

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ИЗМЕРИТЕЛЕЙ pH, КОНЦЕНТРАЦИИ СУЛЬФИД-ИОНОВ И ИОНОВ СВИНЦА ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ЗОНДА

*В.И.Забурдаев, И.Г.Кирющенко,
П.В.Гайский, А.В.Никитин,
М.Я.Даниленко, Е.И.Овсяный*

Морской гидрофизический институт
НАН Украины
г. Севастополь, ул. Капитанская, 2
E-mail: oaoi@alpha.mhi.iuf.net

Приводятся результаты испытаний измерителей химических параметров гидрохимического зонда в части проверки диапазонов измерений, оценки разрешающей способности, вида характеристик преобразования и градуировочных характеристик, инерционности, устойчивости к воздействию пониженной и повышенной температуры.

Введение. Решение важнейшей экологической проблемы определения состояния среды обитания, а также оценки и регулирования антропогенного воздействия на нее, непосредственно связано с исследованием содержания химических веществ в природной воде. На практике, и особенно при измерениях в море и в больших пресноводных водоемах *in situ*, когда лабораторные химико-аналитические методы и аппаратура не могут быть использованы, возникает необходимость создания зондирующих приборов или приборов для стационарных долговременных постановок. Это накладывает дополнительные требования на измерители, например такие, как воздействие пониженной и повышенной температуры, гидростатического давления и необходимость измерений в динамическом режиме (зондирование, работа в потоке воды и т.п.). Анализ литературных данных и конкретных разработок [1, 2, 3] показывает, что в этих условиях возможно применение электрохимических методов с использованием ионоселективных электродов. Более того, на сегодняшний день в устройствах, используемых в режиме динамических измерений (исследование изменчивости химического элемента во времени или в пространстве), методика измерений с помощью ионоселективных электродов практически оказывается единственно возможной.

В данной статье уделено наибольшее внимание испытаниям измерительных каналов концентрации сульфид-ионов и ионов свинца в связи с использованием новых ионоселектив-

ных электродов и современной электронной базы. При этом получены новые результаты по динамическим параметрам сульфид-селективного и свинец-селективного электродов и электрода для измерения pH при возрастании и убывании концентрации сульфидов свинца и pH.

Объект, цель, методика испытаний. В период 2001-2002 гг. в отделе автоматизации океанографических исследований МГИ НАН Украины разработан блок измерителей pH, концентрации свинца и сульфидов как составная часть гидрохимического зонда. В блоке используются промышленно выпускаемые ионоселективные электроды ЭСЛ-43-07, ХС-Рb-001, ХС-S-001, поставляемые фирмой «Вольта» (Санкт-Петербург, Россия). Для работы в гидрохимическом зонде при гидростатическом давлении до 20 МПа электроды барокомпенсированы с помощью конструктивного узла, аналогичного описанному в работе [1] и использованному ранее в разработках СКТБ МГИ НАН Украины. В блоке используется единый на все измерители хлор-серебряный электрод сравнения с соевым мостиком, барокомпенсацией и насосной камерой для обеспечения протекания раствора хлористого калия через мостик [1].

Схема подключения ионоселективных электродов и электрода сравнения подобна схеме, используемой в гидролого-гидрохимическом зонде ИСТОК-7Б (МГИ 4111).

В качестве предварительных и согласующих усилителей используются инструментальные усилители INA116 (фирма Виг-Вроун, США) и операционные усилители ОР490 (фирма Analog-Devices, США) соответственно.

Для испытания измерительного блока использовались методы прямого ионометрического определения градуировочных характеристик, диапазонов измерений, разрешающей способности и инерционности измерителей, при условии постоянства ионной силы, температуры и pH калибровочных растворов, а также при отсутствии мешающих примесей.

Приготовление рабочих растворов с нормированными значениями концентраций сульфидов (S^{2-}), свинца (Pb^{2+}), а также показателя ионов водорода (pH) производилось в соответствии с рекомендациями фирмы-поставщика ионоселективных электродов НТФ «Вольта» [4, 5, 6].

Первоначально производились испытания по оценке диапазонов измерений и разрешаю-

щей способности. По результатам этих измерений оценивались виды функций преобразования и градуировочных характеристик по каждому каналу, находились аналитические выражения функций преобразования и градуировочных характеристик по методу наименьших квадратов с оценкой возможной погрешности аппроксимации. Затем производились оценки показателей инерции ионоселективных электродов с электроникой при разных перепадах концентрации (положительных и отрицательных) измеряемых элементов, проверялась устойчивость к температурным воздействиям на электронные согласующие и усилительные устройства.

Градуировочные характеристики измерительных каналов и диапазоны измерений. В табл. 1, 2 и 3 приведены результаты измерений выходных напряжений измерительных каналов при работе первичных преобразователей в растворах с нормированными параметрами, а также температура растворов.

