

## ПРОМЫШЛЕННЫЙ pH-МЕТР С АВТОМАТИЧЕСКОЙ НАСТРОЙКОЙ

В. А. Карпов, Л. А. Захаренко, А. Г. Уваров, В. И. Шуликов

*Гомельский государственный технический университет**им. П. О. Сухого, Республика Беларусь*

Среди промышленных измерений параметров жидких сред, измерение активности ионов водорода, показателя  $pH$ , является одним из наиболее массовых, уступая лишь измерению температуры. Наиболее распространенным способом измерения  $pH$  является потенциометрический, основанный на преобразовании  $pH$  в ЭДС стеклянного электрода, называемого измерительным. В анализируемой среде ЭДС измерительного электрода, измеряется относительно опорного потенциала, формируемого с использованием сравнительного электрода. Сравнительный и измерительный электроды, называемые электродной системой, образуют разность потенциалов, по которой судят о значении показателя  $pH$  [1]. Измерение  $pH$  с использованием электродной системы характеризуется рядом специфических особенностей, среди которых следует отметить следующие:

- зависимость значения ЭДС от температуры анализируемой среды (при неизменном показателе  $pH$ );
- чрезвычайно высокое выходное сопротивление электродной системы (300–700 МОм) и его зависимость от условий измерения;
- технологический разброс и нестабильность основных параметров электродной системы (крутизны и координат изопотенциальной точки);
- необходимость пересчета ЭДС в значение  $pH$  с использованием основных параметров электродной системы (решения уравнения электродной системы).

До недавнего времени основным типом промышленного pH-метра являлся аналоговый, в котором отмеченные особенности учитывались с использованием средств аналоговой схемотехники. При этом учет реальных значений параметров электродной системы при решении уравнения преобразования (при настройке pH-метра) представляет собой сложную и трудоемкую операцию [2].

В представленных материалах отражены результаты работ по созданию промышленного pH-метра с автоматической настройкой, реализуемой средствами программной обработки.

Как известно [1, 2], уравнение ЭДС электродной системы имеет вид:

$$E_X = E_H - \frac{St}{n} \cdot (pH - pH_H) , \quad (1)$$

где:  $E_X$  – э.д.с. электродной системы, мВ;  $pH$  – значение  $pH$  контролируемого раствора;  $pH_H$  – значение  $pH$  раствора, при котором э.д.с. электродной системы не зависит от температуры раствора;  $E_H$  – э.д.с. электродной системы при  $pH$  раствора, равном  $pH_H$ , мВ ( $pH_H, E_H$  – координаты изопотенциальной точки);  $n$  – валентность измеряемых ионов (отрицательная для катионов и положительная для анионов);  $St$  – крутизна характеристики электродной системы, мВ/pH, которая для идеального электрода определяется по формуле:

$$St = \frac{\Delta E}{\Delta pH} = \ln(\alpha_H) \cdot \frac{R \cdot T}{F} = 2.3 \frac{R \cdot T}{F} = (54.19 + 0.198 \cdot t_p) \frac{mB}{pH} , \quad (2)$$

где:  $\alpha_H$  – активность ионов водорода, грамм-ион/л;  $t_p$  – температура раствора в °С.

Откуда видно, что значение ЭДС зависит от температуры измеряемого раствора и от параметров электродной системы  $pH_H$  и  $E_H$  и не содержит в чистом виде показатель  $pH$ . Поскольку электродная система имеет технологический разброс параметров  $pH_H$  и  $E_H$  от номинальных значений, а этот разброс имеет место как при изготовлении электро-

дов, что обусловлено рядом технологических трудностей, так в процессе хранения и их эксплуатации, что связано с изменением электрохимических свойств электродов. Уход от номинальных значений при этом может составлять десятки процентов. Естественно, что для обеспечения приемлемой точности измерения требуется проводить процедуру настройки по буферным растворам. В инструментальной рН-метрии под буферными растворами понимаются среды с гарантированным показателем  $pH$ . Буферные растворы готовятся с высокой точностью, находящейся на уровне сотых долей  $pH$ .

Для автоматизации процедуры настройки и решения уравнения электродной системы, использована программная обработка сигналов с применением однокристалльной ЭВМ (ОЭВМ).

В практике инструментальной рН-метрии существует множество способов настройки рН-метров по буферным растворам. Наибольшее распространение получили настройки по 2-м буферным растворам, температура которых близка к температуре измеряемой среды и настройка по 3-м буферным растворам, температура одного из которых отличается от двух остальных. Рассмотрим реализацию процедуры настройки по 2-м буферным растворам.

