

## МЕТОДИКА КАЛІБРУВАННЯ ФТОРИД-СЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОДІВ НА ОСНОВІ МЕТОДУ ГРАДУЮВАЛЬНОГО ГРАФІКА

*Запропоновано методику калібрування фторид-селективних електродів за допомогою еталонних розчинів з відомим вмістом іонів фториду на основі реального значення кутового коефіцієнту нахилу електродної функції. Такий спосіб калібрування дозволяє враховувати дійсне значення температури досліджуваного середовища, що сприяє підвищенню точності вимірювання активності іонів.*

*Ключові слова: калібрування, еталонний розчин, активність іонів, електродна функція, похибка вимірювання.*

O.M. VASILEVSKYI  
Vinnitsia National Technical University

## CALIBRATION TECHNIQUE FLUORIDE-SELECTIVE ELECTRODE METHOD USING THE CALIBRATION GRAPH

*A calibration technique of fluoride selective electrode using standard solutions with a known content of fluoride ions on the basis of the real value of the slope of the electrode function slope. Thus calibration takes into account the actual value of the test the ambient temperature, thereby increasing the accuracy of measurement of ion activity.*

*Keywords: the reference solution, the activity of the ions, the electrode function, measurement error.*

### Вступ

На всіх етапах розвитку людського суспільства родючість ґрунту, від якої залежать якісні та кількісні показники врожайності, була, є і буде найголовнішою турботою агропромислового комплексу України. Постійне вивчення та дослідження властивостей ґрунтів і оцінка їх потенціальних можливостей в плані забезпечення врожайності є неодмінним супутником сучасного сільського господарства, що націлене на розробку інтенсивних методів вирощування сільськогосподарських культур. Ґрунт, як будь-яке природне тіло біосфери (вода, торф, вугілля), обов'язково вміщує в собі продукти життєдіяльності мікроорганізмів, які посилюють його родючість. Одним з таких найважливіших продуктів є гумус – специфічний органічний субстрат, який характеризує ґрунт в плані його потенційної родючості. Процес гумусоутворення являє собою дуже складний фізико-хімічний процес, що протікає під впливом великої кількості зовнішніх випадкових та невідповідних факторів, які ведуть до певної ймовірнісної характеристики його складу. Відповідно до міжнародних та державних стандартів по аналізу ґрунтів на сьогодні існує необхідність в точному визначенні кількості основних складових елементів гумусу в ґрунті із заданою вірогідністю. Гумус утримує своїми хімічними зв'язками цілу низку дуже корисних для рослин живлячих речовин (амонійний азот, калій, нітратний азот, фтор), і фізичні властивості ґрунту, такі як водопроникність, щільність, вологоємність, що напряму впливають на якість врожаю.

У зв'язку з цим, у всіх розвинутих країнах світу постійно проводиться контроль складових елементів гумусу в ґрунтах, що залучені до сільськогосподарського виробництва. В Україні також існують організаційні структури, що відповідають за проведення таких робіт. В першу чергу це агрохімічні лабораторії різного рівня підпорядкування. Вони у своїй діяльності керуються вимогами стандартів по аналізу ґрунтів, що розроблені у відповідності до наявних технічних засобів забезпечення лабораторних досліджень. В більшості випадків такими засобами є або дуже просте лабораторне обладнання, що не забезпечує потрібної вірогідності та точності аналізу, або дуже складне обладнання (спектрофотометричне, рентгеноструктурне, хроматографічне), яке є дуже дорогим і не всі діючі лабораторії можуть дозволити собі його придбати та потребує значних затрат часу для отримання результату аналізу, або дуже застаріле і в більшості випадків непрацездатне. Проведення аналізів за допомогою такого обладнання – дуже складний та тривалий процес, а сама організація таких агрохімічних аналізів в сучасних економічних умовах дуже віддалена від конкретного сільськогосподарського виробника. Тому виникає необхідність у розробці портативних засобів вимірювання активності іонів та методик їхнього калібрування. Для калібрування таких засобів вимірювання в переважній більшості випадків використовується метод градуювального графіку.

Метод градуювального графіку полягає у вимірюванні потенціалу іон-селективного електроду відносно допоміжного електрода, з подальшим знаходженням компоненту, який вимірюється за градуювальною характеристикою. Процедура аналізу включає в себе калібрування іон-селективного електроду шляхом вимірювання активності іонів, концентрацію яких потрібно визначити в пробі (досліджуваному середовищі).