Функция преобразования значений рН в выходное напряжение, полученная по методу наименьших квадратов на основании данных табл. 1, при температуре пробы $t_{np.} = 12,8 \text{ }^\circ\text{C}$ имеет следующий вид

$$U_{pH} = f(pH) = -0,203 + 0,180903 \cdot (pH) + 0,000863 \cdot (pH)^2. \quad (1)$$

Среднее квадратическое значение абсолютной погрешности аппроксимации функции преобразования по формуле (1) составляет $(\sigma_{U_{pH}}) = 0,005 \text{ В}$. При доверительной вероятности $p = 0,95$ погрешность аппроксимации функции преобразования для случая нормального закона распределения погрешности составит: $(\Delta U_{pH})_1 = \pm 2 \cdot (\sigma_{U_{pH}}) = \pm 0,01 \text{ В}$.

Градуировочная характеристика измерителя рН имеет вид

$$pH = 1,1197 + 5,450231 \cdot (U_{pH}) - 0,11939 \cdot (U_{pH})^2 \quad (2)$$

Среднее квадратическое значение погрешности аппроксимации градуировочной функции измерителя рН составляет $(\sigma_{pH}) = 0,025 \text{ ед. рН}$, абсолютная погрешность аппроксимации при доверительной вероятности $p = 0,95$ равна $\Delta pH = \pm 2 \cdot (\sigma_{pH}) = \pm 0,05 \text{ ед. рН}$.

Диапазон измерений рН может быть оценен по формуле (2) при подстановке возможных и допустимых минимальных и макси-

мальных значений выходного напряжения $(U_{pH})_{\min} = 0$ и $(U_{pH})_{\max} = +2,5 \text{ В}$, т.е. $(pH)_{\min} = 1,12 \text{ ед. рН}$, $(pH)_{\max} = 14,00 \text{ ед. рН}$.

Это соответствует диапазону изменчивости рН в исследованиях природных вод, включая естественные пресноводные водоемы, реки и моря (в пределах 6 – 12 ед. рН). Диапазон изменчивости рН, превышающий этот диапазон, может наблюдаться в водах минеральных источников, в промышленных водах и др. В связи с этим в изделиях предусмотрена возможность смещения диапазона измерений, а также индивидуальная градуировка.

Функция преобразования измерительного канала концентрации свинца, полученная по методу наименьших квадратов для средних значений выходного напряжения на основании данных табл. 2 при температуре пробы $t_{np.} = 13,6 \text{ }^\circ\text{C}$, имеет следующий вид

$$U(C_{Pb}) = 3,8448 + 1,2519 \cdot (\lg C_{Pb}) + 0,17245 \cdot (\lg C_{Pb})^2 + 0,013483 \cdot (\lg C_{Pb})^3. \quad (3)$$

Оценка средней квадратической погрешности аппроксимации функции преобразования выражением (3) составляет $\sigma(U_C) = 0,013 \text{ В}$. Оценка погрешности при доверительной вероятности $p = 0,95$ и при нормальном законе распределения погрешности составит: $\Delta[U(C_{Pb})] = \pm 2 \cdot \sigma(U_C) = \pm 0,026 \text{ В}$, что в эквиваленте приведённой погрешности составит

$$\delta[U(C_{Pb})] = \frac{\Delta[U(C_{Pb})]}{U(C_{Pb})_{\max} - U(C_{Pb})_{\min}} \cdot 100 = \frac{\pm 0,026}{2,5} \cdot 100 = \pm 1,01\%.$$

Градуировочная характеристика измерительного канала концентрации свинца, полученная по данным табл. 2 с помощью метода наименьших квадратов, имеет вид

$$C_{Pb} = 10^{f[U(C_{Pb})]}, \quad (4)$$

$$\text{где } f[U(C_{Pb})] = -5,4209 + 1,99948 \cdot U_{C_{Pb}} - 0,042054 \cdot U_{C_{Pb}}^2 - 0,036667 \cdot U_{C_{Pb}}^3. \quad (5)$$

Оценка средней квадратической погрешности выражения (5) составляет $\sigma[f(U_C)] = 0,014$. Оценка погрешности при доверительной вероятности $p = 0,95$ и при нормальном законе распределения составит $\Delta[f(U_C)] = \pm 2 \cdot \sigma[f(U_C)] =$

