

PROCEDURY AUTOMATYCZNEJ KALIBRACJI W MOBILNYM SYSTEMIE DO POMIARÓW FIZYKOCHEMICZNYCH WÓD POWIERZCHNIOWYCH

Anna PIETRUSZEWSKA¹, Andrzej KOZYRA²

1. Politechnika Śląska, Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki
tel.: 698 960 651 e-mail: pietrusz.anna@gmail.com
2. Politechnika Śląska, Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki
tel.: (32) 237 23 76 e-mail: andrzej.kozyra@polsl.pl

Streszczenie: W artykule opisano wyniki badań nad doborem odpowiedniej do pomiarów w warunkach terenowych automatycznej procedury kalibracji elektrod używanych do pomiarów stężenia jonów chlorkowych, amonowych, azotanowych(V) oraz wodorowych w wodach powierzchniowych. Elektrody te są częścią modułu jonoselektywnego, wchodzącego w skład autonomicznego mobilnego systemu pomiarowego. System może być wykorzystywany w ochronie środowiska i biologii jako narzędzie do monitorowania jakości wody w zbiorniku. Sposób wyznaczenia parametrów elektrod za pomocą kalibratora powinien zapewnić wiarygodność pomiarów przeprowadzanych w terenie. Składają się na to: określenie liczby i czasu trwania cykli płukania układu hydraulicznego, pompowania roztworów wzorcowych oraz pomiary uzyskanych potencjałów. Istotny jest także dobór modelu elektrod determinujący sposób wyznaczenia jego parametrów.

Słowa kluczowe: elektroda jonoselektywna, kalibracja, system pomiarowy, pomiary środowiskowe.

1. WSTĘP

1.1. System pomiarowy

Idea autonomicznego mobilnego systemu do pomiarów fizykochemicznych wód powierzchniowych zrodziła się w wyniku rosnącej potrzeby kontroli jakości wody w zbiornikach naturalnych i sztucznych ze względu na postępującą urbanizację oraz industrializację. Zjawiska te są szczególnie zauważalne na obszarze Śląska, gdzie obszary mokre powinny być zachowane i chronione ze względu na ich znaczenie przyrodnicze. Z uwagi na dynamiczne przekształcenia zlewni rzeki Kłodnicy w wyniku uprzemysłowienia [1], jako obiekt badań wybrano staw "Cegielnia" w Gliwicach.

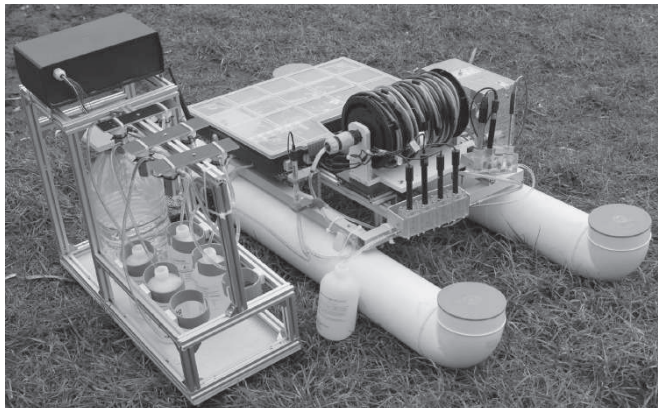
Mobilny system pomiarowy używany do pomiarów parametrów fizykochemicznych wód powierzchniowych powstał na Politechnice Śląskiej w 2013 roku w ramach projektu PBL (ang. *Problem Based Learning*). System ma budowę modułową, co zapewnia jego skalowalność oraz możliwość korzystania z wybranych modułów pomiarowych w zależności od potrzeb badawczych. Łącznie dostępnych jest osiem kanałów potencjometrycznych oraz cztery kanały pomiarowe przyrządu wielofunkcyjnego Elmetron CX-401. Obecnie istnieje możliwość wykonywania pomiarów przewodności, tlenu rozpuszczonego, temperatury oraz potencjałów elektrod z roztworem wewnętrznym: zespolonej pH-metrycznej EPX-3, chlorkowej ECI-01 (producent:

