фтор.

Учитывая функцию преобразования ионоселективного измерительного преобразователя (2), коэффициент усиления  $k$  измерительного усилителя и функцию преобразования АЦП последовательного приближения, окончательное уравнения преобразования ИК активности ионов будет иметь вид

$$N = \frac{k2^m}{U_{on}} \left( U_{cm} + \frac{\alpha(273,16 + t)}{n} \lg(a_A + K_C a_B) \right), \quad (3)$$

где  $m$  – разрядность АЦП (16);  $U_{on}$  – значение опорного напряжения АЦП (5 В).

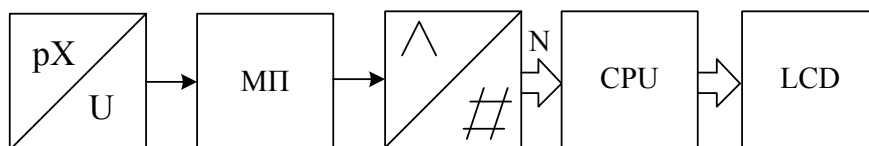


Рис. 4. Структурная схема измерительного канала активности ионов

В рабочих условиях ИК активности ионов осуществляет функциональное преобразование

Наукові праці ВНТУ, 2009, № 4 3

информативного параметра  $a_A$  в двоичный код  $N$ . Кроме информативного сигнала, на него воздействуют влияющие величины, к которым относятся все другие составляющие, имеющие непосредственную связь с величиной  $N$  и способствующие возникновению неинформативной составляющей преобразования. Анализ полученного уравнения преобразования (3) показывает, что на процесс преобразования информативного параметра в выходной сигнал влияет большое количество влияющих величин.

Приняв все составляющие (влияющие величины) уравнения (3), кроме информативного параметра, постоянными, получим номинальный коэффициент преобразования (чувствительность) ИК (рис. 5). Для этого найдем первую производную от функции преобразования (3) по  $a_A$ , которая приобретет вид

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

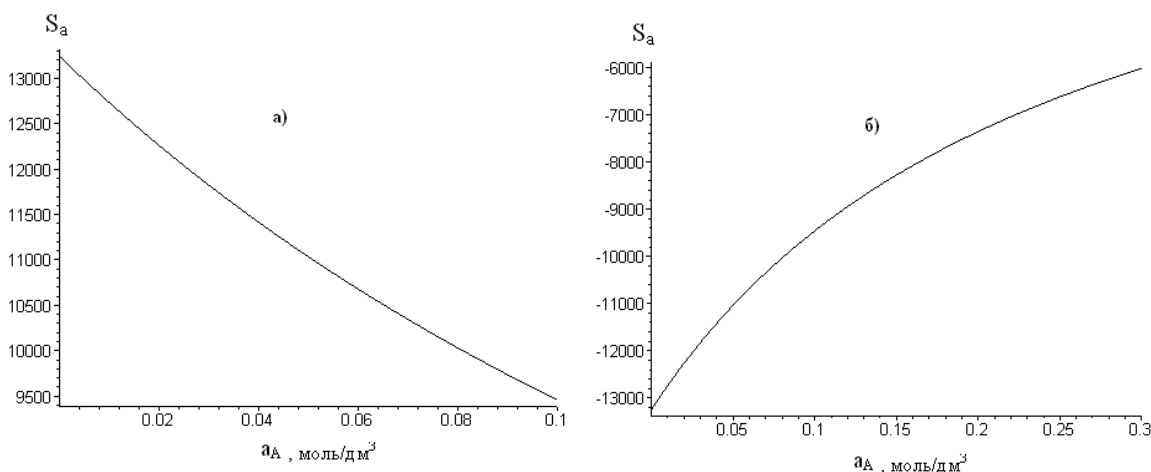


Рис. 5. Характеристика изменения чувствительности ИК активности ионов. а) для нитратного азота и фторида; б) для аммонийного азота, калия и кальция

Номинальную функцию преобразования ИК активности ионов определим из уравнения разложения в ряд Тейлора [3], учитывая уравнения (3) и (4), по формуле

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

Характеристика изменения номинальной функции преобразования (5) показана на рис. 6.