Задача калібрування вимірювального каналу (ВК) активності іонів з різними іон-селективними електродами є необхідною процедурою для проведення експрес-аналізу складових елементів гумусу в ґрунті.

Тому задача калібрування іон-селективних електродів з урахуванням реального значення коефіцієнту нахилу електродної функції при експрес-аналізі активності іонів фториду є актуальною.

Метою статті є розробка методики калібрування фторид-селективних електродів для отримання достовірних результатів вимірювань активності іонів фториду.

### Аналіз стану досліджень та публікацій

В літературних джерелах [1 - 6] розроблено потенціометричні засоби вимірювального контролю активності іонів та їх метрологічне забезпечення з урахуванням концепції невизначеності вимірювання [7 – 10]. Однак процедурі калібрування фторид-селективних електродів з урахуванням реального значення нахилу електродної функції не приділено достатньої уваги. Тому доцільно детально описати методику калібрування таких електродів, яка дасть змогу отримувати достовірні результати вимірювального контролю активності іонів фториду та враховувати дійсне значення температури досліджуваного середовища від якої залежить коефіцієнт крутизни електродної функції.

### Викладення основного матеріалу

Методика калібрування фтори-селективних електродів полягає у вимірюванні потенціалу електрода в еталонних розчинах з відомим вмістом іонів фториду. На основі отриманих результатів вимірювань будується градувальний графік. Концентрацію іонів в іонометрії прийнято виражати через величину  $pX$ , що пов'язана з активністю іонів співвідношенням

$$pX = -\lg a, \quad (1)$$

де  $a$  – активність вільних іонів, яка пов'язана з концентрацією виразом

$$a = kC, \quad (2)$$

де  $C$  – молярна концентрація;  $k$  – коефіцієнт активності.

Залежність зміни потенціалу  $\Delta U$  від активності іонів, що вимірюються, без використання термокомпенсації, можна описати рівнянням

$$\Delta U = U_0 + S \cdot pX, \quad (3)$$

де  $\Delta U$  – різниця потенціалів між вимірювальним і допоміжним електродами (мВ);  $U_0$  – значення потенціалу в початковій точці діапазону вимірювання (мВ);  $S$  – кутовий коефіцієнт нахилу електродної функції (крутизна), величина якого залежить від температури середовища в якому здійснюють вимірювання (теоретичне значення при температурі 25 °C складає 59,16 мВ/рХ для однозарядних іонів, і 29,58 мВ/рХ для двох розрядних іонів) [1].

Постійність коефіцієнта активності  $k$  досягається при підтриманні однакової іонної сили в калібрувальних розчинах та розчинах, що аналізуються шляхом додавання фонового електроліту. Кутовий коефіцієнт нахилу електродної функції залишається постійним при умові, що температура не змінюється. Якщо дані умови не виконуються, то це призводить до збільшення похибки вимірювань [2].

Для підвищення точності вимірювання активності іонів та точності калібрування фторид-селективних електродів обов'язково потрібно враховувати значення температури досліджуваного середовища. Для цього рівняння перетворення (3) приведемо до вигляду

$$\Delta U = U_{ст} + \frac{\alpha(273,16 + t)}{n} (pX - pX_{ст}), \quad (4)$$

де  $pX$  – від'ємний десятковий логарифм активності іонів, що вимірюється;  $pX_{ст}$ ,  $U_{ст}$  – координати ізопотенціальної точки електродної системи;  $\alpha$  – температурний коефіцієнт крутизни  $S$ , який дорівнює  $198,4 \cdot 10^{-3} / ^\circ C$ ;  $t$  – температура досліджуваного середовища (°C);  $n$  – заряд іону, активність якого вимірюється.

Таким чином, використання рівняння (4) характерне для іон-селективних електродів, що мають нормовані координати ізопотенціальної точки.

Для вимірювання активності іонів фториду потрібно використати фторид-селективний електрод, який перед використанням потрібно відкалібрувати, тобто побудувати градувальний графік залежності різниці потенціалів  $\Delta U$  від активності чи концентрації еталонних розчинів. Подальше знаходження концентрації середовища, що аналізується, здійснюється за виміряними значенням різниці потенціалів.

При калібруванні фторид-селективного електрода ЭФ-У1 в парі з хлор-срібним допоміжним електродом ЭВЛ-1М3.1 отримано такі експериментальні дані. Значення різниці потенціалів між вимірювальним і допоміжним електродами складає  $\Delta U_1 = 142$  мВ при концентрації  $C_{ст} = 2,8 \cdot 10^{-3}$  М ( $pF = 2,55$ ) і температурі досліджуваного середовища 20 °C. Оскільки фторид має заряд іону, що дорівнює мінус один, і досліджуване значення температури відхиляється від температури калібрування фторид-селективного електрода (25 °C) при якій він був відкалібрований під час випуску з виробництва, то кутовий коефіцієнт нахилу електродної функції фторид-селективного електрода буде відрізнятися від загальноприйнятого стандартного значення, і відповідно до рівняння (4), буде дорівнювати

$$S = \frac{\alpha(273,16 + t)}{n} = \frac{198,4 \cdot 10^{-3} (273,16 + 19)}{-1} \approx -57,96 \text{ мВ/рF}. \quad (5)$$

Результати калібрування фторид-селективного вимірювального перетворювача, що були отримані при використанні стандартних розчинів з концентраціями 2,55 рF, 2,86 рF ( $\Delta U_2 = 124$  мВ), 3,16 рF

( $\Delta U_3=106,6$  мВ) та 3,48 pF ( $\Delta U_4=88,1$  мВ), наведено на рисунку 1. Межею вимірювання, відповідно до визначення IUPAS, рахують концентрацію іонів, при якій аналітичний сигнал стає вдвоє більшим фонового.

При подальшому використанні відкаліброваного фторид-селективного вимірювального перетворювача концентрація іонів фториду в середовищі, що аналізуватиметься визначається за допомогою градуювального графіку (рис. 1) шляхом вимірювань різниці потенціалів  $\Delta U_i$ .

На основі отриманого градуювального графіку процедуру визначення концентрації іонів можна автоматизувати, шляхом введення в мікроконтролер значень різниці потенціалів фторид-селективного електрода і відповідних їм значень pF, отриманих в результаті калібрування в еталонних розчинах. Значення молярної концентрації автоматично можна розраховувати за формулою

$$C = 10^{-pX}, \quad (6)$$

де  $C$  – концентрація, моль/дм<sup>3</sup>[1 - 3].

Значення масової концентрації іонів розраховується за рівнянням

$$C_m = M \cdot 10^{-pX}, \quad (7)$$

де  $C$  – концентрація, г/дм<sup>3</sup>;  $M$  – молярна маса іона, г/моль [1].

Крім того, виміряні значення можна автоматично коригувати і тим самим зменшувати похибку вимірювання, за допомогою введення у систему контролю вимірювального каналу температури та перерахунку кутового коефіцієнту нахилу електродної функції в залежності від температури досліджуваного середовища за формулою (5).

В іонометричному аналізі дуже важливе місце займає попереднє оцінювання похибки визначення компонента, що аналізується. За характером похибки всі режими вимірювань діляться на дві групи. До першої групи відносяться вимірювання в одиницях pX. Похибка вимірювання pX є абсолютною і розраховується таким чином

$$\Delta pX = \frac{\Delta u}{S}, \quad (8)$$

де  $\Delta u$  - абсолютне відхилення різниці потенціалів  $\Delta U$  від дійсного значення.

До другої групи відносяться режими вимірювання концентрації в г/дм<sup>3</sup>. Похибка в даному випадку носить характер відносної  $\delta$  і розраховується за формулою

$$\delta = \frac{\Delta u \ln(10)}{S} 100\%. \quad (9)$$

На основі проведених експериментальних досліджень було визначено максимальну абсолютну похибку вимірювання активності іонів фториду, яка склала  $\Delta_{\max}=-0,02$ . Тому зведену похибку засобу вимірювання активності іонів фториду розраховуємо за формулою

$$\gamma_F = \frac{|\Delta_{\max}|}{|pX_{\max} - pX_{\min}|} 100\%, \quad (10)$$

де  $pX_{\max}$  – верхня межа вимірювання вимірювального каналу (ВК) активності іонів фториду, що складає 0,3;  $pX_{\min}$  – нижня межа вимірювання ВК активності іонів фториду, що складає 6.

Підставляючи експериментальні дані у рівняння (10) отримуємо зведену похибку ВК активності іонів фториду, яка складає 0,35%.

При подальшому використанні відкаліброваного ВК із фторид-селективним вимірювальним перетворювачем концентрація іонів фториду в досліджуваному середовищі визначається за допомогою градуювального графіку, що наведений на рис. 1.