Hydromet Gliwice), amonowej typu 11-35 (wybrane współczynniki selektywności: dla K^+ : $1,3 \times 10^{-1}$, dla Na^+ : $3,2 \times 10^{-3}$) oraz azotanowej typu 07-35 (wybrane współczynniki selektywności: dla Cl^- : $5,0 \times 10^{-3}$, dla NO_2^- : $3,6 \times 10^{-2}$) producenta Monocrystaly, wraz z elektrodami odniesienia RL-100 (Hydromet). Czujniki umieszczone są w celkach pomiarowych, a próbka do pomiarów pompowana jest z wybranej głębokości za pomocą pompy zanurzeniowej. Wymienione jony mają znaczący udział w równowadze ładunkowej wód naturalnych, a pośredni pomiar ich aktywności uzupełniony o pomiary wielkości fizycznych stanowi bazę podstawowej wiedzy o jakości badanej wody [2]. Wieloczujnikowe macierze w pomiarach właściwości wody są często spotykanym standardem w pracach badawczych na świecie.

1.2. Kalibrator

Parametry opisujące model elektrody jonoselektywnej cechuje zmienność w czasie, zatem należy przeprowadzać procedury kalibracji umożliwiające wyznaczanie aktualnych wartości tych parametrów. Konieczne jest znalezienie kompromisu między częstotliwością wykonywania kalibracji a czasem jej trwania, liczbą roztworów wzorcowych, energią akumulatorów, warunkami pogodowymi i innymi czynnikami.

Do kalibracji elektrod służy oddzielne urządzenie zaprojektowane w sposób umożliwiający przeprowadzenie procedury w terenie: kalibrator (rys. 1). Konstrukcja urządzenia (wykorzystanie lekkich profili aluminiowych, kółek, uchwytów na pojemniki z roztworami wzorcowymi) zapewnia jego mobilność. Układ hydrauliczny składa się z pompy, sześciu zaworów, rurek wykonanych z polichlorku winylu oraz złączek. Na płycie kalibratora istnieje możliwość jednoczesnego zamocowania w uchwytach sześciu pojemników z roztworami wzorcowymi. Na górnej powierzchni stelażu umieszczono część elektroniczną kalibratora odpowiadającą za sterowanie w trybach ręcznym oraz automatycznym. Ochronę elementów elektronicznych zapewnia obudowa, na powierzchni której znajduje się osiem przełączników odpowiadających za zmianę trybu sterowania, włączenie lub wyłączenie pompy oraz otwarcie lub zamknięcie jednego z sześciu zaworów. W trybie ręcznym użytkownik samodzielnie decyduje o czasie



Rys. 1. Kalibrator (po lewej) podłączony do systemu pomiarowego podczas kalibracji elektrod

pompowania roztworu przez wybrany zawór. W trybie automatycznym praca kalibratora jest sterowana programowo.

2. AUTOMATYCZNA KALIBRACJA ELEKTROD JONOSELEKTYWNYCH

2.1. Parametry modeli elektrod jonoselektywnych

W najprostszym matematycznie, najstarszym przypadku wartość siły elektromotorycznej ogniwa potencjometrycznego opisana jest równaniem Nernsta [3]:

$$E = E^0 + S \cdot \log a_i \quad (1)$$

gdzie: E - SEM elektrody [mV], E^0 - potencjał odniesienia [mV], S - współczynnik Nernsta [mV/dek], a_i - aktywność jonu głównego [mol/dm³].

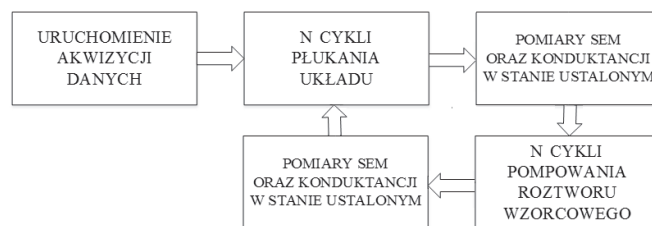
Równanie to, wykorzystywane w badaniach, uwzględnia wyłącznie aktywność jonu głównego, co jest znacznym uproszczeniem, gdyż elektrody nie są selektywne na jeden rodzaj jonów. W badaniach nie zaistniała potrzeba wprowadzenia bardziej skomplikowanych modeli, gdyż wykonywane pomiary są powyżej granicy oznaczalności i wpływ jonów zakłócających (których obecność w roztworze wpływa na wartość SEM elektrody) jest znikomy. Wpływ jonów zakłócających uwzględniony jest w modelu Nikolskiego-Eisenmana [4]. Dodatkowo istnieje możliwość wyznaczenia parametru nazywanego granicą wykrywalności. Oznacza on wartość graniczną aktywności jonu, poniżej której SEM ogniwa potencjometrycznego pozostaje bez zmian. Modele elektrod charakteryzują również wartości potencjału odniesienia, czułości elektrody oraz współczynnika selektywności [5]. W razie ryzyka wpływu jonu zakłócającego na pomiar, znajomość współczynnika selektywności jest niezbędna. W takiej sytuacji zwiększenie liczby roztworów wzorcowych pozwoli na wyznaczenie jego wartości.