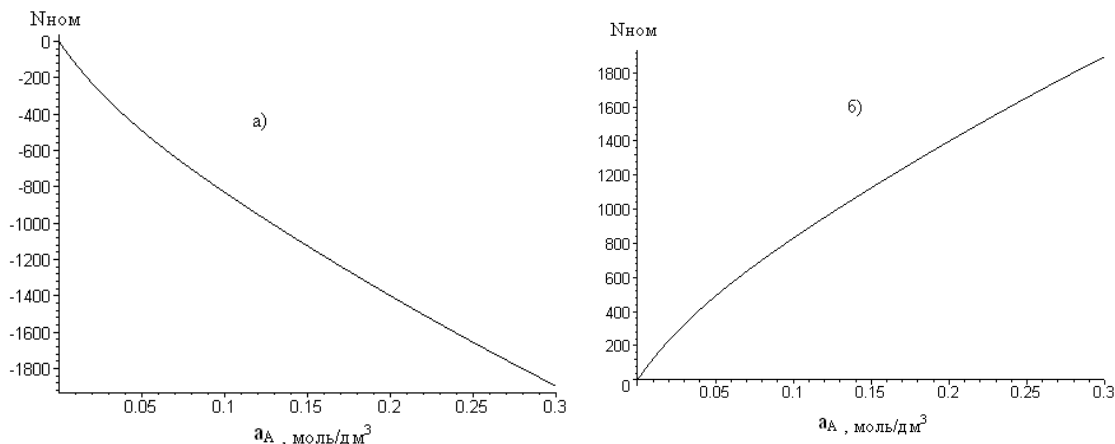


Рис. 6. Зависимость изменения номинальной характеристики ИК активности ионов: а) для нитратного азота и фторида; б) для аммонийного азота, калия и кальция

Абсолютную нелинейную погрешность  $\Delta N_{ном}$  номинальной функции преобразования определим из выражения

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

где  $a_{Аном}$  – номинальное значение измеряемой активности ионов ( $10^{-6}$ ).

Относительную погрешность  $\delta_n$  нелинейности номинальной функции преобразования (5) определим 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 изменения абсолютной (6) и относительной (7) погрешностей

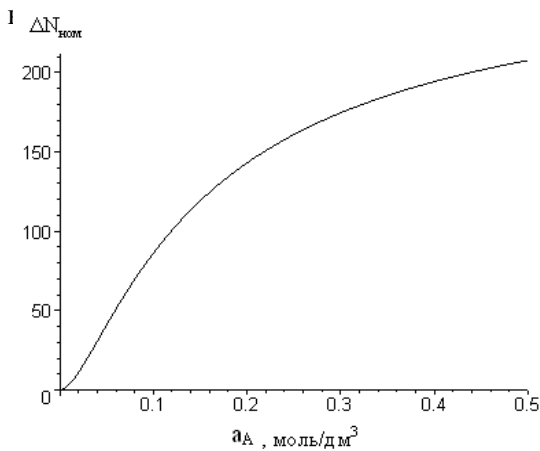


Рис. 7. Характеристика изменения абсолютной погрешности нелинейности ИК активности ионов

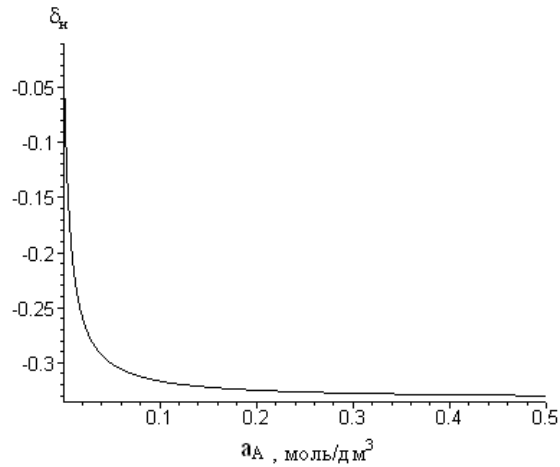


Рис. 8. Характеристика изменения относительной погрешности нелинейности ИК активности ионов

Мультипликативная погрешность  $\Delta N_M$  ИК активности ионов при влиянии мешающих ионов  $a_B$  на чувствительность  $S_a$  описывается выражением

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

где  $a_{Вном}$  – номинальное значение активности мешающих ионов ( $10^{-6}$ ).

