Andrzej KOZYRA Instytut Automatyki, Zakład Systemów Pomiarowych Politechnika Śląska

ANALIZA NIEPEWNOŚCI POMIARÓW WIELOSKŁADNIKOWYCH WYKORZYSTUJĄCYCH CZUJNIKI JONOSELEKTYWNE

Streszczenie. W pracy przedstawiono sposób analizy niepewności pomiaru wieloskładnikowego wykonywanego za pomocą elektrod jonoselektywnych. Analiza niepewności musiała uwzględnić wiele czynników, takich jak: dokładność układu pomiaru napięcia, własności elektrod pomiarowych i odniesienia, wyboru procedury kalibracji, dokładności stabilizacji temperatury oraz wpływ jonów zakłócających. Analizę komplikowała nieliniowa, logarytmiczna zależność potencjału elektrod od aktywności jonów.

ANALYSIS OF UNCERTAINLY OF MULTICOMPONENT IONSELECTIVE MEASUREMENT

Summary. In the multicomponent measurement activities of several ions in a solution is determined by using several ion-selective electrodes. The multicomponent measurement process is complicated. In the analysis of uncertainty many factors should be taken into consideration e.g.: accuracy of potentials measurements, properties of ions and reference electrodes, calibration procedures and accuracy of temperature stabilization. The nonlinear dependence of the electrode potential vs. activities of ions inserts additional problems necessary to solve.

1. WPROWADZENIE

Analiza składu chemicznego substancji, w tym roztworów wodnych, jest ważnym działem miernictwa wielkości nieelektrycznych. Roztwory wodne występują powszechnie w przyrodzie i ich skład ma istotne znaczenie dla roślin, zwierząt i człowieka. Wraz ze wzrostem dbałości o ochronę środowiska i rozwojem technik analitycznych w medycynie, analizy chemiczne stają się pomiarami wykonywanymi powszechnie. Pomiary z wykorzystaniem elektrod jonoselektywnych mają w upowszechnieniu technik analitycznych znaczący udział ze względu na duży zakres pomiarowy, łatwość miniaturyzacji czujnika i automatyzacji procesu pomiaru.

Obecnie produkowane są elektrody jonoselektywne, umożliwiające oznaczenie przeszło sześćdziesięciu kationów i anionów [2]. Największą liczbę zastosowań elektrody jonoselektywne znalazły w medycynie. Rocznie wykonywane są miliardy pomiarów jonoselektywnych w szpitalach i laboratoriach na całym świecie. Wielki sukces technik pomiarowych wykorzystujący elektrody jonoselektywne w medycynie wynika przede

wszystkim z tego, że udało się znacznie obniżyć koszt pojedynczego pomiaru, tak że stał się on niższy niż w przypadku tradycyjnego laboratorium analitycznego [1]. Możliwość wykonywania nawet setek analiz w ciągu godziny rekompensuje wysoki koszt aparatury. W innych dziedzinach wymagania dotyczące aparatury pomiarowej są bardzo zróżnicowane. Przyrządy specjalistyczne, przeznaczone do wąskiego zakresu zastosowań, są drogie [1,8]. Preferowane są metody umożliwiające wykonywanie pomiarów tanich, to znaczy niewymagających skomplikowanej aparatury pomiarowej i odczynników niezbędnych do wykonania pomiaru.

Rozwój technologii budowy elektrod jonoselektywnych ułatwia wykonywanie pomiarów aktywności wielu jonów badanego roztworu jednocześnie (pomiary wieloskładnikowe). Opisane w pracy badania były częścią prac związanych z budowanym jonometrem umożliwiającym jednoczesne oznaczania aktywności wielu jonów w roztworze [4]. Najważniejszym założeniem przyjętym przy budowie przyrządu były niskie koszty aparatury i pomiarów. Takie założenie powoduje, że dokładność pomiaru jest ograniczona. W takim przypadku niezwykle ważna staje się analiza dokładności pomiaru, udowodnienie, że pomimo uproszczeń zachowano wymaganą dokładność pomiarów. Celem niniejszej pracy była analiza dokładności pomiaru wieloskładnikowego wykonywanego za pomocą budowanego jonometru.

2. POMIAR WIELOSKŁADNIKOWY I KALIBRACJA WIELOPARAMETROWA

Elektroda jonoselektywna to czujnik elektrochemiczny, którego SEM zależy od aktywności jonów w roztworze. Elektroda jest tzw. półogniwem elektrochemicznym. Aby dokonać pomiaru aktywności jonów, należy połączyć elektrodę pomiarową z drugim półogniwem, jakim jest elektroda odniesienia. Elektrody: jonoselektywna i odniesienia, tworzą ogniwo (rys. 1a). Na rys. 1b przedstawiony jest schemat zastępczy obwodu pomiarowego [5].

Podczas pomiaru mierzone przez jonometr napięcie jest sumą zaznaczonych na rys. 1b sił elektromotorycznych. Ze względu na różne budowy elektrod jonoselektywnych przedstawiono przykładowy rozkład sił elektromotorycznych, powstających w poszczególnych elementach układu pomiarowego oraz najważniejsze rezystancje i pojemności. W pomiarach dąży się do zachowania takich warunków, jak stała temperatura, stała siła jonowa roztworu, by wraz ze zmianą aktywności oznaczanego jonu zmianie ulega tylko SEM zewnętrznej membrany jonoselektywnej (E_z).