Таблица 1 - Результаты измерений выходного напряжения измерительного канала рН

Но- мер про- бы	Значение рН образ- цового ратво- ра, ед. рН	Номер серии измере- ний	Время отсчета, час, мин		Выходное напряжение, В		Темпе- ратура пробы, °С	Среднее значение и диапазон изменений выходного напря- жения по всем отсчетам и сериям, В
			Первый отсчет	Второй отсчет	Первый отсчет	Второй отсчет		
1	1,68	1	11,26	11,27	0,099	0,099	12,8	0,0985 ± (0,0005-0,00015)
		2	11,27	11,28	0,099	0,099	12,8	
		3	11,50	11,51	0,099	0,098	12,8	
		4	11,51	11,52	0,098	0,097	12,8	
2	3,56	1	11,24	11,25	0,462	0,460	12,8	0,459 ± (0,001-0,002)
		2	11,29	11,30	0,459	0,460	12,8	
		3	11,48	11,49	0,459	0,459	12,8	
		4	11,49	11,50	0,457	0,457	12,8	
3	4,01	1	11,22	11,23	0,545	0,543	12,8	0,539 ± (0,003-0,006)
		2	11,32	11,33	0,539	0,538	12,8	
		3	11,46	11,47	0,538	0,538	12,8	
		4	11,56	11,57	0,536	0,535	12,8	
4	6,86	1	11,12	11,13	1,077	1,075	12,8	1,0794 ± (0,0039-0,0036)
		2	11,19	11,20	1,083	1,081	12,8	
		3	11,34	11,35	1,079	1,079	12,8	
		4	11,44	11,45	1,081	1,080	12,8	
5	9,18	1	11,14	11,15	1,522	1,521	12,8	1,525 ± (0,004-0,005)
		2	11,36	11,37	1,527	1,527	12,8	
		3	11,42	11,43	1,530	1,527	12,8	
		4	11,59	12,00	1,523	1,524	12,8	
6	12,45	1	11,16	11,17	2,188	2,188	12,8	2,185 ± (0,004-0,003)
		2	11,38	11,39	2,186	2,186	12,8	
		3	11,39	11,40	2,186	2,187	12,8	
		4	12,02	12,03	2,181	2,182	12,8	

Таблица 2 – Результаты измерения выходного напряжения в зависимости от концентрации свинца в образцовых растворах

Но- мер про- бы	Время отсчета (час. мин.)	Концент- рация ионов свинца, моль/л	Показатель активности ионов свинца, $\lg C_{Pb}$	Выходное напряжение, В		Температу- ра раствора, °С	Среднее напряжение по двум отсчетам и вариация, В
				1-й отсчет	2-й отсчет		
1	11.51 ÷ 11.52	10^{-5}	-5,377	0,2160	0,2120	13,6	0,214 ± 0,002
2	11.53 ÷ 11.54	10^{-4}	-4,377	0,7200	0,7210	13,6	0,7205 ± 0,0005
3	11.55 ÷ 11.56	10^{-3}	-3,377	1,295	1,297	13,5	1,296 ± 0,001
4	11.57 ÷ 11.58	10^{-2}	-2,377	1,9100	1,9102	13,5	0,1901 ± 0,0001
5	11.59 ÷ 12.00	10^{-5}	-1,377	2,750	2,760	13,5	2,755 ± 0,005

Таблица 3 – Результаты измерения выходного напряжения в зависимости от концентрации сульфидов в образцовых растворах

Но- мер про- бы	Время отсчёта, (час. мин)	Концен- трация сульфид- ионов, C_S	$\lg C_S$	Выходное напряжение, В		Темпе- ратура раствора, °С	Среднее значение по двум отсчётам и вариация, В
				1-ый отсчёт	2-ой отсчёт		
1	15.42-15.44	0,03	-1,5230	1,431	1,448	14,0	1,4395 ± 0,0085
2	15.45-15.47	0,30	-0,5229	1,685	1,706	13,8	1,6955 ± 0,0105
3	15.48-15.50	3,00	0,4771	2,021	2,040	13,5	2,0305 ± 0,0095
4	15.51-15.53	30,00	1,4771	2,354	2,374	13,4	2,3640 ± 0,0100

Таблица 4 – Наводки по цепям и шумовая составляющая напряжения на выходе измерительных преобразователей химических параметров

Вид наводок и шумовых составляющих	Наводки и шумы, $A_{ш}$, В		
	Канал измерения		
	pH	концентрации ионов свинца	концентрации сульфид- ионов
Сетевая наводка 50 Гц	0,0005	0,001	0,0005
Высокочастотный шум	0,00015	0,00025	0,00015

= ± 0,028. Тогда абсолютная погрешность аппроксимации градуировочной характеристики канала измерения концентрации свинца выражением (4) при доверительной вероятности $p = 0,95$ может быть оценена по формуле

$$\Delta(C_{Pb}) = \frac{d(C_{Pb})}{d[U(C_{Pb})]} \cdot \Delta[f(U_C)] = \\ = \{10^{f[U(C_{Pb})]}\} \cdot \{2,3 - 0,11 \cdot U(C_{Pb}) - \\ - 0,165[U(C_{Pb})]^2\} \cdot \Delta[f(U_C)] \quad (6)$$

и в зависимости от $f(U_C)$ составит ±0,006 моль/л при $C_{Pb} = 10^{-1}$ моль/л и ±0,0007 моль/л при $C_{Pb} = 10^{-5}$ моль/л.

Приведённая погрешность аппроксимации градуировочной характеристики по каналу измерения концентрации свинца при доверительной вероятности $p = 0,95$ не превысит

$$\delta(C_{Pb}) = \frac{\Delta(C_{Pb})_{\max}}{(C_{Pb})_{\max} - (C_{Pb})_{\min}} \cdot 100 = \\ = \frac{\pm 0,006}{10^{-1} - 10^{-5}} \cdot 100 = \pm 6\%.$$

Диапазон измерений концентрации свинца может быть оценен по формулам (4) и (5) при подстановке возможных и допустимых минимальных и максимальных значений выходного напряжения $U_{(C_{Pb})\min} = 0$ В и $U_{(C_{Pb})\max} = +2,75$ В, т.е. $(C_{Pb})_{\min} = 3,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $(C_{Pb})_{\max} = 0,1$ моль/л.