2.2. Procedury automatycznej kalibracji

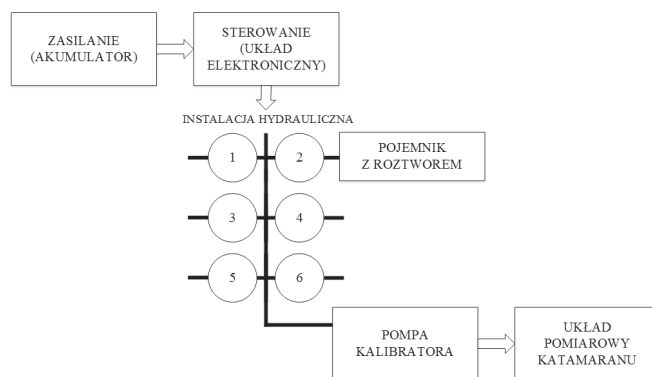
Podczas gdy czujniki do pomiarów fizycznych są powszechnie stosowane w pomiarach środowiskowych, analiza chemiczna składu wody wiąże się z pewnymi trudnościami związanymi z wpływem czynników zewnętrznych (między innymi temperatury), długiego czasu trwania badań oraz dynamiki czujników na wartość pomiaru [6]. Częstą praktyką jest pobieranie próbek w terenie, a następnie badanie ich w warunkach laboratoryjnych. Ze

względem na pomiary środowiskowe, celem opracowanych procedur jest możliwość szybkiej i dokładnej kalibracji elektrod w terenie przy możliwie najmniejszym zużyciu roztworów wzorcowych. Do testów procedury kalibracji wykorzystano mobilny system pomiarowy wraz z kalibratorem w automatycznym trybie sterowania. Udział człowieka polega na przygotowaniu listy poleceń interpretowanych i wykonywanych przez system. Oprogramowanie do wykonywania procedury zostało napisane w ramach projektu PBL w roku akademickim 2015/16 [7].

Podczas opracowywania procedury automatycznej kalibracji, za istotne czynniki mające wpływ na przebieg i wyniki kalibracji uznano: temperaturę, budowę kalibratora, jego pozycję względem systemu pomiarowego, szybkość pompowania cieczy, szczelność połączeń w układzie hydraulicznym, dynamikę elektrod, czas ich eksploatacji, a także dokładność wykonania wzorców. Procedura kalibracji (rys. 2) rozpoczyna się uruchomieniem cyklicznej akwizycji danych z modułów pomiarowych, po czym następuje płukanie układu hydraulicznego wodą dejonizowaną. Ze względu na sposób połączenia elementów układu, pompowanie wody dejonizowanej odbywa się przez zawór położony najdalej od pompy. Ciecz przepływająca przez zawór 1 płucze fragmenty instalacji połączone z pozostałymi zaworami (rys. 3). W trakcie płukania układu konieczny jest pomiar konduktancji, aby określić, w jakim stopniu pozostałości poprzedniego roztworu zostały usunięte.



Rys. 2. Uproszczony schemat blokowy procedury kalibracji



Rys. 3. Uproszczony schemat budowy kalibratora

Płukanie układu składa się z trzech cykli, odpowiednio po 15 oraz dwa razy po 5 sekund. Roztwory pompuje się kolejno od najmniej do najbardziej stężonego, co pozwala zrezygnować z płukania układu wodą dejonizowaną pomiędzy kolejnymi cyklami. W scenariuszu 1 kolejne roztwory pompowane są w cyklach takich samych jak podczas płukania. Po ostatnim cyklu pompowania roztworu następuje przerwa aż do osiągnięcia przez sygnały stanu ustalonego. Według scenariusza 2 następuje jeden

trzydziestosekundowy cykl pompowania roztworu bez przerwy.