Оцінка принципово можливої точності вимірювань в першу чергу залежить від можливостей запропонованого (вибраного) вимірювального каналу. Якщо максимальна абсолютна похибка вимірювання потенціалу в розробленому вимірювальному каналі складає біля 0,2 мВ, то для одновалентного іона фториду, у відповідності з формулою (9), максимальна відносна похибка вимірювання концентрації не перевищує 0,8 % при температурі досліджуваного середовища 20 °С.

В результаті порівняння теоретичних результатів з експериментальними дослідженнями, встановлено добру збіжність основних теоретичних положень (припущень) з практичними результатами. Відносна похибка, що характеризує розбіжність теоретичних і експериментальних досліджень не перевищує 5,3 %.

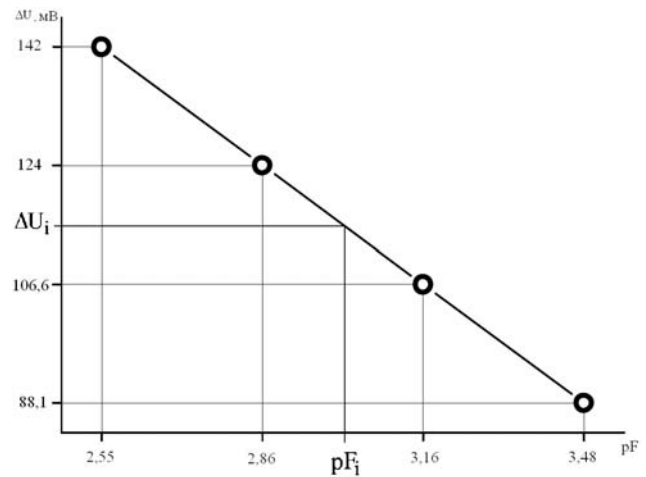


Рис. 1. Калібрувальна характеристика фторид-селективного вимірювального перетворювача

**Висновки**

Запропоновано методику калібрування фторид-селективного електроду на основі методу градувального графіка, що дозволяє підвищити точність вимірювання. При вимірюванні активності іонів доцільно використовувати високоточний вимірювальний канал температури для врахування дійсного значення температури досліджуваного середовища в рівнянні перетворення засобу вимірювання активності іонів. Така процедура дає змогу зменшити похибку вимірювання активності іонів за рахунок автоматичного перерахунку значення коефіцієнту нахилу електродної функції. В результаті калібрування встановлено, що сумарна відносна похибка вимірювання не перевищує 0,8%.

**Література**

1. Васілевський О.М. Елементи теорії побудови потенціометричних засобів вимірювального контролю активності іонів з підвищеною вірогідністю : [монографія] / О. М. Васілевський, В. М. Дідич. - Вінниця: ВНТУ. – 2013. – 176 с. – ISBN 978-966-641-505-2.
2. Дідич В. М. Потенціометричні засоби вимірювання активності іонів складових елементів гумусу в ґрунті / В. М. Дідич, О. М. Васілевський, В. О. Поджаренко // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2008. – № 5. – С. 5 – 10.
3. Поджаренко В. О. Оцінка вірогідності автоматизованого контролю складових елементів гумусу в ґрунті / В. О. Поджаренко, В. М. Дідич, О. М. Васілевський // Вісник національного університету „Львівська політехніка”. Серія: „Автоматика, вимірювання та керування”. – 2009. – № 639. – С. 51 – 54.
4. Васілевський О. М. Метрологічне забезпечення вимірювань активності іонів / О. М. Васілевський, В. М. Дідич // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. – 2014. - № 2. – С. 54 – 58.
5. Васілевський О. М. Нормування показників надійності технічних засобів : [навчальний посібник] / О. М. Васілевський, О. Г. Ігнатенко. – Вінниця: ВНТУ, 2013.–160с. – ISBN 978-966-641-535-9.
6. Васілевський О. М. Оцінка статичних метрологічних характеристик вимірювального каналу активності іонів / О. М. Васілевський, В. М. Дідич, В. О. Поджаренко // Наукові праці Вінницького національного технічного університету [Електронне наукове фахове видання]. – 2009. – № 4. – Режим доступу до журн.: <http://praci.vntu.edu.ua/article/view/1044/99>.
7. Васілевський О. М. Методика оцінювання довірчого рівня для розрахунку розширеної невизначеності вимірювання активності іонів / О. М. Васілевський // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. – 2015. – № 4. – С. 48 – 52.
8. Vasilevskiy O. M. Calibration method to assess the accuracy of measurement devices using the theory of uncertainty / O. M. Vasilevskiy // International Journal of Metrology and Quality Engineering. – 2014. – Volume 5. – Issue 04. – 403.
9. Васілевський А. Н. Неопределенность измерительного канала активности ионов при контроле гумусового состояния почв с помощью ионоселективных электродов / А. Н. Васілевський, В. А. Поджаренко, В. Н. Дидич // Системи обробки інформації. – Харків. – 2008. – № 4 (71). – С. 85 – 87.
10. Васілевський О. М. Основи теорії невизначеності вимірювань: [підручник] / О. М. Васілевський, В. Ю. Кучерук, Є. Т. Володарський. - Вінниця : ВНТУ, 2015. – 230 с. - ISBN 978-966-641-632-5.