Функция преобразования концентрации сульфидов, полученная с помощью метода наименьших квадратов по данным средних (по двум отсчётам) значений выходного напряжения на основании данных табл. 3 при температуре пробы $t_{np} = 13,7 \pm 0,3$ °С, имеет следующий вид

$$U(C_S) = 1,866 + 0,339221 \cdot (\lg C_S) + \\ + 0,0184578 \cdot (\lg C_S)^2 - 0,0134198 \times \\ \times (\lg C_S)^3. \quad (7)$$

Оценка среднего квадратического отклонения реального значения выходного напряжения от вычисленного по формуле (7) с учётом вариации первого и второго отсчётов оказывается менее $\sigma[U(C_S)] = 0,011$ В. При доверительной вероятности $p = 0,95$ среднее квадратическое отклонение реальных отсчётов

от вычисленных по формуле (7) с учётом вариации первого и второго отсчётов составит $\Delta U(C_S) = \pm 2 \cdot \sigma[U(C_S)] \leq \pm 0,022$ В.

Градуировочная характеристика измерителя концентрации сульфидов, полученная по методу наименьших квадратов по данным табл. 3 для средних значений выходных напряжений, имеет следующий вид

$$C_S = 10^{f[U(C_S)]}, \quad (8)$$

где

$$f[U(C_S)] = -19,4189 + 23,839815 \times \\ \times [U(C_S)] - 10,38407 \cdot [U(C_S)]^2 + \\ + 1,7084 \cdot [U(C_S)]^3. \quad (9)$$

Оценка среднего квадратического значения абсолютной погрешности измерения концентрации сульфидов при использовании градуировочной характеристики по формулам (8) и (9) может быть сделана с помощью выражения

$$\sigma(C_S) = \frac{d(C_S)}{d[U(C_S)]} \cdot \sigma[U(C_S)] = \\ = 10^{f[U(C_S)]} \cdot \{23,84 - 20,768 \cdot [U(C_S)] + \\ + 5,1252 \cdot [U(C_S)]^2\} \times \sigma[U(C_S)] \quad (10)$$

и при $C_S = 30$ мг/л, $\sigma(C_S) = 1,11$ мг/л, а при $C_S = 0,03$ мг/л, $\sigma(C_S) = 0,0011$ мг/л.

Оценка абсолютной погрешности вычисления концентрации сульфидов по формулам (8) и (9) при доверительной вероятности $p = 0,95$ составит

$$\Delta(C)_S = \pm 2 \cdot \sigma(C_S) = \pm 2,22 \text{ мг/л} \\ \text{при } C_S = 30 \text{ мг/л;} \\ \Delta(C)_S = \pm 2 \cdot \sigma(C_S) = \pm 0,0022 \text{ мг/л} \\ \text{при } C_S = 0,03 \text{ мг/л.}$$

Оценка относительной приведённой погрешности аппроксимации градуировочной характеристики измерителя концентрации сульфидов при доверительной вероятности $p = 0,95$ не превышает

$$\delta(C_S) = \frac{\Delta(C_S)_{\max}}{(C_S)_{\max} - (C_S)_{\min}} \times 100\% = 7,4\%.$$

Диапазон измерений концентрации сульфидов может быть оценен по формулам (8) и (9) при подстановке допустимых значений $U(C_S)$ и при $U(C_S) = 0$ В и $U(C_S) = 2,5$ В

лежит в пределах от $(C_S)_{\min} = 4 \cdot 10^{-20}$ мг/л до $(C_S)_{\max} = 99,6$ мг/л.

Оценка порога чувствительности измерительных каналов. В соответствии с определением [7] под порогом чувствительности измерительного средства понимается наименьшее изменение измеряемой величины, которое вызывает заметное изменение выходного сигнала измерительного средства. В аналоговых измерительных средствах, к которым относятся исследуемые измерители химических параметров, порог чувствительности может быть оценен по максимальной амплитуде электронных шумов $A_{ш}$ (включая шумы от наводок) на выходе канала при соотношении сигнал-шум $\frac{U_c}{U_{ш}} = 1$.

В табл. 4 приведены экспериментальные данные по всем каналам.