Jako model elektrody jonoselektywnej stosowany w badaniach wybrano model Nikolskiego-Eisenmana uzupełniony o parametr, jakim jest granica wykrywalności jonu:

$$E_{i} = E^{0} + S \cdot \log \left(a_{i} + \sum_{j} K_{ij}^{pol} a_{j}^{z_{i}/z_{j}} + L^{d} \right),$$
(1)

gdzie:

S - współczynnik Nernsta $S = ln(10) \cdot \frac{RT}{z_i F}$ mV;

 E^0 - napięcie odniesienia elektrody;

 K^{pol} *i.j* - współczynniki selektywności elektrody selektywnej na jon *i* i na jon *j*;

 L^d -granica wykrywalności;

a_i, a_j - aktywność jonu głównego i i zakłócającego j

(w skali logarytmicznej p_i=-lg a_i);

 z_i, z_j - ładunek jonu głównego *i* i zakłócającego *j*.





Fig. 1. Measurement of EMF of ion selective electrode

a) Układ pomiarowy; b) schemat zastępczy. E_{rw} – SEM wewnętrznej elektrody w elektrodzie pomiarowej; E_w – SEM wewnętrznej powierzchni membrany; E_a – napięcie asymetrii; E_x – SEM zewnętrznej powierzchni membrany; E_d – napięcie dyfuzyjne; E_{rz} – SEM wewnętrznej elektrody w elektrodzie odniesienia; R_v – rezystancja woltomierza; R_z – rezystancja źródła SEM elektrody; R_r – rezystancja roztworu; C_p – pojemność przewodów i układów wejściowych woltomierza; C_H – pojemność związana z ładunkiem elektrycznym gromadzącym się na granicy faz

Parametry modelu elektrod jonoselektywnych w większości przypadków mogą być wyznaczone teoretycznie (np. czułość elektrody w modelu Nernsta). Rzeczywiste wartości parametrów różnią się od obliczonych teoretycznie. Producenci elektrod [3,6,7] i membran jonoselektywnych [9] podają nominalne parametry elektrod. Na część parametrów, w układzie pomiarowym, mają wpływ zjawiska nieuwzględnione w teoretycznych rozważaniach. Parametry elektrod zmieniają się też w czasie. Dla zapewnienia odpowiedniej dokładności pomiarów konieczne jest eksperymentalne wyznaczanie parametrów elektrody jonoselektywnej w danym układzie pomiarowym.

2.1. Pomiar wieloskładnikowy





W pomiarze wieloskładnikowym, dla każdej wyznaczonej w pomiarze wielkości wyjściowej y_i , musi zostać przyjęta funkcja (model pomiaru) $m_i(\mathbf{X}, \mathbf{P})$ uwzględniająca wpływ sygnałów mierzonych (wektor X sygnałów z *n* czujników x_i - rys. 2a). W funkcjach $m_i(\mathbf{X}, \mathbf{P})$

występują parametry modeli (wektor P). W czasie pomiaru na podstawie sygnałów czujników X, przy znanych parametrach P wszystkich funkcji $m_i(\mathbf{X}, \mathbf{P})$ wyznaczane są wielkości wyjściowe (wektor Y):

 $Y = M(X, \mathbf{P}) \quad , \tag{2}$

gdzie:

M - wektor zawierający funkcje (modele) wielkości wyjściowych.

Wzór (2) jest macierzowym zapisem układu równań. Zatem pomiar wieloskładnikowy sprowadza się do rozwiązania układu równań. Zaletą tak wykonywanych pomiarów jest możliwość wyznaczania w jednym eksperymencie wielu parametrów badanej próbki. Wadą jest komplikacja modelu pomiaru, występująca szczególnie wtedy, gdy poszczególne wielkości wyznaczane są powiązane z wieloma sygnałami z czujników i do tego zależności te są nieliniowe. Taki przypadek zachodzi dla pomiaru wieloskładnikowego za pomocą elektrod jonoselektywnych. Problemem jest też liczba parametrów występujących w modelach matematycznych elektrod, parametrów, których wartości muszą być znane przed wykonaniem procedury pomiarowej. Procedura kalibracji jest znacznie bardziej skomplikowana niż sam proces pomiaru wieloskładnikowego.

2.2. Kalibracja

Kalibracja polega na wykonaniu serii pomiarów dla roztworów wzorcowych, dla których znane są wartości wielkości wyznaczanych z pomiaru Y_{wz} (rys. 2b). W takim przypadku należy znaleźć wartości parametrów P, dla których otrzymane w wyniku zastosowania procedury pomiarowej wielkości wyjściowe Y są najbliższe (wg przyjętego wskaźnika jakości R) wartościom wzorców Y_{wz} :

$$\mathbf{P} = \min R(\mathbf{Y} = M(X_{wz}, \mathbf{P}), \mathbf{Y}_{wz}) . \tag{3}$$

Liczba wyznaczanych parametrów powoduje, że konieczne jest wykonanie pomiarów dla wielu wzorców i znalezienie optymalnego rozwiązania (P) dla układu składającego się z wielu równań. Do oceny dokładności pomiaru konieczna jest także znajomość dokładności wyznaczenia poszczególnych parametrów. