

POMIARY FIZYKOCHEMICZNE WÓD POWIERZCHNIOWYCH Z UŻYCIEM MOBILNEGO SYSTEMU POMIAROWEGO

Anna CHRAPOŃSKA¹, Andrzej KOZYRA²

1. Politechnika Śląska, Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki

tel.: 32 237 15 47 e-mail: anna.chraponska@polsl.pl

2. Politechnika Śląska, Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki

tel.: 32 237 23 76 e-mail: andrzej.kozyra@polsl.pl

Streszczenie: W artykule opisano czynniki wpływające na dokładność pomiarów fizykochemicznych wód powierzchniowych wykonywanych z użyciem systemu pomiarowego zamontowanego na konstrukcji katamaranu oraz próby poprawy jakości sygnałów za pomocą filtra medianowego. System pomiarowy umożliwia wykonywanie pomiarów wybranych wielkości w zbiornikach wodnych. W ramach badań parametrów stawu „Cegielnia” w Gliwicach wzdłuż zadanej trajektorii wykonano pomiary stężenia tlenu, konduktywności oraz temperatury, a także określono potencjał elektrod: pH-metrycznej, amonowej, azotanowej oraz chlorkowej. Wyznaczono wybrane statystyki serii danych oraz przedstawiono je w postaci graficznej z użyciem oprogramowania napisanego w języku Python. Zbadano wpływ pracy silników napędowych na dokładność pomiarów.

Słowa kluczowe: otwarte oprogramowanie, pomiary fizykochemiczne, aparatura pomiarowa, eksperyment badawczy.

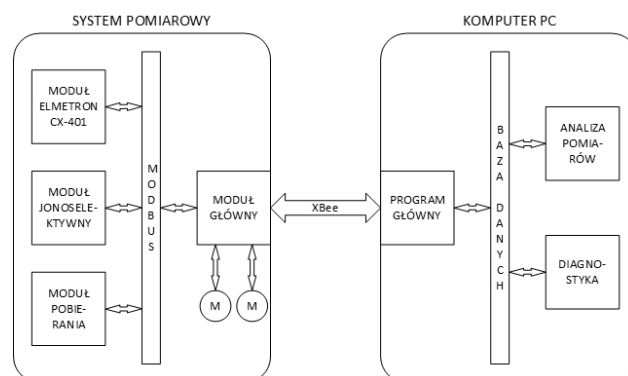
1. MOBILNY SYSTEM POMIAROWY

1.1. Aparatura pomiarowa

System pomiarowy (rys. 1) opisywany w niniejszym artykule powstał w 2013 roku na Politechnice Śląskiej w Gliwicach na Wydziale Automatyki, Elektroniki i Informatyki. Umożliwia on wykonywanie pomiarów parametrów fizykochemicznych wody w laboratorium oraz w naturalnych i sztucznych zbiornikach wodnych. Pomiary rejestrowane są w czasie rzeczywistym na komputerze klasy PC.

System pomiarowy składa się z czterech modułów. Moduł główny odpowiada za sterowanie silnikami śrub napędowych, odczyt pozycji z GPS, orientacji z IMU i przesyłanie ramek Modbus na wewnętrzną magistralę RS485. Sterowanie dwoma silnikami prądu stałego odbywa się za pośrednictwem jednokanałowych mostków H VNH3SP30 firmy ST. Na moduł do pomiaru stężenia tlenu, konduktywności oraz temperatury składają się: komercyjny przyrząd Elmetron CX-401 [1], czujniki firmy Hydromet S.C. (sonda konduktometryczna CF-2 i czujnik do pomiaru stężenia tlenu rozpuszczonego COG-1) oraz moduł komunikacyjny umożliwiający odczyt danych pomiarowych. Przyrząd pomiarowy Elmetron CX-401 służy do podstawowej analizy fizykochemicznej wód powierzchniowych w badaniach z dziedziny biologii oraz ochrony środowiska polegających na określeniu warunków wegetacji określonych gatunków organizmów

samożywnych, np. sinic [3] w zbiornikach wodnych. Jego parametry metrologiczne zawarto w tabeli 1. Moduł jonoselektywny służy do rejestracji pomiarów potencjałów elektrod jonoselektywnych. Moduł pobierania steruje pompą oraz silnikiem wyciągarki i służy do pompowania badanej cieczy do celek pomiarowych. Pozwala również na pomiar temperatury wody na zadanej głębokości.



Rys. 1. Schemat budowy systemu pomiarowego [2]

Aby określić stan środowiska wodnego, wymagany jest odpowiedni dobór czujników pomiarowych pod kątem analizy jakości wód powierzchniowych. Mierzone wielkości fizykochemiczne należy dostosować do celu badań, np. do określenia skażenia wody bądź warunków wegetacji organizmów żywych. W opisywanym systemie mierzone są: temperatura, konduktywność, pH, O₂ oraz stężenie jonów NH₄⁺, NO₃⁻ i Cl⁻. Wielkości dobrano, uwzględniając konieczność umieszczenia sensorów w niewielkim mobilnym systemie pomiarowym, pod kątem prowadzenia pomiarów ciągłych oraz ograniczenia kosztów aparatury pomiarowej [2].

Tabela 1. Parametry metrologiczne przyrządu Elmetron CX-401

Funkcja	O ₂	Temperatura	Konduktywność
Zakres	0÷600 %	-50,0÷199,9 °C	0÷1999,9 mS/cm
Rozdzielczość	±0,1 %	±0,1 °C	Do 19,99 mS/cm: ±0,1 %
			Od 20 mS/cm: ±0,25 %

1.2. Oprogramowanie

Podczas realizacji badań w terenie z wykorzystaniem mobilnego systemu pomiarowego, wyniki pomiarów przesyłane są bezprzewodowo w czasie rzeczywistym za pośrednictwem protokołu Modbus ASCII do bazy danych programu Microsoft Access. Komunikacja bezprzewodowa pomiędzy systemem pomiarowym a komputerem PC możliwa jest dzięki wykorzystaniu modemu radiowego XBee z prędkością transmisji 115200 bit/s.

W części ramek protokołu Modbus ASCII znajdują się surowe dane pochodzące z kanałów pomiarowych. Konieczne jest przetworzenie ich na wartości liczbowe wybranych wielkości oraz wyznaczenie miar statystycznych. W tym celu napisano oprogramowanie w języku Python, którego wejściem jest plik bazy danych zawierający ramki protokołu Modbus. Po jego przetworzeniu dla serii danych wyznaczane są wartości: średniej, odchylenia standardowego oraz skośności sygnału. W definicjach funkcji biblioteki numerycznej *pandas* jako argument występuje parametr *ddof*. Jest on wykorzystywany w oprogramowaniu do wyznaczania liczby stopni swobody, stanowiącej dzielnik we wzorach statystycznych m.in. na odchylenie standardowe:

$$LSS = N - ddof \quad (1)$$

gdzie: *LSS* – liczba stopni swobody, *N* – liczba elementów próbki, *ddof* – parametr funkcji biblioteki numerycznej.

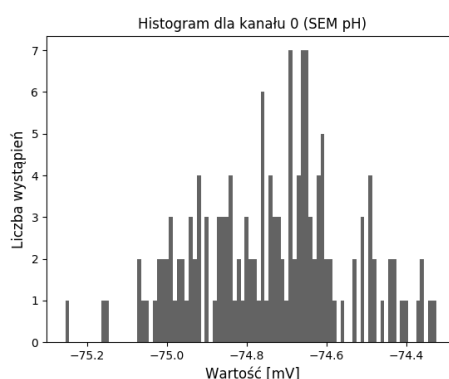
Parametr *ddof* domyślnie wynosi 1, ponieważ wybrane statystyki wyznaczane są z próby. Wynika to z korekcji Bessela [4] stosowanej podczas wyznaczania parametru statystycznego, którego wartość ulega przesunięciu w zależności od sposobu wyznaczenia (z populacji lub z próby). Obliczenia numeryczne wspierane są przez biblioteki numeryczne języka Python o nazwach *pandas* oraz *numpy* [5, 6]. Stosowanie struktur programistycznych opartych na tych bibliotekach zwiększa wydajność oprogramowania oraz czytelność kodu. Wynika to z wykorzystania w języku Python pryncypiów programowania obiektowego, takich jak dziedziczenie, enkapsulacja oraz przeciążenie operatorów [7].