Оценка порога чувствительности по каналу измерения pH в худшем случае составит:

- по напряжению - $\gamma_u = 0,0005$ В;

- по pH -

$$\gamma_{pH} = (pH_{\max} - pH_{\min}) \times \frac{\gamma_u}{(U_{pH})_{\max} - (U_{pH})_{\min}} = 13 \cdot \frac{0,001}{2,5} = 0,0026 \text{ ед. } pH$$

что в эквиваленте относительного значения разрешения составляет

$$\gamma_{\text{отн.}} = \frac{\gamma_u}{(U_{pH})_{\max} - (U_{pH})_{\min}} \times 100 = 0,02\%$$

Учитывая данные табл. 2 и табл. 4 порог чувствительности по напряжению измерителя концентрации свинца не хуже $\gamma_U = 0,001$ В. По концентрации свинца порог может быть оценен по следующей формуле

$$\gamma_{Pb} = \frac{d(C_{Pb})}{d[U(C_{Pb})]} \cdot \gamma_U = \left\{ 10^{f[U(C_{Pb})]} \right\} \times \left\{ 2,3 - 0,11 \cdot U(C_{Pb}) - 0,165[U(C_{Pb})]^2 \right\} \times \gamma_U, \quad (11)$$

где $C_{Pb} = 10^{f[U(C_{Pb})]}$, (12)

$$f[U(C_{Pb})] = -5,4209 + 1,99948 \cdot U_{CPb} - 0,042054 \cdot U_{CPb}^2 - 0,036667 \cdot U_{CPb}^3 \quad (13)$$

В зависимости от концентрации порог чувствительности различен и для абсолютных

$$(\gamma_{Pb}) \text{ и относительных } \left(\delta_{Pb} = \frac{\gamma_{Pb,i}}{C_{Pb,i}} \cdot 100\% \right)$$

составляет:

при $C_{Pb} = 10^{-5}$ моль/л:
 $\gamma_{Pb} = 2,3 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $\delta_{Pb} = 0,23\%$;
 при $C_{Pb} = 10^{-4}$ моль/л:
 $\gamma_{Pb} = 2,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $\delta_{Pb} = 0,22\%$;
 при $C_{Pb} = 10^{-3}$ моль/л:
 $\gamma_{Pb} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $\delta_{Pb} = 0,1\%$;
 при $C_{Pb} = 10^{-2}$ моль/л:
 $\gamma_{Pb} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\delta_{Pb} = 0,16\%$;

при $C_{Pb} = 10^{-1}$ моль/л:
 $\gamma_{Pb} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\delta_{Pb} = 0,10\%$.

Учитывая данные табл. 2 и табл. 4, порог чувствительности по напряжению измерителя концентрации сульфидов не хуже $\gamma[U(C_S)] = 0,0005$ В. Тогда порог чувствительности по концентрации сульфидов может быть оценен по формуле (10), где вместо погрешности $\Delta[U(C_S)]$ должно быть подставлено $\gamma[U(C_S)]$, и в зависимости от концентрации абсолютный γ_S и относительный δ_S пороги будут составлять:

при $C_S = 0,03$ мг/л:
 $\gamma_S = 0,00007$ мг/л; $\delta_S = 0,23\%$;
 при $C_S = 0,3$ мг/л:
 $\gamma_S = 0,0004$ мг/л; $\delta_S = 0,13\%$;
 при $C_S = 3,0$ мг/л:
 $\gamma_S = 0,004$ мг/л; $\delta_S = 0,13\%$;
 при $C_S = 30,0$ мг/л:
 $\gamma_S = 0,05$ мг/л; $\delta_S = 0,16\%$.

Оценка диффузионной инерционности измерительных каналов. Показатель инерционности измерительных каналов оценивался постоянной времени θ экспоненциального переходного процесса выходного напряжения с помощью осциллографа С1-83 при переносе через воздух электродной системы из раствора с низким значением концентрации в раствор с высоким значением концентрации соответствующего ингредиента и наоборот при постоянной температуре. Результаты испытаний занесены в таблицу 5.

Таблица 5 – Результаты оценки показателей инерционности измерительных каналов

Измеряемый параметр	Границы и направление перепада измеряемого параметра	Θ , с	Примечание
1	2	3	4
рН	(1,6 → 12,4) ед. рН	2,0 ± 0,2	без перемешивания
	(1,6 → 12,4) ед. рН	1,1 ± 0,1	с перемешиванием
	(12,4 → 1,6) ед. рН	0,6 ± 0,2	без перемешивания
	(12,4 → 1,6) ед. рН	0,3 ± 0,05	с перемешиванием
Концентрация свинца	(10 ⁻⁵ → 10 ⁻¹) моль/л	0,25 ± 0,05	с перемешиванием
	(10 ⁻⁵ → 10 ⁻¹) моль/л	0,4 ± 0,05	без перемешивания
	(10 ⁻¹ → 10 ⁻³) моль/л	3,5 ± 0,5	без перемешивания
	(10 ⁻¹ → 10 ⁻³) моль/л	2 ± 0,3	с перемешиванием
Концентрация сульфидов	(3 → 30) мг/л	2,4 ± 0,2	без перемешивания
	(30 → 3) мг/л	240 ± 20	без перемешивания
	(3 → 0,3) мг/л	240 ± 20	без перемешивания
	(0,3 → 0,1) мг/л	240 ± 20	без перемешивания
	(30 → 3,0) мг/л	150 ± 30	с перемешиванием

Как видно из табл. 5, показатель инерционности электродных систем всех трех каналов зависит от знака перепада концентрации и от интенсивности перемешивания.

