ПРИБОР АНАЛИЗА ПАРАМЕТРОВ ВОДЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА

Л.Р. Григорьян, Н.М. Богатов, А.Л. Григорьян

Кубанский государственный университет, РФ, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
E-mail: leonmezon@mail.ru; bogatov@phys.kubsu.ru; ms.bucky@mail.ru

В работе рассматривается задача развития инструментальных средств обеспечения экологической безопасности человека. Тема эта достаточно обширна, но, очевидно, что проблема обеспечения качества воды и продуктов питания наиболее актуальна. Среди аналитических приборов контроля качества наибольшее распространение получили измерители ионометрических параметров воды, использующие электрометрический метод, основанный на измерении относительной электропроводимости, характеризующей количество растворенных в исследуемых средах соединений ионов. Целью работы является нахождение оптимальной схемотехники электрометрических приборов анализа воды. В работе представлены два варианта построения, отличающиеся универсальностью и решаемыми задачами измерения.

Ключевые слова: персональный контроль жизнедеятельности человека, ионоизмерители, кондуктометр, pH-тестеры, схемотехника.

Поступила в редакцию: 24.05.2018. После доработки: 19.07.2018.

Введение. Технический прогресс преобразил практически все стороны жизнедеятельности человека, в том числе и здравоохранение. В этом развитии наряду с увеличением глубины познания природы заболеваний человека не менее важное значение имеет профилактика различных заболеваний, а также обеспечение экологической безопасности жизнедеятельности человека. В последнем случае, наряду с развитием инструментария стационарных медицинских и экологических учреждений большое развитие получила также «малая» биоэкологическая техника, адаптированная к применению непосредственно человеком [1–3].

Тема обеспечения экологической безопасности жизнедеятельности человека достаточно обширна, но очевидно, что качество воды и продуктов питания наиболее актуальны в аспекте рассматриваемой в работе проблемы.

Среди аналитических приборов контроля качества продуктов питания наибольшее распространение получили измерители ионометрических параметров воды.

Электрохимические методы анализа. Современная экология использует широкий набор методов исследования, в

числе которых центральное место занимает большая группа аналитических методов – инструментальные или физико-химические методы. Эти методы имеют большие преимущества по сравнению с классическими химическими методами, поэтому они широко используются при экологическом мониторинге [4].

В настоящее время интенсивное развитие интегральной технологии и средств вычислительной техники открыло особые возможности создания универсальных приборов, позволяющих решать многоплановые теоретические и прикладные задачи в рамках одной методики, при этом к достоинствам современных инструментальных методов следует отнести высокую чувствительность и скорость выполнения анализа.

Современные инструментальные электрохимические методы физико-химического анализа можно классифицировать следующим образом [5]:

1) потенциометрические (электрометрические) методы – применяются для определения pH, окислительно-восстановительных потенциалов, активностей ионов – и другие;

2) вольтамперометрические методы – используются для определения большо-

го числа элементов-металлов, а также некоторых неметаллов и неорганических анионов почвы;

3) кулонометрические методы – используются для определения серы и углерода;

4) полярографические методы – широко применяются для количественного определения многих катионов и анионов.

Однако наибольшее распространение получил электрометрический метод, основанный на измерении относительной электропроводимости, характеризующей количество растворенных в исследуемых продуктах соединений ионов [5].

Электрометрические методы основаны на зависимости равновесного потенциала электрода от активности определяемого иона. Для измерений необходимо составить гальванический элемент из подходящего индикаторного электрода и электрода сравнения, а также иметь прибор для измерения потенциала индикаторного электрода в условиях, близких к термодинамическим, то есть без заметного отвода тока от гальванического элемента при замыкании цепи. Потенциометрические методы, где индикаторным электродом служит ионоселективный электрод, называют ионометрическими. Главные достоинства электрометрических методов – это возможность проведения анализа в полевых условиях и то, что анализ является не деструктивным – анализируемая проба в ходе анализа не расходуется и не меняет своих свойств. Относительно высока воспроизводимость метода. Главная отличительная особенность потенциометрических методов от всех остальных – измерение активности, а не концентрации ионов [6].

Номенклатура электроизмерительных ионоизмерителей включает:

– кондуктометры для измерения удельной электропроводности воды;

– pH-тестеры для измерения активности ионов водорода;

– нитрат-тестеры для оценки содержания нитратов в плодоовощной продукции.

Характерной особенностью данных ионоизмерителей являются значительные различия в реализованных в них схемно-технических решениях. Так в кондуктометрах зарубежных производителей зачастую используют предварительное преобразование электропроводности в частоту импульсов, а в тестерах фирмы «СОЭКС» значение нитратов в биопродуктах определяется по относительному изменению амплитуды тестового сигнала.