1.3. Eksperyment badawczy w terenie

Przed rozpoczęciem pomiarów fizykochemicznych w zbiorniku wodnym z użyciem mobilnego systemu pomiarowego należy zaplanować eksperyment badawczy, uwzględniając doświadczalnie odnotowane czynniki mające wpływ na dokładność pomiarów. Istotna jest sezonowość badań, gdyż zamrożenie powierzchni zbiornika uniemożliwia przeprowadzenie pomiarów, a przegrzanie wody wprowadza ryzyko rozwoju sinic [3] i może prowadzić do błędnych wniosków na temat zanieczyszczenia zbiornika. Należy uwzględnić koszty dojazdu oraz konieczność uzyskania zgody na prowadzenie badań naukowych u właściciela zbiornika. Na wyniki pomiarów mają wpływ: pora roku, pora dnia oraz warunki atmosferyczne.

Eksperyment badawczy wykonano podczas słonecznego i bezwietrznego dnia. Obiektem badań był staw „Cegielnia” zlokalizowany w Gliwicach w pobliżu kampusu Politechniki Śląskiej. System pomiarowy poruszał się wzdłuż trajektorii zadanej po powierzchni zbiornika, na przemian dryfując oraz płynąc przy włączonych silnikach. Po zakończeniu eksperymentu dane przetworzono *off-line*, dzieląc serie pomiarowe według kryterium pracy silnika. Do

analizy wykorzystano krótkie serie pomiarowe z wybranego odcinka trajektorii, na którym wykonano pomiary dwukrotnie: podczas dryfowania, a następnie podczas płynięcia przy włączonych silnikach. Wyznaczono odcinki o długości 270 próbek oddzielnie dla silników włączonych oraz wyłączonych. Każdy z odcinków podzielono na 27 fragmentów o długości 10 próbek. Z każdego z fragmentów wyznaczono średnią i odchylenie standardowe. Wartości średnie z uzyskanej w ten sposób listy wartości każdej z miar statystycznych brano pod uwagę w dalszej analizie i uwzględniono je w poniższych tabelach. Odchylenie standardowe obliczono dla normalnego rozkładu funkcji gęstości prawdopodobieństwa. Wykreślono histogramy każdej z serii danych i zaobserwowano, że w przybliżeniu kształt rozkładu odpowiada rozkładowi normalnemu. Przykładowy histogram dla kanału 0 (SEM elektrody pH) z założeniem szerokości przedziałów histogramu równej 0,1 mV przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Histogram serii danych z kanału 0 (SEM elektrody pH)

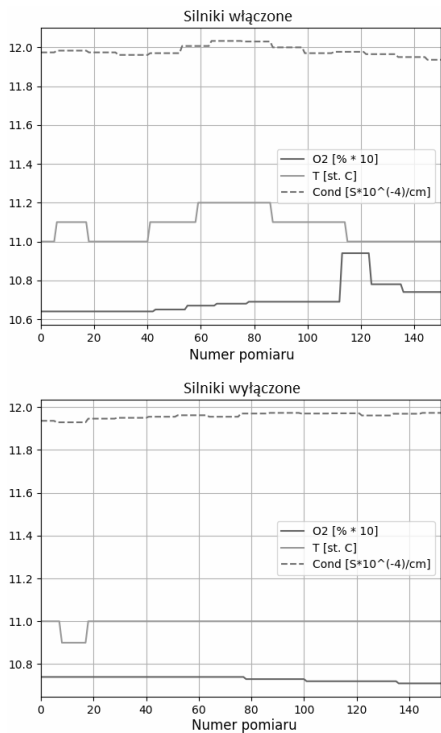
Odcinek o długości 10 próbek odpowiada w przybliżeniu 1 m trajektorii. Założono, że na tym dystansie nie ulega zmianie wartość mierzona. Ustalono, że dopuszczalne są wahania temperatury ± 1 °C oraz stężenia tlenu rozpuszczonego ± 20 %, natomiast w przypadku pX (pH) przyjęto, że niedopuszczalne są różnice powyżej $\pm 0,5$ pX (pH), które uznaje się za zmianę rzędu wielkości.