В канале измерения рН при положительном перепаде ΔpH показатель инерционности Θ_+ оказывается в 3 ÷ 4 раза больше, чем Θ_- при отрицательном перепаде ΔpH . В канале измерения концентрации свинца показатель инерционности Θ_+ при положительном перепаде ΔC_{Pb} оказывается в (8-10) раз меньше, чем показатель Θ_- при отрицательном перепаде ΔC_{Pb} . Такая же закономерность наблюдается и в измерительном канале концентрации сульфидов, но в этом случае Θ_- оказывается в 80 ÷ 100 раз больше Θ_+ вне зависимости от амплитуды перепада и начального уровня концентрации.

Показатель диффузионной инерционности при интенсивном перемешивании растворов оказывается в 1,5 ÷ 2 раза меньше, чем без перемешивания. Также установлено, что переходный процесс в электродной системе при отрицательном перепаде концентрации растворов свинца или сульфидов соответствует экспоненциальному закону с указанным в табл. 5 показателем инерционности только на начальном участке на протяжении времени $t \approx (2 \div 3) \Theta_{\text{табл.}}$. После этого переходный процесс больше соответствует экспоненциальному с фактической постоянной $\Theta \approx (2 \div 3) \Theta_{\text{табл.}}$. Это говорит о том, что электродная система на

самом деле является более сложным инерционным звеном, чем звено первого порядка и это необходимо учитывать при интерпретации полученных результатов в режиме динамических измерений или при осуществлении алгоритмической коррекции динамических погрешностей измерений.

Причина неодинаковости показателей инерционности электродной системы при возрастании и убывании концентрации измеряемого ингредиента вероятнее всего заключается в различии диффузионных, кинетических и других процессов, возникающих при переносе электродов вместе с тонким пограничным слоем электролита, где концентрация ионов отличается от концентрации раствора, в который переносятся электроды. Также серьезной причиной могут оказаться процессы, непосредственно связанные с электродом и раствором, например такие, как «отравление» индикаторного электрода. Это явление наблюдалось ранее при использовании открытого сульфидсеребряного электрода, используемого в разработанном в СКТЬ МГИ АН УССР в 1986-1990 гг. гидролого-гидрохимическом зонде ОЛС (ИСТОК-7) [8, 9]. Однако, как оказалось, и электроды ХС-S-001 из халькогенидного стекла также обладают этим недостатком. Изготовитель электродов из халькогенидного стекла не сообщает в сопроводительных документах [5, 6] о несимметрии переходных процессов, но для повышения точности или для уменьшения времени подготовки

электрода к работе рекомендует пользоваться двумя разными электродами, один из которых используется для работы с растворами малой концентрации измеряемых ингредиентов, другой – с большой.

Подобная рекомендация весьма полезна в лабораторных измерениях, но сомнительна при измерениях *in situ* движущимся зондом в слоях морской воды с инверсией распределения концентрации измеряемого элемента по глубине. Поскольку, как показали испытания, инерционность электродной системы практически не зависит от концентрации, то уменьшение концентрации в инверсных слоях также не будет замечено при работе с электродом для малых концентраций даже в нормированном для него диапазоне измеряемой концентрации.

Проверка воздействия повышенной и пониженной температуры.

Температурный коэффициент по каналу измерения *pH* составляет

$$TKH_{pH} = 6 \cdot 10^{-5} \cdot (^{\circ}C)^{-1}.$$

Дополнительная температурная погрешность может составить

$$(\Delta pH)_t = TKH_{pH} \cdot (pH)_{\max} \cdot \Delta t_{\text{раб.}} = 6 \cdot 10^{-5} \cdot 14 \cdot (\pm 18,5) = \pm 0,016 \text{ ед. pH},$$

где $\Delta t = \pm 18,5^{\circ}C$ – половина диапазона изменения температуры в рабочих условиях эксплуатации (минус 2 ÷ 35 $^{\circ}C$). В эквиваленте относительной погрешности это составляет $\pm 0,11\%$.

Температурный коэффициент выходного напряжения электронной части измерителя концентрации свинца в диапазоне от +40 $^{\circ}C$ до -11 $^{\circ}C$ составляет

$$TKH_{Pb} = -2,5 \cdot 10^{-4} \cdot (^{\circ}C)^{-1}.$$

Дополнительная температурная погрешность может составить по напряжению

$$\begin{aligned} \Delta[U(C_{Pb})] &= TKH_{Pb} \cdot [U(C_{Pb})]_{\max} \cdot \Delta t_{\text{раб.}} = \\ &= 2,5 \cdot 10^{-4} \cdot 2,5 \cdot (\pm 18,5) = \pm 0,011 \text{ В}, \end{aligned}$$

что соответствует при максимальной концентрации 0,1 моль/л погрешности измерения концентрации свинца

$$\begin{aligned} \Delta C_{Pb} &= \frac{\Delta[U(C_{Pb})]}{U(C_{Pb})} \cdot C_{Pb} = \\ &= \pm \frac{0,011}{2,5} \cdot 0,1 = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

