

УДК 621.317

А.Н. Василевский¹, В.А. Поджаренко¹, В.Н. Дидыч²¹Винницький національний технічний університет, Вінниця, Україна²Винницький національний медичний університет ім. М.И. Пирогова, Вінниця, Україна

НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ ИЗМЕРИТЕЛЬНОГО КАНАЛА АКТИВНОСТИ ИОНОВ ПРИ КОНТРОЛЕ ГУМУСОВОГО СОСТОЯНИЯ ПОЧВ С ПОМОЩЬЮ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Проведен анализ неопределенностей, которые возникают в измерительном канале (ИК) активности ионов при контроле гумусового состояния почв. Выделены оценки неопределенности ионоселективных электродов, эталонных электродов (электродов сравнения), усилителя и АЦП, базирующиеся на результатах предыдущих исследований, технических характеристиках средств измерений, получены алгоритмы расчета стандартной и суммарной неопределенностей измерительного канала активности ионов.

Ключевые слова: гумусовое состояние почвы, измерительный канал, модельное уравнение преобразователя, ионоселективный электрод, стандартная неопределенность, суммарная неопределенность, активность ионов, коэффициент селективности.

Ведение

Постановка задачи. Задача повышения точности и скорости измерений существенно осложнилась в связи с использованием в практике измерений автоматизированных контрольно-измерительных систем, которые имеют разветвленную структуру с преобразовательно-вычислительной частью, которая требует разработки методик оценивания неопределенности.

Автоматизация процесса контроля гумусового состояния почв была, и является самой главной задачей сельского хозяйства. Она открывает широкие возможности повышения точности результатов измерений, достоверности контроля и быстрейшего измерения параметров гумусового состояния почв, путем индивидуального подбора ионоселективных электродов, которые реагируют только на те ионы гумуса, которые усиливают химическую активность почвы.

Анализ публикаций. Современные методы аналитической химии гумуса позволили установить основные соединения, функциональные группы и элементы, которые входят в химический состав таких частей гумуса, как гумусовые кислоты и негидролизированный остаток [1, 2].

Опыт химического анализа гумусовых веществ дает возможность определить основные признаки, которые имеют вещества, относящиеся к гумусовым [3]. Для гуминовых кислот массовая доля углерода находится в пределах 46 – 62%, для фульвокислот – 36 – 44%. Одновременно содержание азота в фульвокислотах находится в пределах 3 – 6%. Важнейшими азотосодержащими веществами, что оказываются в почвах у свободном состоянии и могут рассматриваться как предшественники гумусовых кислот есть: белки, полипептиды, аминокислоты, нуклеиновые кислоты и хлорофилл.

Использование ферментного гидролиза показывает, что значительная часть азота, представлена аммонийными формами, среднее содержание групп NH_4 составляет в гуминовых кислотах дерново-подзолистых почв 1,38%, черноземов – 0,75%, сероземов – 1,34%. Соединения азота, который гидролизуется, вмещает лишь небольшую часть азота органических веществ почвы. Основная часть запасов азота представлена наиболее крепко связанными компонентами гуминов [3]. Сопоставление запасов разных форм соединений азота за типами почв обнаруживает ту же закономерность, что и за свойствами гуминовых кислот. Чем интенсивнее накапливается гумус, тем выше в почве общие запасы азота, и тем больше накапливается трудно растворимых и слабо-подвижных соединений [4].

Аминокислотный состав почвы в целом и аминокислотный состав гумусовых веществ в частности совпадают за своей структурой. Большинство аминокислот входят в состав не только гумусовых веществ, но и к другим органическим веществам, кроме глицина, который входит только в состав гумусовых веществ. Эта аминокислота связывается в почве только с соединением гумуса, то есть может быть использована в качестве главного информативного параметра.

Целью статьи является изложением алгоритма оценки неопределенности измерительного канала активности ионов при контроле гумусового состояния почв на основании потенциометрического модельного уравнения ионоселективного измерительного преобразователя (ИП) для признания результатов измерений на международном уровне. Оценка базируется на результатах предыдущих исследований, технических характеристиках средств измерений, справочных данных и данных поверки ИП.

Основные этапы оценки неопределенности ИК активности ионов

Модельное уравнение ионоселективного ИП по которому определяется активность ионов имеет вид:

$$\Delta U = U_0 + \frac{2,3RT}{n_A F} \lg(a_A + K_c (a_B)^{n_A/n_B}), \quad (1)$$

где ΔU – разность потенциалов на выходе ИП; U_0 – стандартный постоянный потенциал чувствительного элемента (электрода сравнения $U_0 = 201 \pm 3$ мВ); R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; F – число Фарадея; n_A, n_B – заряды ионов A и B соответственно; a_A – активность ионов A , которую нужно определить; a_B – активность ионов B , которые мешают определению ионов A ; K_c – коэффициент селективности (максимально возможное значение 10^{-1} при определении активности ионов фторида).