W ramach testów procedury kalibracji sporządzono roztwory chlorku potasu, azotanu (V) amonu oraz chlorku amonu o stężeniach 0,001 mol/l, 0,01 mol/l oraz 0,1 mol/l. Wykorzystano odczynniki chemiczne firmy POCH S.A. będącej częścią Avantor Performance Materials Poland S.A. Roztwory sporządzono za pomocą wagi laboratoryjnej Acculab VI-3mg o dokładności 0,001 mg [8] oraz szkła klasy A. Dobór zakresu wartości pX roztworów jest zależny od spodziewanego stężenia jonów w zbiorniku wodnym i powinien je obejmować. Do kalibracji w terenie wystarczające jest wykorzystanie dwóch roztworów o różnej wartości pX. Przed dopuszczeniem takiego uproszczenia należy mieć pewność, że zapewniono odpowiednie cykle płukania układu i pompowania roztworów, a pomiary wykonywane są w stanie ustalonym (za stan ustalony potencjału elektrody w badaniach przyjęto dryft $\pm 0,5$ mV).

Korzystając ze sporządzonych roztworów, wyznaczono dla elektrody chlorkowej parametry modelu Nernsta i porównano ich wartości dla scenariusza 1 oraz 2 (tablica 1), gdzie: E_0 – potencjał odniesienia, S – czułość, a_0 – granica wykrywalności. Sposób przeprowadzenia kalibracji automatycznej wpływa na wartości parametrów elektrody, choć w przypadku potencjału odniesienia i czułości zmiany są niewielkie. Największą zmianę zauważa się dla granicy wykrywalności. W scenariuszu 1 dla elektrody amonowej granica wykrywalności wyniosła 5,8, a czułość 53,95 mV/dek. Dla elektrody azotanowej czułość wyniosła -63,88 mV/dek, a granica wykrywalności 5,9.

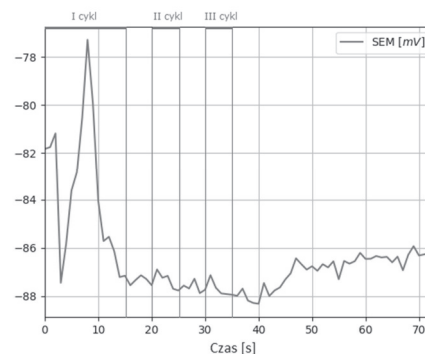
Tablica 1. Zestawienie parametrów elektrody chlorkowej

Scenariusz 1			Scenariusz 2		
E_0 [mV]	S [mV/dek]	a_0 [-]	E_0 [mV]	S [mV/dek]	a_0 [-]
8,9	-59,78	3,3	8,88	-60,17	3,7

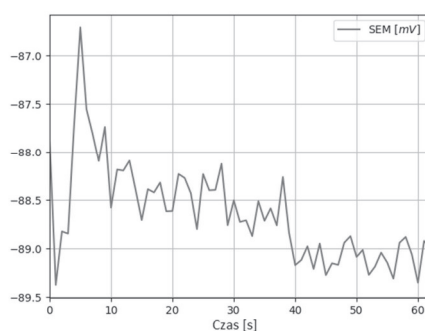
Scenariusze 1 i 2 porównano pod kątem czasu trwania oraz ilości zużywanego wzorca ze względu na zastosowanie kalibratora oraz systemu pomiarowego do kalibracji i badań w terenie. Wynik kalibracji przeprowadzonej w terenie powinien być zbliżony do pomiarów realizowanych w zbiorniku wodnym. W celu przeprowadzenia eksperymentu sporządzono roztwór zawierający jony amonowe, azotanowe(V), chlorkowe, potasowe i sodowe. Stężenie jonów chlorkowych w mieszaninie wynosi w przybliżeniu 0,0002 mol/l. Dla pozostałych jonów jest ono równe w przybliżeniu 0,0001 mol/l. Odpowiada to warunkom, jakie występują w wodach naturalnych I bądź II klasy czystości [9,10]. Roztwór został uprzednio pozostawiony na dobę w zamkniętym pomieszczeniu o stałej temperaturze. Konieczna była walidacja uzyskanych pomiarów. W tym celu wartości sygnałów z czujników porównano z pomiarami uzyskanymi podczas realizacji scenariusza 3 (testowego), to jest podczas 90-sekundowego pompowania tej samej cieczy przez pompę zanurzeniową systemu pomiarowego.

