

*О.С. Стебенькова**

ИНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СПОСОБОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ВОДОРОДА

Сегодня многие известные способы определения концентрации ионов водорода не в состоянии справиться с возросшим потоком анализов, оперативно и в нужном объеме. Таким образом, необходимо привлечение новых аналитических принципов, обеспечивающих качественный и точный анализ.

Для этого проведен информационный анализ способов определения концентрации ионов водорода (рН) по импульсным динамическим характеристикам для выявления их вектора развития по метрологической эффективности.

Цель: повысить метрологическую эффективность способов определения концентрации ионов водорода.

Задачи:

- провести информационный анализ способов определения концентрации ионов водорода по метрологической эффективности;
- выбрать наиболее точный способ определения концентрации ионов водорода;
- выявить вектор развития способов по расширению динамического диапазона и повышению точности определения кислотности.

Для определения величины рН существуют два основных метода: колориметрический и потенциометрический.

Колориметрический метод основан на изменении окраски индикатора, добавленного к исследуемому раствору, в зависимости от величины рН. Этот метод недостаточно точен, требует введения солевых и темпера-

* Работа выполнена под руководством д-ра техн. наук, проф. ТГТУ Е.И. Глинкина.

турных поправок, дает значительную погрешность при очень малой минерализации исследуемой воды (менее 30 мг/л) и при определении рН окрашенных и мутных вод. Метод нельзя применять для вод, содержащих сильные окислители или восстановители.

Потенциометрический метод намного точнее, лишен в значительной мере всех перечисленных недостатков, но требует оборудования лабораторий специальными приборами – рН-метрами. Потенциометрический метод основан на измерении ЭДС электродной системы, состоящей из индикаторного электрода и электрода сравнения. Электрод сравнения иногда называют вспомогательным электродом.

Потенциометрический метод в свою очередь подразделяют на:

- потенциометрию в отсутствие тока;
- потенциометрию при контролируемом постоянном токе;
- прямую потенциометрию – рН-метрия и ионометрия;
- потенциометрическое титрование;
- потенциометрическое титрование в отсутствие тока с одним и двумя поляризованными электродами;
- импульсные методы;
- динамические методы.

Импульсный способ [1] заключается в измерении потенциала между электродами с высоким внутренним сопротивлением. Для этого вход измерительной схемы запирают напряжением смещения и на него подают сумму линейно изменяющегося напряжения и измеряемого сигнала, а величину измеряемого сигнала определяют по интервалу времени от начала линейного изменения напряжения до достижения суммой напряжений значения отпирания схемы.

Достоинством способа является измерение рН в более широком диапазоне с линейным преобразованием, так как подают сумму линейно изменяющегося напряжения и измеряемого сигнала. Однако суммарный сигнал снижает точность измерений из-за параметрического дрейфа и инерционности измерительного электрода, что ограничивает диапазон измерений, регламентируемый пороговым значением.

Динамический метод [2] отличается от импульсного тем, что определяют скорость и ускорение измерительного сигнала, поступающего с электродов, и полученные результаты используют для нахождения величины рН исследуемого раствора.

Это позволяет измерять рН в более широком диапазоне, но снижает точность измерения величины рН за счет ошибки минимальной дискреты инерционного сигнала функции времени. Следующий способ лишен этих недостатков за счет моделирования исследуемой кривой по динамическим характеристикам.

Способ определения концентрации ионов водорода [3] за счет измерения электродами с высоким внутренним сопротивлением электрических параметров среды по установившемуся потенциалу измеряемого сигнала, соответствующего физико-химическому составу среды. Сигнал регистрируют по интервалу времени от начала измерения до достижения порогового значения в каждом цикле. При этом измеряемый сигнал формируют из динамической разности потенциалов между измерительным и сравнительным электродами измерительной ячейки за счет накопления ионов на измерительном электроде. Начало цикла организуют после обнуления измеряемого сигнала в момент достижения его амплитуды порогового значения в конце предыдущего цикла.

Способ отличают повышенная оперативность и широкий диапазон контроля при заданных метрологических характеристиках и отсутствие влияния предыдущего сигнала на измеряемый. Но это инициирует низкую точность измерений за счет остаточного потенциала на измерительных электродах после обнуления.