Дополнительная температурная приведённая погрешность измерения концентрации свинца не превысит

$$\delta(C_{Pb}) = \frac{\Delta[U(C_{Pb})]}{U(C_{Pb})} \cdot 100 = \pm 0,44\%.$$

Температурный коэффициент выходного напряжения электронной части измерителя концентрации сульфидов в диапазоне от плюс 40 до минус 11 $^{\circ}C$ составляет

$$TKH_S = 1,1 \cdot 10^{-4} \cdot (^{\circ}C)^{-1}.$$

Дополнительная температурная погрешность может составить по напряжению

$$\begin{aligned} \Delta[U(C_S)] &= TKH_S \cdot [U(C_S)]_{\max} \cdot \Delta t_{\text{раб.}} = \\ &= -1,1 \cdot 10^{-4} \cdot 2,5 \cdot (\pm 18,5) = \pm 0,0051 \text{ В}, \end{aligned}$$

что соответствует при максимальной концентрации 30 мг/л погрешности измерения концентрации сульфидов

$$\begin{aligned} \Delta C_S &= \frac{\Delta[U(C_S)]}{U(C_S)} \cdot (C_S)_{\max} = \\ &= \pm \frac{0,0051}{2,5} \cdot 30 = 0,06 \text{ мг/л}, \end{aligned}$$

или относительной погрешности $\pm 0,2\%$.

Экспериментальная оценка изменчивости электродных характеристик от температуры не производилась, поскольку она полностью определяется законом Нернста (см., например, [1]) и зависит от диапазона изменчивости рабочей температуры. Поскольку диапазон рабочих температур лежит в пределах (минус 2 ÷ +35) $^{\circ}C$ при средней температуре $\bar{t} = 16,5^{\circ}C$ ($\bar{T}_{cp.} = 289,65 \text{ К}$) изменение крутизны и пороговой чувствительности составит

$$\pm \frac{t_{\max} - t_{\min}}{2 \cdot T_{cp.}} \cdot 100 = \pm \frac{18,5}{289,65} \cdot 100 = \pm 6,4\%$$

от значений, определенных при температуре градуировки $t_{cp.} = t_{np.}$. Эта составляющая

температурной погрешности в $6 \div 10$ раз превосходит погрешность от нестабильности электроники, однако благодаря наличию в зонде измерительного канала температуры со статистической погрешностью $\Delta t_3 = \pm 0,01$ °С можно произвести алгоритмическую коррекцию дополнительной температурной погрешности электродной характеристики. Для этой цели достаточно знать температуру воды (раствора) и электродов с погрешностью $\pm 0,6$ °С, чтобы скорректировать дополнительную температурную погрешность до половины основной погрешности градуировочной характеристики при $t = t_{cp}$.

При этом показатель активности измеряемых ионов при температурах, отличных от $t = t_{cp}$, должен вычисляться по следующей формуле:

$$pX = a_0 + [a_1(U_x) + a_2(U_x)^2 + a_3(U_x)^3] \times \frac{1}{1 + \alpha(t_i - t_{cp})}, \quad (14)$$

где X – обозначение элемента, показатель активности которого измеряется (H , Pb^{2+} , S^{2-}); a_0, a_1, a_2, a_3 – постоянный член и коэффициенты градуировочных характеристик (2), (9), (13); $\alpha = 3,46 \cdot 10^{-3}$ °С; t_i, t_{cp} – температура воды (раствора) *in situ* и температура градуировочного раствора (пробы) соответственно.

Тепловая инерционность электродной системы может приводить к динамическим погрешностям измерения в процессе зондирования в градиентных по температуре слоях также, как диффузионная инерционность в градиентных по концентрации слоях. Эти погрешности могут быть частично скомпенсированы алгоритмически, как это было ранее сделано в гидролого-гидрохимическом зондирующем комплексе ИСТОК-7 [10]. Однако, конкретные показатели тепловой, диффузионной инерции и алгоритмы коррекции динамических погрешностей могут быть оценены на полностью функционирующем опытном образце зонда, т.к. они зависят от геометрических параметров и ориентации электродов относительно набегающего потока, параметров погружения (подъема) зонда, а также от частоты отсчетов и скорости передачи-приема и обработки информации.

Заключение. В результате испытаний измерительных каналов pH , концентрации ионов свинца Pb^{2+} и сульфид-ионов S^{2-} для гидрохимического зонда, установлено, что выбранные типы ионоселективных электродов, а также элементы современной электронной базы позволяют создать малогабаритные измерительные преобразователи с метрологическими характеристиками, удовлетворяющими требованиям к подобного рода аппаратуре как для научных исследований, так и для экологического мониторинга вод внутренних водоемов, морей и океанов.