Промежуточное преобразование электропроводности в частоту импульсов позволяет значительно расширить динамический диапазон устройств. Однако значительная нелинейность частотного преобразователя существенно снижает его достоинство.

В тестерах «СОЭКС» решена задача генерирования стабильного по амплитуде высокочастотного тестового сигнала, однако, не исключена более существенная погрешность измерения амплитуды этого сигнала. Данная погрешность определяется нелинейностью амплитудной характеристики детектора и, учитывая значительное неравенство сравниваемых сигналов, снижает точность и достоверность данного метода измерения и устройства его реализующего.

Также необходимо отметить, что используемый амплитудный детектор, реагирующий как на амплитудное значение непосредственно тестового сигнала, так и на помехи, воздействующие на него, не обеспечивает в целом необходимой помехоустойчивости устройства. Поэтому для исключения выше перечисленных недостатков была проведена работа по разработке универсального ионоизмерителя.

Схемотехника построения ионоизмерителя. Рассмотрим схемотехнику разработанного универсального ионоизмерителя [7], отличительными признаками которого являются введение управляемого от микроконтроллера цифрового потенциометра, а также использование в качестве преобразователя переменного напряжения в постоянное синхронного детектора. Введение цифрово-

го потенциометра позволяет выровнять внутреннее сопротивление (сопротивление цифрового потенциометра) источника тестового сигнала и сопротивление измеряемой среды, а это значит, что напряжение на измерительном зонде примерно будет равно половине амплитуды тестового сигнала. Учитывая, что априорно сопротивление исследуемой среды известно (с учетом предельно допустимого допуска), то устанавливая такое же сопротивление цифрового по-

тенсиометра, возможно, стабилизировать напряжение на измерительном зонде, независимо от конкретного типа исследуемой среды продукта. Применение синхронного детектора позволяет минимизировать влияние помех, воздействующих на измеряемую среду продукта и в целом решить проблему помехоустойчивости ионоизмерителя.

На рис. 1 представлена функциональная схема электрометрического ионоизмерителя.

Рис. 1. Функциональная схема электрометрического ионоизмерителя

Электрометрический ионоизмеритель 1 работает следующим образом. После включения источника питания 2 ионоизмерителя 1 производят запитку микроконтроллера 3, жидкокристаллического индикатора 4, источника опорного напряжения 5, синхронного детектора 6, модулятора 7 и цифрового потенциометра 8. Органами управления ионоизмерителя 1 из базы данных микроконтроллера 3 производят выбор исследуемой среды и тип измеряемой характеристики. На жидкокристаллическом индикаторе 4 фиксируют название выбранной среды, тип измеряемой характеристики и связанные с ними норму предельно допустимой концентрации (ПДК), а также частоту тестового сигнала.

Далее осуществляют контакт измерительного зонда 9 с исследуемой сре-

дой, после чего микроконтроллер 3 вырабатывает управляющий сигнал прямоугольной формы и частотой адаптированной к исследуемой среде. Этот сигнал поступает на управляющие входы синхронного детектора 6 и модулятора 7. На сигнальный вход модулятора 7 с источника опорного напряжения 5 поступает постоянное напряжение с амплитудой $U_{оп}$. Таким образом, с выхода модулятора 7 на цифровой потенциометр 8 поступает тестовый сигнал прямоугольной формы и амплитудой $U_{оп}$.

Следовательно, напряжение на измерительном зонде 9 при воздействии на него исследуемой среды определяется по формуле (1):

$$U_z = \frac{U_{оп} \cdot R_z}{R_{цп} + R_z}, \quad (1)$$

где $U_{оп}$ – амплитуда опорного сигнала; R_z – сопротивление измеряемой среды;

$R_{\text{цп}}$ – сопротивление цифрового потенциометра.

Из этой формулы следует, что

$$R_3 = \frac{U_3 \cdot R_{\text{цп}}}{U_{\text{оп}} - U_3}. \quad (2)$$

Из формулы (2) определяем содержание ионов в исследуемой среде:

$$N = K \cdot R_3 \quad (3)$$

где K – калибровочный коэффициент, размерность и значение которого определяется типом измеряемой характеристики исследуемой среды.

Таким образом, принцип действия прибора основан на прямом измерении сопротивления исследуемой среды, определяемом количеством исследуемых соединений в среде и расстоянием между электродами зонда прибора.

Отметим ряд отличительных особенностей разработанного ионоизмерителя.