Поскольку при контроле гумусового состояния почв необходимо измерять содержание таких одновалентных веществ как фторид, нитратный азот, аммонийный азот, калий, то в уравнении (1) отношение $\frac{2,3RT}{n_A F}$ есть постоянной величиной, что отображает чувствительность ионоселективных электродов по отношению к ионам A , которая равняется $S = 59,16$ мВ при температуре 25°C .

Изменение активности ионов приводит к изменению разности потенциалов. Для дальнейшего усиления малых разностей напряжения в ИК активности ионов используется измерительный усилитель, который должен удовлетворить следующие требования: дифференциальный вход для уменьшения действия синфазной помехи; низкий уровень нулевого сигнала; большой коэффициент ослабления синфазной помехи.

После усиления измерительный сигнал поступает на вход аналого-цифрового преобразователя (АЦП), где превращается в двоичный код N .

Таким образом, окончательный вариант уравнения преобразования ИК активности ионов примет вид:

$$N = [U_0 + S \lg(a_A + 0,1a_B)] \frac{K 2^m}{U_{\text{оп}}}, \quad (2)$$

где $U_{\text{оп}}$ – опорное напряжение АЦП (5 В); m – разрядность АЦП ($m = 16$); K – коэффициент усиления.

Из данных предыдущих исследований известно, что границы неисключенных остатков систематических погрешностей такие: стандартного потенциала U_0 чувствительного элемента $\theta_{U_0} = \pm 3$ мВ; значения абсолютной погрешности измерения активности ионов $\theta_a = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³; максимальный температурный коэффициент сдвига измерительного усилителя составляет $0,25$ мВ/°С; температурный коэффициент опорного напряжения АЦП составляет $k_t = 10^{-5}/^\circ\text{C}$; отклонения опорного на-

пряжения от номинального значения не превышает $\theta_{U_{\text{оп}}} = \pm 0,02$ В.

В предположении о равномерном законе распределения стандартную неопределенность потенциала чувствительного элемента, определим, как

$$u_{U_0} = \frac{\theta_{U_0}}{\sqrt{3}} \approx 1,73 \text{ мВ}. \quad (3)$$

Стандартную неопределенность абсолютной погрешности измерения активности ионов в предположении о нормальном законе распределения погрешности внутри границ вычисляем по формуле

$$u_a = \frac{\theta_a}{k} \approx 2,55 \cdot 10^{-3} \text{ ммоль/дм}^3, \quad (4)$$

где k – коэффициент охвата для нормального распределения, который равен $1,96$ для вероятности 95% .

Суммарную стандартную неопределенность ионоселективных электродов $u_{\text{ИПС}}$, вычисленную по типу B , с учетом уравнений (3) и (4), определим по формуле

$$u_{\text{ИПС}}^2 = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial U_0}\right)^2 u_{U_0}^2 + \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial a_A}\right)^2 u_a^2 + \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial a_B}\right)^2 u_a^2, \quad (5)$$

где $\frac{\partial \Delta U}{\partial U_0} = 1$ – коэффициент чувствительности стандартного потенциала;

$\frac{\partial \Delta U}{\partial a_A} = \frac{S}{2,3(a_A + K_c a_B)}$ –

коэффициент чувствительности измеряемой активности ионов A , который на нижнем диапазоне измерений ($D_{\text{min}} = 10^{-6}$ моль/дм³) равен $23383,4$

Вдм³/моль; $\frac{\partial \Delta U}{\partial a_B} = \frac{K_c S}{2,3(a_A + K_c a_B)}$ – коэффициент

чувствительности активности ионов B , что мешают определению измеряемых ионов A , который на нижнем диапазоне измерений ($D_{\text{min}} = 10^{-6}$ моль/дм³) равен $2338,34$ Вдм³/моль.

Подставляя рассчитанные значения коэффициентов чувствительности в уравнение (5) суммарная стандартная неопределенность ионоселективных электродов составит $u_{\text{ИПС}} \approx 60$ мВ.

Поскольку измерения могут проводиться при изменении температуры окружающей среды от 5 до 40°C , максимальное изменение температуры при этом составляет $\Delta t = 35^\circ\text{C}$, то, учитывая температурный коэффициент сдвига усилителя $0,25$ мВ/°С, напряжение смещения составит $U_{\text{см}} = 35^\circ\text{C} \cdot 0,25$ мВ/°С = $8,75$ мВ. При известном коэффициенте усиления $K = 10$, максимальное напряжение смещения будет равным $U_{\text{смmax}} = U_{\text{см}} \cdot K = 87,5$ мВ. Учитывая максимальное выходное напряжения усилителя $U_{\text{вых}} = \pm 5$ В, его максимальную относительную погрешность можно рассчитать по формуле

$$\delta_K = \frac{U_{\text{смmax}}}{2U_{\text{вых}}} = 8,75 \cdot 10^{-3}. \quad (6)$$

Рассчитав максимальную относительную погрешность усилителя, стандартную неопределенность, которая вносится усилителем при измерении активности ионов в предположении о нормальном законе распределения, рассчитаем по формуле:

$$u_K = \frac{\Delta U_{\max} \delta_K}{k} \approx 0,83 \text{ мВ}, \quad (7)$$

где ΔU_{\max} – максимальная разность потенциалов, которая соответствует максимальной активности ионов нитратного азота (максимальный диапазон измерения ИК $D_{\max} = 0,5$ моль/дм³) при максимально возможной активности мешающих ионов В.