Мультипликативная погрешность  $\Delta N_{Mt}$  ИК активности ионов при влиянии температуры анализируемого вещества на чувствительность  $S_a$  описывается выражением

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

где  $t_{ном}$  – номинальные значения температуры.

Характеристика изменения мультипликативной погрешности  $\Delta N_M(a_A, a_B)$  при влиянии активности мешающих ионов  $a_B$  на номинальную чувствительность  $S_a$  ИК показана на рис. 9, а изменение мультипликативной погрешности  $\Delta N_{Mt}(a_A, t)$  при влияющей величине в виде температуры анализируемого вещества показано на рис. 10.

Аддитивную погрешность преобразования в условиях изменения активности мешающих ионов  $a_B$  определим 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 построения характеристики изменения аддитивной погрешности в условиях изменения температуры измеряемого вещества используем формулу

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

Зависимости изменения аддитивных погрешностей (10) и (11) от влияния соответствующих внешних величин  $a_B$  и  $t$  показаны на рис. 11 и рис. 12.

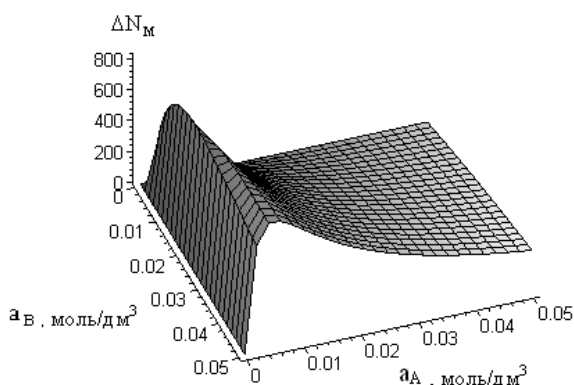


Рис. 9. Изменения мультипликативной погрешности  $\Delta N_M(a_A, a_B)$

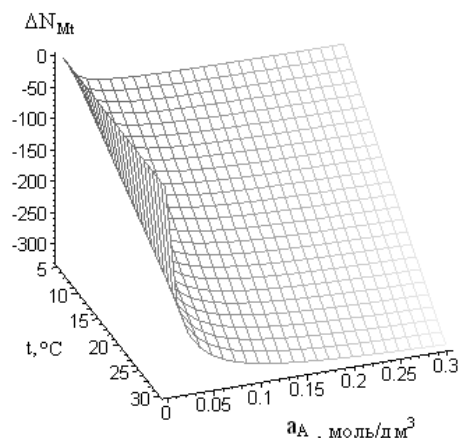


Рис. 10. Изменения мультипликативной погрешности  $\Delta N_M(a_A, t)$

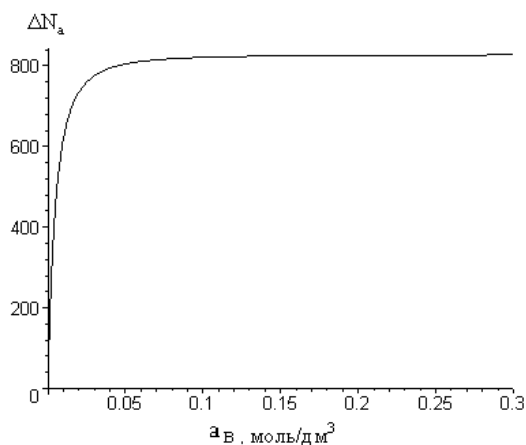


Рис. 11. Зависимость аддитивной погрешности от влияния активности мешающих ионов

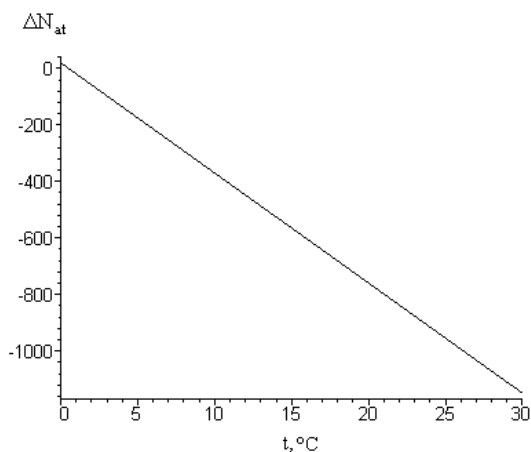


Рис. 12. Зависимость аддитивной погрешности от влияния температуры анализируемого вещества

Анализируя полученные результаты основных статических характеристик, видим, что уравнение преобразования ИК активности ионов является нелинейным, а наклон статической характеристики ИК зависит от заряда ионов, активность которых измеряется. При измерении активности таких составляющих гумуса, как: аммониевый азот и калий – коэффициент наклона электродной функции является положительным и значение разницы потенциалов на выходе ИК растёт с увеличением активности указанных ионов, а при определении таких

составляющих гумуса, как: фторид и нитратный азот – коэффициент наклона электродной функции является отрицательным и значения разницы потенциалов на выходе ИК уменьшаются с увеличением активности ионов. Относительное значение погрешности нелинейности номинальной функции преобразования ИК активности ионов, как видно на рис. 8, не превышает 0,35 % в диапазоне измерения от  $10^{-6}$  до  $0,5 \text{ моль/дм}^3$ .