1) Как следует из формулы (1) при установлении $R_{\text{цп}} \approx R_3$ напряжение $U_3 \approx 0,5U_{\text{оп}}$. Эта пропорция соблюдается для всех типов продуктов, так как, во-первых, примерное значение сопротивления R_3 априорно известно и может быть учтено в процессе подготовки прибора к измерению, а во-вторых, микроконтроллером в процессе измерения осуществляется более точная подгонка сопротивления цифрового потенциометра до соблюдения равенства $U_3 \approx 0,5U_{\text{оп}}$. Таким образом, независимо от типа исследуемой среды, синхронный детектор осуществляет преобразование переменного напряжения в постоянное практически одного уровня, а именно $U_{\text{сд}} \approx 0,5U_{\text{оп}}$.

2) Применённый в приборе синхронный детектор выполнен по схеме с двумя дополнительными ключами [8]. Такой выбор построения синхронного детектора позволил практически исключить влияние как внутренних, так и внешних помех и наводок и таким образом решить проблему повышения помехоустойчивости.

3) Сопряжение выходов цифрового потенциометра, входов синхронного детектора с измерительным зондом выполнено с применением двух витых пар

проводников с объединением их непосредственно на контактах зонда, что увеличивает общую помехоустойчивость и точность измерения.

4) Используемое в заявляемом устройстве прямое измерение сопротивления среды придает ему универсальные свойства, как кондуктометра, рН-тестера и нитрат-тестера. Возникающая при этом проблема увеличения диапазона частот тестового сигнала (от десятков герц до сотен килогерц) решается путем использования возможностей микроконтроллера в качестве задающего генератора и быстродействующих аналоговых ключей в модуляторе и синхронном детекторе.

Предложенные выше схемно-технические решения позволяют минимизировать инструментальные погрешности электрометрических ионоизмерителей. Не менее важно также свести к минимуму относительную погрешность, определяемую точностью калибровки ионоизмерителей.

Для повышения точности измерений и универсальности прибора предлагается новое схемотехническое решение.

В новом варианте схемотехники ионоизмерителя [9] в него дополнительно введены два управляемых от микроконтроллера цифровых потенциометра, два операционных усилителя, радиомодем Bluetooth.

На рис.2 представлена функциональная схема универсального электрометрического ионоизмерителя.

Электрометрический ионоизмеритель 1 работает следующим образом.

После включения источника питания 2 производят запитку всех узлов ионоизмерителя 1. Из базы данных микроконтроллера 5 выбирают биопродукт (или измеряемую величину), соответствующие ему норму предельно допустимой концентрации (ПДК) и частоту тестового сигнала. Далее осуществляют контакт измерительного зонда 13 с биопродуктом, микроконтроллер 5 вырабатывает три управляющих сигнала, поступающих на первый цифровой потенциометр 7 источника опорного напряжения 6, на вход второго цифрового потенциометра 10 модулятора 9 и на вход третьего

цифрового потенциометра 12.

Выходной сигнал источника опорного напряжения 6 определяется по формуле

$$U_{оп} = U_n \cdot K_{ус}, \quad (4)$$

где $K_{ус}$ – коэффициент передачи первого операционного усилителя 8; U_n – номинальное значение напряжения источника питания 2.

Значение коэффициента передачи первого операционного усилителя 8 изменяется в соответствии с формулой

$$K_{ус} = \frac{R_2 + R_B}{R_1 + R_A} = \frac{R_2 + KR_{цп1}}{R_1 + (1-K)R_{цп1}}, \quad (5)$$

где $K = \frac{N_i}{N_{max}}$, $N_i = 1 \div N_{max}$,

N_i – установленное текущее положение первого цифрового потенциометра 7; N_{max} – максимальное число дискретов положения первого цифрового потенциометра 7; R_1 – входное сопротивление, подключенное через первый цифровой потенциометр 7 к инвертирующему входу первого операционного усилителя 8; $R_{цп1}$ – полное сопротивление первого цифрового потенциометра 7; R_2 – сопротивление обратной связи первого операционного усилителя 8; R_A – часть сопротивления первого цифрового потенциометра 7, равная $(1-K)R_{цп1}$; R_B – часть сопротивления первого цифрового потенциометра 7, равная $KR_{цп1}$.

Рис. 2. Функциональная схема универсального электрометрического ионоизмерителя

Из анализа формулы (3) следует, что при изменении значения коэффициента K возможно изменение амплитуды опорного напряжения $U_{оп}$.