2. ANALIZA POMIARÓW

2.1. Pomiary stężenia tlenu, temperatury i konduktywności

Po przetworzeniu danych z wykorzystaniem bibliotek języka Python wybrano fragmenty serii pomiarowych, które prezentowały zmierzone wartości temperatury, konduktywności oraz stężenia tlenu rozpuszczonego na tym samym odcinku zbiornika wodnego przy włączonych oraz przy wyłączonych silnikach. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 3.

Zauważono większe wahania przebiegów danych pomiarowych uzyskanych dla włączonych silników. Aby zredukować niekorzystny wpływ pracy silników na dokładność pomiarów, zastosowano filtr medianowy o szerokości okna równej 5, którego użyto do wyeliminowania z sygnałów pików znajdujących się poza zakresem dozwolonych wartości. Przyjęto, że zakłócenia pomiaru w serii danych dla włączonych silników nie powinny być większe niż odchylenie standardowe wyznaczone dla danej wielkości przy wyłączonych silnikach. Wyniki zamieszczono w tabeli 2.



Rys. 3. Porównanie przebiegów konduktywności, stężenia tlenu oraz temperatury wody w zbiorniku przy włączonych i wyłączonych silnikach

Tabela 2. Porównanie średnich i odchyłeń standardowych konduktywności, stężenia tlenu i temperatury przy włączonych i wyłączonych silnikach

	Silniki wyłączone		Silniki włączone			
	Śr.	Odch. st.	Brak filtra		Filtr median.	
			Śr.	Odch. st.	Śr.	Odch. st.
O ₂ [%]	107,3	0,1	105,2	3,9	105,3	0,09
Temp. [°C]	10,99	0,02	11,03	0,1	11,02	0,02
Kond. [μS/cm]	1195,9	1,3	1196,5	5,3	1196,3	1,1

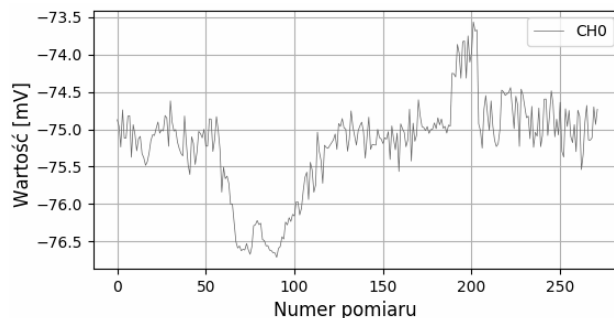
Porównanie wartości średnich oraz odchyłeń standardowych dla danych niefiltrowanych ukazało różnicę precyzji pomiarów zależną od pracy silnika. Stwierdzono, iż odchylenie standardowe pomiarów wzrasta po włączeniu silników. Jest to wzrost kilkukrotny dla odchylenia standardowego temperatury i konduktywności oraz 35-krotny dla odchylenia standardowego stężenia tlenu. Średnia procentowego stężenia tlenu wynosząca więcej niż 100% może wynikać z nieprawidłowości procesu kalibracji lub świadczyć o charakterystycznym dla okresu letniego zwiększeniu stężenia tlenu rozpuszczonego w wodach powierzchniowych wynikającym z intensywnej fotosyntezy w nasłonecznionym zbiorniku [8]. Warunki takie jednak są niekorzystne ze względu na potencjalne występowanie i rozwój toksycznych organizmów [9].

Zbieranie pomiarów w trakcie dryfowania katamaranu na powierzchni wody związane jest ze zwiększeniem precyzji pomiarów wykonywanych z użyciem przyrządu Elmetron CX-401, zatem uzyskana wartość średnia sygnału jest prawdopodobnie bliższa wartości rzeczywistej wybranego parametru. Filtrowanie pomiarów wykonanych podczas pracy silników wpływa na maksymalnie 44-krotną redukcję wartości odchylenia standardowego. Zauważono zbliżenie się wartości średnich pomiarów do tych

wyznaczonych podczas dryfowania systemu pomiarowego po powierzchni wody, choć różnica w przypadku stężenia tlenu nadal wynosi w przybliżeniu 2%. Jest to jednak różnica akceptowalna, gdyż np. w przypadku ryb łososiowatych dopiero wahania $\pm 1,5$ mg/l tlenu rozpuszczonego w wodach powierzchniowych wpływają na ich rozwój biologiczny [10], co odpowiada wahaniom ± 24 %.