Эту задачу решает **способ определения концентрации ионов водорода** [4] за счет нормирования амплитуд сигнала. В нем в отличие от предыдущего способа начало цикла измерения организуют за счет достижения амплитуды измеряемого сигнала уровня нижнего порогового значения после принудительного разряда в момент достижения его амплитуды верхнего порогового значения в конце предыдущего цикла измерения.

Достоинство обусловлено меньшей погрешностью из-за принудительного разряда в момент достижения его амплитуды верхнего порогового значения в конце предыдущего цикла измерения. Недостатком является относительно низкая точность измерений из-за отсутствия нормированной меры отсчета длительности импульса, регламентируемой образцовой средой с известными свойствами, что приводит к динамической и методической погрешности. Данная задача решена в следующем способе за счет введения образцовой среды со своими информативными параметрами.

Автором предложены следующие способы.

В **способе определения концентрации ионов водорода**, в отличие от предыдущего, вводят образцовую среду с нормированными электрическими параметрами, которые также регистрируют по тестовому интервалу времени от начала измерения до достижения верхнего порогового значения в каждом цикле тестового измерения, начало цикла тестового измерения организуют за счет достижения амплитуды измеряемого сигнала уровня нижнего порогового значения после принудительного разряда в момент достижения его амплитуды верхнего порогового значения в конце предыдущего цикла тестового измерения, определяют параметры исследуемой среды по отношению интервалов времени исследуемой и образцовой сред, невязку минимизируют адаптацией нормированного параметра исследуемой среды последовательным приближением, точность которого оценивают по погрешности между потенциалами, определяемыми на каждом шаге приближения до достижения нормированной погрешности, а результат приближения идентифицируют как действительное значение информативного параметра исследуемой среды, пропорциональное искомой концентрации.

Введение образцовой среды с нормированными электрическими параметрами позволяет повысить точность измерения, однако измерение занимает много времени, а параметры определяются в неявном виде методом последовательного приближения.

Более быстрым является **способ определения концентрации ионов водорода**, отличающийся от известных тем, что вводят третий порог, и также проводят регистрацию по тестовому интервалу времени от начала измерения до достижения верхнего порогового значения в каждом цикле тестового измерения, начало цикла тестового измерения организуют за счет достижения амплитуды измеряемого сигнала уровня нижнего порогового значения после принудительного разряда в момент достижения его амплитуды верхнего порогового значения в конце предыдущего цикла тестового измерения, действительное значение установившегося потенциала исследуемой среды, пропорциональное искомой концентрации, нормируют последовательным приближением, точность которого оценивают по погрешности между потенциалами, определяемыми на каждом шаге приближения до достижения нормированной погрешности.

Достоинство данного способа заключается в повышении точности измерения за счет использования третьего порога, а именно снижается динамическая погрешность моделируемой кривой от исследуемой $\epsilon = 0,04\%$.

Выводы:

1) повышение метрологической эффективности достигается за счет перехода с потенциометрии при переменном токе и контролируемом постоянном токе на импульсные методы;

2) информационный анализ показывает вектор развития от импульсного способа через динамический способ определения кислотности путем введения пороговых значений амплитуды для удаления помех, образцовой среды для повышения точности измерения до введения третьего порога, что позволило повысить точность измерения и снизить динамическую погрешность;

3) мерой отсчета являются: а) моделирование исследуемой кривой по динамическим характеристикам; б) нормируемая амплитуда сигнала; в) образцовая среда с регламентированными информативными параметрами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. с. 1599752 СССР, G 01 N 27/416. Способ Блаженко–Дубовского измерения химического состава среды и устройство для его осуществления / М.П. Блаженко, В.В. Дубовский. – 1990. – Бюл. № 32.
2. А. с. 918839 СССР, G 01 N 27/56. рН-метр / Г.К. Арутюнов, Г.И. Калмыков, А.Н. Хухишвили. – 1982. – Бюл. № 22.
3. Пат. 2167416 РФ, G 01 N 27/416. Способ и устройство для определения концентрации ионов водорода / И.К. Гвоздев, Б.И. Герасимов, В.Ф. Калинин, Е.И. Глинкин. – 2001. – Бюл. № 14.
4. Пат. 2316761 РФ, МПК G 01 N 27/416. Способ и устройство определения концентрации ионов водорода / С.В. Петров, Л.В. Пономарева, Е.И. Глинкин. – 2008. – Бюл. № 4.

Кафедра "Биомедицинская техника", ТГТУ