**References**

1. Vasilevskiy O. M. Elementy teorii pobudovy potentsiometrychnykh zasobiv vymiryvalnogo kontrolyu aktivnosti ioniv z pidvyschenoyu virogidnistyu : [monographiya] / O. M. Vasilevskiy, V. M. Didich. - Vinnytsya: VNTU. – 2013. – 176 p. – ISBN 978-966-641-505-2.
2. Didich V. M. Potentsiometrychni zasoby vymiryuvannya aktyvnosti ioniv skladovykh elementiv gumusu v grunti / V. M. Didich, O. M. Vasilevskiy, V. O. Podzharenko // Visnyk Vinnytskogo Politechnichnogo Instytutu. – 2008. – № 5. – P. 5 – 10.
3. Podzharenko V. O. Otsinka virogidnosti avtomatyзованого kontrolyu skladovykh elementiv gumusu v grunti / V. O. Podzharenko, V. M. Didich, O. M. Vasilevskiy // Visnyk Natsionalnogo Universitetu "Lvivska Politechnika". Seriya: "Avtomatyka, vymiryuvannya ta keruvannya". – 2009. – № 639. – P. 51 – 54.
4. Vasilevskiy O. M. Metrologichne zabezpechennya vymiryuvan aktyvnosti ioniv / O. M. Vasilevskiy, V. M. Didich // Vymiryvalna ta obchyslyvalna tehnika v tekhnologichnykh protsesakh. – 2014. – № 2. – P. 54 – 58.
5. Vasilevskiy O. M. Normuvannya pokaznykiv nadiynosti tekhnichnykh zasobiv : [navchalnyy posibnyk] / O. M. Vasilevskiy, O. G. Ignatenko. – Vinnytsya: VNTU, 2013.–160 p. – ISBN 978-966-641-535-9.
6. Vasilevskiy O. M. Otsinka statychnykh metrologichnykh kharakterystyk vymiryvalnogo kanalu aktyvnosti ioniv / O. M. Vasilevskiy, V. M. Didich, V. O. Podzharenko // Naukovi pratsi Vinnytskogo Natsionalnogo Technichnogo Universytetu. – 2009. - №4. – Rezhim dostupu do zhurnal: <http://praci.vntu.edu.ua/article/view/1044/99>.
7. Vasilevskiy O. M. Metodyka otsinyvannya dovirchogo rivnya dlya rozrakhunku rozshyrenoi nevyznachenosti vymirydfnnya aktyvnosti ioniv / O. M. Vasilevskiy // Vymiryvalna ta obchyslyvalna tehnika v tekhnologichnykh protsesakh. – 2015. – № 4. – P. 48 – 52.
8. Vasilevskiy O. M. Calibration method to assess the accuracy of measurement devices using the theory of uncertainty / O. M. Vasilevskiy // International Journal of Metrology and Quality Engineering. – 2014. – Volume 5. – Issue 04. – 403.
9. Vasilevskiy O. M. Neopredelennost izmeritel'nogo kanala aktivnosti ionov pri kontrole dumusovogo sostoyaniya pochv s pomoschyu ionoselektivnykh elektrodov / O. M. Vasilevskiy, V. O. Podzharenko, V. M. Didich // Systemy obrobky informatsii. – Kharkiv. – 2008. – № 4 (71). – P. 85 – 87.
10. Vasilevskiy O. M. Osnovy teorii nevyznachenosti vymiryvan: [pidruchnyk] / O. M. Vasilevskiy, V. Y. Kucheruk, E. T. Volodarskiy. - Vinnytsya: VNTU, 2015. – 230 p. - ISBN 978-966-641-632-5.