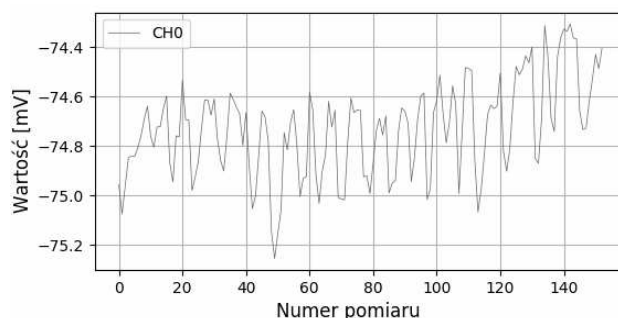
2.2. Pomiary potencjometryczne

Aby przeanalizować wpływ pracy silników na stabilność sygnału i precyzję pomiaru, przeanalizowano dane zbierane równoległe z modułu jonoselektywnego. Dane zebrano przy włączonych oraz przy wyłączonych silnikach. Na rysunkach 4 i 5 zaprezentowano przykładowe przebiegi SEM elektrody pH-metrycznej.



Rys. 4. Przebieg SEM elektrody pH przy włączonych silnikach

Przy włączonych silnikach zaobserwowano zwiększenie zaszumienia oraz asymetrii sygnałów z kanałów potencjometrycznych. W sygnałach występują zakłócenia w postaci pików. Na danych z kanałów potencjometrycznych zastosowano filtr medianowy, aby zredukować niekorzystny wpływ pracy silników. W tabeli 3 porównano wartości średnie i odchylenia standardowe sygnałów. Uwzględniono wyniki filtrowania sygnału dla włączonych silników.



Rys. 5. Przebieg SEM elektrody pH przy wyłączonych silnikach

Tabela 3. Średnie oraz odchylenia standardowe serii pomiarowych potencjałów elektrod przy włączonych i wyłączonych silnikach

		Kanał 0 [mV]	Kanał 1 [mV]	Kanał 2 [mV]	Kanał 3 [mV]
Silniki wł., brak filtra	Średnia	-75,2	263,75	-119,53	130,87
	Odch.st.	0,62	11,45	16,8	6,36
Silniki wł., filtr	Średnia	-75,17	265,3	-117,39	131,65
	Odch.st.	0,14	4,33	6,04	2,24
Silniki wył.	Średnia	-74,73	263,96	-119,18	134,56
	Odch.st.	0,19	7,91	11,79	3,88

Wykorzystując funkcję biblioteki numerycznej *pandas* do wyznaczenia asymetrii sygnałów, porównano skośność szumu dla silników włączonych oraz wyłączonych. Wyznaczono również średnią dla każdej z serii danych. Wyniki zawarto w tabeli 4.

Tabela 4. Wartości średnie oraz współczynniki skośności serii pomiarowych potencjałów elektrod przy włączonych i wyłączonych silnikach

		Kanał 0 [mV]	Kanał 1 [mV]	Kanał 2 [mV]	Kanał 3 [mV]
Silniki wł., brak filtra	Skośność	-0,59	-1,92	-2,3	-1,24
	Średnia	-75,20	263,75	-119,53	130,87
Silniki wł., filtr	Skośność	-0,51	-0,41	-0,46	-0,26
	Średnia	-75,17	265,3	-117,39	131,65
Silniki wył.	Skośność	-0,003	-0,68	-0,74	-0,58
	Średnia	-74,73	263,96	-119,18	134,56

Zaobserwowano, że sygnał jest lewostronnie skośny niezależnie od pracy silników. Wykonywanie pomiarów podczas dryfowania systemu pomiarowego zmniejsza asymetrię sygnałów. Zakładając, że czułość elektrody jonoselektywnej to w przybliżeniu 55 mV/pX, maksymalna różnica między wartością średnią SEM (μ) dla kanału 2 przy wyłączonych silnikach a granicami przedziału ufności wartości średniej [$\mu - 2\sigma$, $\mu + 2\sigma$] po filtracji kanału 2 to 14 mV, co odpowiada 0,3 pX. W analogicznym porównaniu dla wartości niefiltrowanych wyznaczono różnicę 0,6 pX, która nie jest dopuszczalna. W tabeli 5 zamieszczono pełne porównanie maksymalnych błędów pomiarów dla wyników przed i po filtracji.