Неопределенность $u_{\text{ОП}}(\Delta t)$, обусловленная изменением опорного напряжения источника при изменении температуры окружающей среды от 20 °С (температура калибровки источника опорного напряжения АЦП t_1) до 35°С (максимально возможное изменения температуры окружающей среды Δt), вычисленная через температурный коэффициент, в предположении о равномерном распределении границ, будет равной

$$u_{\text{ОП}}(\Delta t) = \frac{k_t (\Delta t - t_1)}{\sqrt{3}} U_{\text{ОП}} \approx 0,43 \text{ мВ}. \quad (8)$$

Неопределенность $u_{\text{ОП}}(\theta)$, обусловленная отклонения опорного напряжения от номинального значения, в предположении о равномерном распределении, будет равной

$$u_{\text{У0}} = \frac{\theta U_{\text{ОП}}}{\sqrt{3}} \approx 11,55 \text{ мВ}. \quad (9)$$

Таким образом, суммарная стандартная неопределенность источника опорного напряжения АЦП, которая состоит из неопределенностей рассчитанных по формулам (8) и (9), будет равной

$$u_{\text{ОПs}} = \sqrt{(u_{\text{ОП}}(t))^2 + (u_{\text{У0}})^2} \approx 11,56 \text{ мВ}. \quad (10)$$

Стандартную неопределенность u_h , которая вносится процессом квантования напряжения, что поступает на вход АЦП, в предположении о равномерном законе распределения, определим так

$$u_h = \frac{h}{\sqrt{3}} = \frac{U_{\text{ОП}}}{2^m \sqrt{3}} \approx 44,05 \text{ мкВ}. \quad (11)$$

Учитывая рассчитанные по формулам (5), (7), (10) и (11) стандартные неопределенности, на каждом из этапов преобразования, суммарную стандартную неопределенность ИК активности ионов вычислим по формуле

$$u_S = \sqrt{u_{\text{ИПs}}^2 + u_K^2 + u_{\text{ОПs}}^2 + u_h^2} \approx 61,11 \text{ мВ}. \quad (12)$$

Таким образом, анализируя полученные результаты видно, что максимальную неопределенность имеет первичный ионоселективный ИП, который основан на потенциометрическом методе измерения.

Выводы

На основании справочных данных и данных предыдущих исследований, произведено оценку неопределенности ИК активности ионов, которая в диапазоне измерения от 10^{-6} до $5 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³ не превышает 62 мВ при максимальной активности мешающих ионов.

Список литературы

1. Обухов А.И., Плеханов И.О. Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях. – М.: МГУ, 1991. – 254 с.
2. Замана С.П. Определение водорастворимого органического вещества почвы с помощью потенциометрического титрования // Химия в сельском хозяйстве. – 1993. – № 5/6. – С. 16-21.
3. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: МГУ, 1990. – 322 с.
4. Багаутдинов Ф.Я. Аминокислотный состав гумусовых веществ и новообразованных гуминовых кислот некоторых типов целинных и пахотных почв // Агрохимия. – 1992. – № 11. – С. 89-97.

Поступила в редколлегию 25.04.2008

Рецензент: д-р техн. наук, проф. И.В. Руженцев, Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков.

НЕВИЗНАЧЕНІСТЬ ВИМІРЮВАЛЬНОГО КАНАЛУ КОНЦЕНТРАЦІЇ ІОНІВ ПРИ КОНТРОЛІ ГУМУСОВОГО СТАНУ ГРАНТІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ІОН-СЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОДІВ

Васілевський О.М., Поджаренко В.О., Дідич В.М.

Проведено аналіз невизначеностей, що виникають у вимірювальному каналі активності іонів при контролі гумусового стану ґрунтів. Наведено оцінки невизначеностей іон-селективних електродів, електродів порівняння, підсилювача і АЦП, а також наведено алгоритм розрахунку стандартної, сумарної і розширеної невизначеностей вимірювального каналу активності іонів.

Ключові слова: гумусовий стан ґрунту, вимірювальний канал, модельне рівняння перетворювача, іоноселективний електрод, стандартна невизначеність, сумарна невизначеність, активність іонів, коефіцієнт селективності.

UNCERTAINTY OF MEASURING CHANNEL OF ACTIVITY OF IONS AT CONTROL OF THE HUMUS STATE OF SOILS BY ION-SELEKTIVNYKH ELECTRODES

Vasilevskiy O.M., Podgarenko V.O., Didich V.M.

The analysis of uncertainties is conducted, that arise up in the measuring channel of activity of ions at control of the humus state of soils. The estimations of uncertainties ion-selektivnykh electrodes are pointed, electrodes of comparison, strengthener and ADC, the algorithms of calculation are also got standard, total and extended uncertainties of measuring channel of activity of ions.

Keywords: humic state of soil, measuring channel, model equalization of transformer, ion-selective electrode, standard vagueness, total vagueness, activity of ions, coefficient of selectivity.