Для двухбуферной настройки можно записать следующую систему уравнений, используя уравнение (1):

$$\begin{cases} E_{x1} = A + B \cdot pH_1, \\ E_{x2} = A + B \cdot pH_2, \end{cases} \quad (3)$$

где коэффициенты  $A$  и  $B$  определяются по формулам:

$$A = E_H + \frac{St}{n} \cdot pH_H, \quad B = \frac{St}{n}. \quad (4)$$

При решении данной системы уравнений можно однозначно определить коэффициенты прямой линии характеристики преобразования  $A$  и  $B$  для данной постоянной температуры. Но т.к. электродная система датчика характеризуется тремя параметрами ( $E_H$ ,  $pH_H$  и  $St$ ), а уравнений всего два, то невозможно однозначно определить координаты изопотенциальной точки ( $E_H$ ,  $pH_H$ ) при 2-х буферной настройке. Для уменьшения количества неизвестных членов в системе уравнений (3) задаются значением  $pH_H$  и однозначно определяют  $E_H$  и  $St$ . Для определения всех параметров электродной системы требуется проведение настройки по 3-м буферным растворам.

При 3-х буферной настройке решение следующей системы уравнений позволяет однозначно определить все параметры электродной системы ( $E_H$ ,  $pH_H$  и  $St$ ):

$$\begin{cases} E = E_H - \frac{St_1}{n} \cdot (pH_H - pH_1), \\ E_2 = E_H - \frac{St_1}{n} \cdot (pH_H - pH_2), \\ E_3 = E_H - \frac{St_2}{n} \cdot (pH_H - pH_3). \end{cases} \quad (5)$$

Использование однокристалльной ЭВМ в промышленном преобразователе позволило значительно упростить процедуру настройки. При разрешении уравнения (1) относительно  $pH$  при измерении и решении систем уравнений (3) и (5) при настройке использовалась математика чисел с плавающей запятой в трехбайтном формате (8, 16), в котором для мантиссы числа используется 16 бит, для смещенного порядка числа – 7 бит и один бит знаковый. В программе реализованы четыре арифметические операции: сло-

жения, вычитания, умножения и деления. Кроме того, для вывода информации на 5-и разрядный дисплей и считывания данных с дисплея разработаны подпрограммы перевода чисел из формата с плавающей запятой в двоично-десятичный код и обратно.

Кроме вышеперечисленного использование ОЭВМ позволило добавить ряд сервисных функций, таких как связь с компьютером по интерфейсу RS-232, просмотр параметров электродной системы, на которые настроен преобразователь, их модификацию, накопление и архивирование данных измерения и т.п.

Для сохранения высокой эквивалентной точности измерения, характерной для аналоговых рН-метров, в которых реализован дифференциальный метод измерения с использованием прецизионных дорогостоящих элементов с ручным переключением внешних перемычек с последующей настройкой, в рассмотренном рН-метре использован аналого-цифровой преобразователь – К572ПВ6, использование которого позволило отказаться от применения дифференциального метода измерения с сохранением высокой точности (до сотых долей процента) во всех поддиапазонах измерения.

Метрологическое обеспечение рН-метров производится с использованием стандартных буферных растворов, приготавливаемых из стандарт-титров. Значения показателя  $pH$  этих растворов гарантируются с высокой степенью точности (0.01 рН) и их температурные изменения хорошо изучены. Всего имеется семь основных стандартных буферных растворов (1.10; 1.68; 3.56; 4.01; 6.86; 9.18; 12.45 при 20°C). Отличительной особенностью этих растворов является то, что области изменения показателя  $pH$ , при изменении температуры от 0 до 100°C, не пересекаются. Это обстоятельство позволяет идентифицировать буферный раствор по показателю  $pH$ , измеренному рН-метром, настроенным всего лишь по номинальным значениям  $pH_n$  и  $E_n$ . Таким образом, имея в памяти программы значения  $pH$  стандартных буферных растворов и их изменения в функции температуры можно организовать работу рН-метра с автоматической идентификацией значения  $pH$  буферного раствора, что существенно облегчит процедуру настройки.

#### *Литература*

1. Макаров А.К., Свердлин В.Н. Приборы для измерения рН.–Л.: Энергия, 1970.
2. Кирасиров А.Ф., Карпов В.А. Измерительные цепи рН-метров.– Гомель: ИПП “СОЖ”, 1997.

### **О ДЕКОДЕРЕ ПСЕВДОСЛУЧАЙНОЙ ДВОИЧНОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ, АДАПТИРУЮЩЕМСЯ К УРОВНЮ ШУМОВ**

**А. С. Шагинян, Е. А. Храбров**

*Гомельский государственный технический университет  
им. П. О. Сухого, Республика Беларусь*

При передаче телеграфных сообщений, в телеметрии, в сейсморазведке [1, 5, 6] и в других областях техники применяются устройства фазового пуска, использующие псевдослучайные двоичные последовательности. Они обеспечивают синхронный прием передающихся после них сигналов. В радиолокации, сейсморазведке и испытательной технике [6, 7] рабочие (зондирующие) сигналы часто также основаны на таких последовательностях. На таких последовательностях обычно базируются коды помехоустойчивых систем передачи информации с подавлением ошибок.

В сейсморазведке при проведении полевых работ от сейсмостанции к компактной группе вибраторов по радиоканалу посылается сигнал общего пуска, основанный на псевдослучайной последовательности. Благодаря ему все вибраторы одновременно начинают излучать сейсмический сигнал, а на сейсмостанции при этом формируется синхронный с вибраторами опорный сигнал, используемый при дальнейшей корреляционной обработке принятого сейсмостанцией отраженного сейсмического сигнала.