Na rysunkach 4 oraz 5 przedstawiono przebiegi potencjału elektrody pH podczas trwania scenariuszy 1 i 2 (czas próbkowania sygnału: 1 s). Na rysunku 4 zaznaczono pionowymi liniami momenty zakończenia kolejnych cykli pompowania roztworu. I cykl pompowania roztworu w scenariuszu 1 charakteryzują wahania SEM rzędu 10 mV. SEM elektrody wzrasta po około

10 sekundach od zakończenia III cyklu. Ma to związek ze zmianą warunków pomiaru - ciecz traci część objętości, cofając się nieznacznie w instalacji, a także ogrzewa się. Przepływ cieczy przez układ wpływa na przesunięcie (obniżenie) potencjału. W scenariuszu 2 obserwuje się początkowe wahania sygnału rzędu 3-4 mV oraz stopniowe dochodzenie do stanu ustalonego w trakcie trwania przepływu.



Rys. 4. Przebieg SEM elektrody pH - scenariusz 1



Rys. 5. Przebieg SEM elektrody pH - scenariusz 2

W ramach analizy wyznaczono średnie i odchylenia standardowe pomiarów w stanie ustalonym na podstawie 25 próbek. Wyniki zawarto w tablicy 2.

Tablica 2. Zestawienie wyników pomiarów

Pomiary SEM						
Scenariusz	1 T = 19,57 °C		2 T = 19,31 °C		3 T = 19,4 °C	
	średnia [mV]	odch. stand. [mV]	średnia [mV]	odch. stand. [mV]	średnia [mV]	odch. stand. [mV]
pH	87,42	0,48	-88,98	0,25	-88,81	0,22
Azotanowa	242,3	0,49	247,4	0,2	248,22	0,19
Amonowa	139,7	0,46	-136,9	0,42	139,66	0,47
Pomiary konduktancji						
Scenariusz	średnia [μ S/cm]		odch. st. [μ S/cm]		T [°C]	
1	889,1		0,82		19,57	
2	887,5		0,56		19,31	
3	890,84		2,31		19,4	

Różnice pomiędzy średnią wartością potencjału elektrody pH nie przekraczają 2 mV, co odpowiada 0,05 pH, zatem oba scenariusze dają zadowalającą dokładność pomiaru. Różnica średniej wartości konduktancji między scenariuszami rzędu 3 μ S/cm prawdopodobnie

wynika ze zmiany temperatury pompowanej cieczy o około 0,3 stopnia podczas trwania eksperymentu. Pompa kalibratora pobiera ok. 6,7 ml płynu w czasie 1 sekundy, zatem scenariusz 1 pozwala na około 17% mniejsze zużycie wzorca (ok. 165 ml w ciągu 25 sekund), niż scenariusz 2 (ok. 200 ml w ciągu 30 sekund). Ze względu na mniejsze zużycie roztworów, preferowany jest wybór procedury 1. Związane z tym zmniejszenie dokładności kalibracji jest akceptowalne.

3. PODSUMOWANIE

Uzyskane wyniki potwierdzają zdolność automatycznego systemu kalibracji do wykonywania procedury w warunkach środowiskowych. Elektroda z roztworem wewnętrznym musi być utrzymywana we właściwych warunkach ze względu na czułość na zmiany temperatury, ciśnienia i przepływu próbki, zatem możliwym kierunkiem rozwoju jest umieszczenie w systemie elektrod z kontaktem stałym w celu miniaturyzacji czujników, zwiększenia stabilności mierzonej SEM, a także obniżenia granicy wykrywalności [11]. Istnieje możliwość implementacji automatycznej obsługi błędów, aby wykrywana była znacząca różnica między potencjałem mierzonym a spodziewanym dla danego wzorca. Warto wprowadzić także automatyczną analizę mierzonego sygnału polegającą na automatycznym stwierdzeniu stanu ustalonego sygnału z czujnika przy odchyleniu standardowym zawierającym się w granicach dopuszczalnych.