С выхода первого операционного усилителя 8 сигнал поступает на вход второго цифрового потенциометра 10, который подключен параллельно ко второму операционному усилителю 11 модулятора 9. Коэффициент передачи второго операционного усилителя 11 изменяется в соответствии с формулой

$$K_{ум} = \frac{R_B}{R_A + R_\Gamma} \cdot \frac{R_2}{R_1} = \frac{KR_{цп2}}{(1-K)R_{цп2} + R_\Gamma} \cdot \frac{R_2}{R_1}, \quad (6)$$

где $K = \frac{N_i}{N_{max}}$, $N_i = 1 \div N_{max}$,

N_i – установленное текущее положение второго цифрового потенциометра 10; N_{max} – максимальное число дискретов положения второго цифрового потенциометра 10; R_1 – входное сопротивление, подключенное через второй цифровой потенциометр 10 к инвертирующему входу второго операционного усилителя 11; $R_{цп2}$ – полное сопротивление второго цифрового потенциометра 10; R_2 – сопротивление обратной связи второго операционного усилителя 11; R_A – часть сопротивления второго цифрового потенциометра 10, равная $(1-K)R_{цп2}$; R_B – часть сопротивления второго

цифрового потенциометра 10, равная $K R_{цп2}$; $R_{г}$ – сопротивление развязки, ограничивающее шунтирующее влияние второго цифрового потенциометра 10 на источник опорного напряжения 6.

Из формулы (6) следует, что при параллельном подключении второго цифрового потенциометра 10 к инвертирующему входу второго операционного усилителя 11, возможно изменение значения коэффициента передачи второго операционного усилителя 11 практически от нуля до максимального значения с последующим уменьшением от текущего значения до нуля.

С выхода второго операционного усилителя 11 тестовый сигнал прямоугольной формы и амплитудой $U_{оп}$ поступает на третий цифровой потенциометр 12, с выхода которого тестовый сигнал поступает на измерительный зонд 13 и синхронный детектор 14.

Следовательно, напряжение на измерительном зонде 13 при его контакте с биопродуктом изменяется в соответствии с формулой (1), с учетом $R_{цп} = R_{цп3}$ – сопротивление третьего цифрового потенциометра 12.

Из этой формулы следует, что

$$R_3 = \frac{U_3 \cdot R_{цп3}}{U_{оп} - U_3}. \quad (7)$$

Используя формулу (7) определяем содержание ионов в исследуемой среде

$$N = K \cdot R_3, \quad (8)$$

где K – калибровочный коэффициент.

Напряжение с измерительного зонда 13 поступает на синхронный детектор 14, с выхода которого сигнал приходит в микроконтроллер 5, в котором происходит вычисление результатов в соответствии с формулой (8).

Полученные результаты измерения в микроконтроллере 5 передаются радиомодемом Bluetooth 4 с антенной 3 на территориально распределенную систему сбора данных для дальнейшей

обработки средствами ЭВМ.

Таким образом, принцип действия прибора, как в предыдущем ионоизмерителе, основан на прямом измерении сопротивления исследуемой среды, что придает ему универсальные свойства, как кондуктометра, так и pH тестера.

Отметим ряд преимуществ предлагаемого ионоизмерителя, обусловленных его отличительными признаками:

- во-первых, наличие первого цифрового потенциометра позволяет изменять амплитуду опорного сигнала, что позволяет её адаптировать с учетом особенностей биопродукта, и увеличить точность измерения концентрации ионов;

- во-вторых, наличие второго цифрового потенциометра позволяет использовать плавный (линейный) режим переключения модулятора, что исключает переходные процессы при измерении, неизбежные при ключевом режиме работы модулятора, и уменьшает собственную погрешность ионоизмерителя;

- в-третьих, применение радиомодема Bluetooth с антенной позволяет на базе предлагаемого устройства строить территориально распределённые системы сбора данных, что позволяет средствами ЭВМ решить задачу оперативного получения, хранения и обработки измерительной информации;

Заключение. Проведенная работа обусловила следующие результаты:

- 1) В реализации экологической безопасности предложено сосредоточиться на оценке качества воды и продуктов питания. В этом контексте проведен анализ имеющейся аппаратуры по ионометрии, что позволило разработать универсальный ионоизмеритель [7] и его улучшенную версию [9], обеспечивающий измерение электропроводности и водородного показателя pH воды, а также и нитратов плодовоовощной продукции. Оптимизированы и уточнены методы калибровки разработанных ионоиз-

мерителей. Основой калибровки в зависимости от измеряемой величины является построения градуированных диаграмм по калибровочным растворам и вычисления соответствующих калибровочных коэффициентов с последующим занесением их в программу микроконтроллера измерителя [10].