### Выводы

Из предложенного уравнения преобразования (2) видно, что температура среды существенно влияет на аддитивную и мультипликативную погрешности ионоселективных электродов. Относительное значение температурной погрешности составляет около  $0,34\%/^{\circ}\text{C}$ . Поэтому для уменьшения суммарной погрешности измерения активности ионов необходимо обязательно измерять температуру анализируемого вещества, то есть вводить дополнительный ИК температуры и подставлять измеренное значение температуры в усовершенствованное уравнение преобразования ИК активности ионов.

Коэффициент чувствительности ионоселективных электродов непосредственно зависит от температуры анализируемого вещества, и для одновалентных катионов таких, как: аммониевый азот и калий составляет  $+58,16 \text{ мВ}$ , а для двухвалентных таких, как: кальций –  $29,08 \text{ мВ}$  при температуре  $20^{\circ}\text{C}$ .

В результате оценки основных статических метрологических характеристик измерительного канала активности ионов получены аналитические зависимости для функции преобразования ИК, чувствительности, номинальной функции преобразования, погрешности нелинейности, мультипликативной и аддитивной погрешностей в условиях изменения активности мешающих ионов и изменения температуры анализируемого вещества. С помощью программной среды Maple осуществлено моделирование основных статических метрологических характеристик ИК активности ионов, что позволяет синтезировать микропроцессорные средства измерений с заданными заранее нормируемыми метрологическими характеристиками и вносить поправки на отклонение от линейности на аддитивные составляющие погрешностей, а также корректировать мультипликативные составляющие погрешностей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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.

**Василевский Александр Николаевич** – к. т. н., доцент кафедры метрологии и промышленной автоматизации, e-mail: wasilevskiy@mail.ru, тел. (0432)-598672.

Винницкий национальный технический университет.

**Дидыч Владимир Николаевич** – ассистент кафедры биофизики, медицинской информатики и медицинской аппаратуры.

Винницкий национальный медицинский университет им. Н. И. Пирогова.

**Поджаренко Владимир Александрович** – д. т. н., профессор, заведующий кафедрой метрологии и промышленной автоматизации, тел.: (0432)-598672.

Винницкий национальный технический университет.