Choć współcześnie znane są rozwiązania komercyjne w postaci wieloczujnikowych analizatorów [12] oraz niewielkie układy do mapowania zbiorników wodnych [13], urządzenie opisywane w artykule również stanowi nowoczesne i odmienne podejście do kalibracji przyrządów pomiarowych. Wykorzystanie nowych technologii do usprawnienia tego procesu pozwala odejść od praktyki manualnej kalibracji realizowanej przez badacza, a tym samym usprawnić przebieg badań i analizę danych. Automatyczną kalibrację elektrod cechuje większa powtarzalność niż ręczne podawanie wzorców, ponadto mniejsza ona obciążenie operatora systemu, wpływając na redukcję liczby błędów ludzkich.

4. BIBLIOGRAFIA

1. Działoszyńska-Wawrzekiewicz M.: Koncepcja przyrodniczo-społecznego wykorzystania zalewisk na przykładzie zlewni rzeki Kłodnicy, Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych, Katowice 2007, s. 2-3.

- Mueller A., Hemond H.: Statistical generation of training sets for measuring NO_3^- , NH_4^+ and major ions in natural waters using an ion selective electrode array, *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 2016, 18, s. 592.
- Nernst W.H., *Z. Phys. Chem.* 4 (1889), s. 129–181, URL: <http://knowledge.electrochem.org/estir/hist/hist-13-Nernst-1.pdf>.
- Umezawa Y., Bühlmann P., Umezawa K., Tohda K., Amemiya S., *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000), s. 1851-2082.
- Kozyra A.: Procedury pomiaru parametrów elektrod jonoselektywnych, *PAK* vol. 54, nr 5/2008, s. 310-311.
- Manjarrés C., Garizado D., Obregon M., Socarras N., Calle M., Jimenez-Jorquera C.: Chemical sensor network for pH monitoring, *Journal of Applied Research and Technology*, ISSN 1665-6423, UNAM, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, s. 2-3.
- Kozyra A., Skrzypczyk K., Stebel K., Stangrecki Ł., Robak Ł., Skapczyk L., Przybyła M., Opuchlik M.: Autonomiczny mobilny system pomiarowy do pomiarów fizykochemicznych wód powierzchniowych – rozbudowa i testy systemu, *Automatyzacja procesów dyskretnych. Teoria i zastosowania*, 2016, ISBN: 978-8-3626-5279-2, s. 155-162.
- Acculab Instruction Manual, URL: <http://photos.labwrench.com/equipmentManuals/355-5466.pdf>
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 19 lipca 2016 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych, *Dz. U. poz. 1178*.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego jednolitych części wód powierzchniowych, *Dz. U. nr 258, poz. 1549*.
- Hu J., Stein A., Bühlmann P.: Rational design of all-solid-state ion-selective electrodes and reference electrodes, *Trends in Analytical Chemistry* 76 (2016), s. 102-103.
- Nutrient Analyzer CleanGrow, URL: <http://www.cleangrow.com/product/nutrient-analyzer/>
- Athavale R., Kokorite I., Dinkel C., Bakker E., Wehrli B., Crespo G.A., Brand A., In Situ Ammonium Profiling Using Solid-Contact Ion-Selective Electrodes in Eutrophic Lakes, *Anal. Chem.*, 2015, 87 (24), s. 11990–11997.

AUTOMATIC CALIBRATION PROCEDURES IN MOBILE SYSTEM FOR PHYSICO-CHEMICAL MEASUREMENTS OF SURFACE WATER

In this paper procedures for automatic calibration of electrodes are described. Ion-selective module is part of autonomous mobile measurement system designed for environmental measurements. It consists of sensors such as: chloride, ammonium, nitrate and hydrogen ion-selective electrodes. The mobile measurement system supports modern environmental protection and biology as a tool for water quality monitoring. Automatic procedure of determination of the parameters of ion-selective electrodes prepared in the field should assure the validity of environmental measurements. The following aspects should be considered: number and time of cycles of rinsing the hydraulic system with water, number and time of cycles of pumping standards, stability of measurements of electromotive force. It is also important to choose a proper model of electrode which determines the methods of calculating the parameters. In the future, usage of all-solid-state ion-selective electrodes, automatic error handling and hydraulic system improvements may be considered.

Keywords: ion-selective electrode, calibration, measurement system, environmental measurements.