Оптимизировать требования к конструкции датчиков в зависимости от ти-

па измеряемого параметра, их конструктивное сопряжение с измерителем [10].

2) Разработаны опытные образцы приборов и проведены лабораторные и натурные испытания. Результаты подтвердили правильность заложенной в приборе концепции прямого измерения сопротивления среды.

На рис. 3 приведена фотография опытного образца универсального ионоизмерителя.

Рис. 3. Опытный образец ионоизмерителя с датчиками

Разработанный ионоизмеритель демонстрировался на международных выставках, и получил высокие оценки (Диплом и золотая медаль XI Международного салона изобретений и новых технологий "Новое время", Севастополь 2015; Diplome Europe France Inventeurs, Strasbourg 2015; Диплом 59-ой Международной выставка техники и технических достижений 2015, Белград (Сербия).

Апробация разработанного прибора на предприятиях агропромышленного комплекса Краснодарского края, подтвердила его высокие эксплуатационные и метрологические показатели. В частности, при экспресс-анализе параметров воды получена следующая погрешность:

– в режиме рН метра с датчиком E-201-с $\pm 0,1$ рН;

– в режиме кондуктометра (измерение электропроводности, минерализации, жесткости) $\pm 2\%$.

3) С учетом эффективности использования цифровых потенциометров предложены пути усовершенствования структуры ионоизмерителя, позволяющие улучшить метрологические характеристики и повысить помехоустойчивость прибора, одновременно расширить возможности прибора за счет подбора тестового сигнала по конкретную задачу измерения, а введение радиомодема позволяет строить на их основе территориально распределенные системы сбора данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бердников А.В. Медицинские приборы, аппараты, системы и комплексы. Часть I. Технические методы и аппараты для экспресс-диагностики: учеб. пособие / А.В. Бердников, М.В. Семко, Ю.А. Широкова. Казань: Изд-во Казан. гос. техн. ун-та, 2004. 176 с.
2. Илясов Л.В. Биомедицинская измерительная техника: учебное пособие для вузов. М.: Высшая школа, 2007. 342 с.
3. НПП «Семико» / pH-метрия. – (Рус.) – URL: <http://www.multitest.semico.ru/ph.html> (дата обращения: 15.05.2014).
4. Измерение электропроводимости и солености воды кондуктометрическим методом // URL: http://www.o8ode.ru/article/answer/method/Measurement_of_conductivity (дата обращения: 15.05.2014).
5. Золотов Ю.А. и др. Основы аналитической химии в двух книгах. Книга 2. М.: Высшая школа, 2004. С.143-149.
6. Физико-химические методы анализа: учебное пособие / Ю.Я. Харитонов, Д.Н. Джабаров, В.Ю. Григорьева. 2012. С. 306–316.
7. Григорьян Л.Р., Богатов Н.М., Сахно М.А. Электрометрический ионоизмеритель. Патент РФ на полезную модель № 152732, 20.06.2015. Бюл. 17.
8. Рыбин Ю.К., Будейкин В.П. Синхронные детекторы в селективных измерительных приборах // Измерение, контроль, автоматизация. № 3, 1984. С. 53–61.
9. Богатов Н.М., Григорьян Л.Р. Электрометрический ионоизмеритель. Патент РФ на полезную модель № 180877, 28.06.2018. Бюл. 19.
10. Аналитические приборы обеспечения экологической безопасности жизнедеятельности человека / Л.Р. Григорьян, А.А. Калий, А.Л. Григорьян [и др.] // Фундаментальные основы, теория, методы и средства измерений, контроля и диагностики: материалы 19 Междунар. молод. науч.-прак. конф. Новочеркасск: Лик, 2018. С. 249–256.

ANALYSIS OF WATER PARAMETERS DEVICE BASED ON ELECTROMETRIC METHOD

L.R. Grigoryan, N.M. Bogatov, A.L. Grigoryan

Kuban State University
Russian Federation, Krasnodar, Stavropolskaja St., 149

The labor considers the problem of development of tools for ensuring human ecological security. This topic is quite extensive, but it is obvious that the problem of ensuring the quality of water and food is most relevant. Among the analytical instruments for quality control, the most widely used are the meters of ionometric water parameters using an electrometric method based on measuring the relative electrical conductivity characterizing the amount of ion compounds dissolved in the media under study. The aim of the work is to find the optimal circuitry for electrometric water analyzers. The paper presents two variants of the construction, which are distinguished by the universality and the problems of measurement being solved.

Keywords: personal control of human vital activity, ionometers, conductivity meter, pH-testers, circuit design.