Tabela 5. Maksymalna bezwzględna różnica między wartością średnią przed filtracją a granicami przedziału ufności $\mu \pm 2\sigma$ po filtracji

Błąd pomiaru	Kanał 0 [pX]	Kanał 1 [pX]	Kanał 2 [pX]	Kanał 3 [pX]
Przed filtracją	0,03	0,4	0,6	0,3
Po filtracji	0,01	0,1	0,3	0,1
Błąd pomiaru	Stężenie O ₂ [%]		Temperatura [°C]	Konduktywność [µS/cm]
Przed filtracją	10		0,2	11,1
Po filtracji	2,2		0,07	2,7

3. PODSUMOWANIE

W wyniku badań stwierdzono wyraźny wpływ pracy silników na dokładność pomiarów wykonywanych w terenie. Włączenie silników powoduje występowanie pików oraz zwiększenie asymetrii szumów obecnych w sygnale. Zastosowanie filtra medianowego powoduje wygładzenie sygnału, zwiększenie jego symetrii oraz zmniejszenie błędów pomiarowych.

W celu wydajnego przetwarzania danych napisano oprogramowanie w języku Python. Ułatwienie analizy danych stanowią rozbudowane biblioteki numeryczne. Istnieje możliwość rozwoju aplikacji i zbudowania interfejsu graficznego oraz systemu wnioskowania o poziomie czystości zbiornika wodnego. Należy również porównać wybrane rodzaje filtrów i dobrać najlepszy sposób przetwarzania sygnału w czasie rzeczywistym.

4. BIBLIOGRAFIA

1. Wodoszczelny wielofunkcyjny przyrząd terenowo-laboratoryjny CX-401, <http://www.elmetron.com.pl/CX-401.html#/CX-401/>
2. Kozyra A., Skrzypczyk K., Stebel K., Rolnik A., Rolnik P., Kućma M.: Remote controlled water craft for water measurement, *Measurement* 111 (2017) 105–113.
3. Pelechata A., Pelechaty M., Pukacz A.: Factors influencing cyanobacteria community structure in *Chara*-lakes, *Ecological Indicators* 71 (2016) 477–490.
4. Lakens D.: Calculating and reporting effect sizes to facilitate cumulative science: a practical primer for t-tests and ANOVAs, *Front. Psychol.*, 26 November 2013, vol. 4, art. 863.
5. Python Data Analysis Library, <http://pandas.pydata.org/>
6. NumPy library, <http://www.numpy.org/>
7. White J.T., Fioren M.N., Doherty J.E.: A python framework for environmental model uncertainty analysis, *Environmental Modelling & Software* 85 (2016) 217-228.
8. Peng T., Takahashi T., Broecker W., Olafsson J.: Seasonal variability of carbon dioxide, nutrients and oxygen in the northern North Atlantic surface water: observations and a model, *Tellus* (1987), 39B, 439-458.
9. Chorus I., Bartram J.: *Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to their public health consequences, monitoring and management*, E & FN Spon, 1999 WHO.
10. Rose K., Kelly D., Kemker C., Fitch K., Card A.: *Fundamentals of environmental measurements website*, 2016, <http://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality>

PHYSICOCHEMICAL MEASUREMENTS OF SURFACE WATER USING MOBILE MEASUREMENT SYSTEM

In this paper we describe factors influencing quality of physicochemical surface water measurements collected using mobile measurement system. The system has been continuously developed and examined since 2013. It allows measuring of chosen quantities in water containers. During the experiment at "Cegielnia" pond in Gliwice, we measured oxygen concentration, temperature, conductivity and EMF of ion-selective pH, ammonium, nitrate and chloride electrodes. Collected data were characterized by several statistical quantities: mean value, median, skewness and standard deviation. Measurement analysis was provided using open source numerical libraries written in Python programming language. It was observed DC motors work influences measurement quality, causing peaks, signal asymmetry and standard deviation increase. These undesired effects can be reduced using properly chosen filters, e.g. median filter.

Keywords: open source, physicochemical measurements, measurement equipment, science experiment.