Настоящими исследованиями установлено, что суммарные статические погрешности измерения pH , pPb^{2+} , pS^{2-} при доверительной вероятности $p = 0,95$ не должны превысить $\pm 0,06$ ед. pH , $\pm 0,05$ ед. pPb и $\pm 0,03$ ед. pS^{2-} соответственно. Суммарные погрешности измерения концентрации свинца и сульфидов в самых худших случаях (при максимальных концентрациях $C_{Pb} = 0,1$ Моль/л и $C_S = 30$ мг/л) при доверительной вероятности $p = 0,95$ не превысят $\pm 6\%$ и $7,4\%$ соответственно.

Порог чувствительности по каналу измерения pH практически постоянен по всему диапазону от 1 до 14 ед. pH и равен 0,003 ед. pH .

Пороги чувствительности измерителей в эквиваленте показателей активности ионов свинца и сульфидов лежат в пределах $(0,001 \div 0,002)$ ед. pPb^{2+} и $(0,0016 \div 0,0025)$ ед. pS^{2-} соответственно.

Показатели диффузионной инерции измерительных каналов pH и концентрации свинца лежат в пределах $(0,3 \div 2,5)$ с и $(0,2 \div 4)$ с соответственно, что позволяет эти измерители использовать в зондирующих приборах как при возрастании, так и при убывании концентраций свинца и pH . Показатель инерции сульфидселективного электрода лежит в пределах $(1,0 \div 2,5)$ с при возрастании концентрации и в пределах $(120 \div 260)$ с – при убывании, что определяет его применение в зондирующих приборах только на остановках прибора с выдержкой в течение $(3 - 5)$ с или при движении зонда для измерений монотонно возрастающей концентрации.

Рекомендованная изготовителем электрода ХС-S-001 методика использования двух электродов, один из которых предназначается для измерения малых концентраций, другой – больших, в зондирующих приборах потребует применения съемных герметичных камер на каждый электрод и дополнительных приемов в

методике забортных работ (пробное зондирование, зондирование в начале с одним открытым электродом, затем – с другим с обязательной герметизацией неиспользуемого в данном зондировании электрода и т.п.).

При этом, как было отмечено выше, уменьшается время восстановления параметров электрода для низких концентраций, но не уменьшается его инерционность при отрицательных перепадах концентрации сульфидов и, следовательно, он практически не будет реагировать на инверсные по концентрации слои.

Алгоритмы коррекции динамических погрешностей из-за диффузионной и тепловой инерции электродных систем для каналов измерения рН, концентрации ионов свинца и сульфид-ионов (в последнем случае только для положительных перепадов концентрации) могут быть созданы, опробованы и исследованы только на этапе испытания полностью работоспособного в целом гидрохимического зонда в реальных морских условиях.

Результаты испытаний гидрохимических каналов зонда свидетельствуют о перспективности использования электрохимических методов аналитической химии, в частности с помощью ионоселективных электродов. В дальнейшем номенклатура химических каналов будет расширена в соответствии с новыми прикладными задачами и проблемами экологии Азово-Черноморского бассейна и внутренних водоемов Украины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рабинович М.Е., Внуков М.Е. Методы измерения гидрохимических параметров и их применение в зондирующих комплексах МГИ НАН Украины. Препринт. – Севастополь, 1995. – 76 с.

2. Райкович М.Б., Карликович-Раич К., Чирич И.С. Сравнение потенциометрических

методов определения свинца в бензине с использованием ионоселективного электрода. // Журнал аналитической химии. 1995. Т. 50, № 12. – С. 1315-1317.

3. Савенко В.С. Введение в ионометрию природных вод. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 77 с.

4. Электроды стеклянные лабораторные ЭСЛ-43-07, ЭСЛ-63-03, ЭСЛ-43-07СР, ЭСЛ-63—7СР. Паспорт. Гомельский завод измерительных приборов. – 5 с.

5. Свинецселективный электрод ХС-Pb-001. Паспорт и инструкция по эксплуатации. Научно-внедренческая фирма «Аналитические системы». – С.-Петербург. – 4 с.

6. Сульфидселективный электрод ХС-S-001. Паспорт и инструкция по эксплуатации. Научно-внедренческая фирма «Аналитические системы». – С.-Петербург. – 4 с.

7. Толковый словарь по метрологии, измерительной технике и управлению качеством. Основные термины. – М.: «Русский язык», 1990. – С. 259-260.

8. Комплекс гидролого-гидрохимический ОЛС. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. Рт1.570.040. – 116 с.

9. Забурдаев В.И., Бузанов Б.В., Кирющенко И.Г. и др. К вопросу методики выполнения высокоточных измерений гидрологических и гидрохимических элементов морской воды СТД-зондом ИСТОК-7. Сб. трудов МНТС «Морское и экологическое приборостроение». МГИ НАНУ. – Севастополь, 1995. – С. 57-59.

10. Гайский В.А., Забурдаев В.И., Иванов А.Ф. и др. Гидролого-химический зонд ИСТОК-7: Аппаратные и программно-алгоритмические решения. Сб. научн. тр. НАНУ. Диагноз состояния экосистемы Черного моря и зоны сопряжения суши и моря. – МГИ: под редакцией чл.-корр. НАНУ В.Н.Еремеева. – Севастополь, 1997. – С. 140-150.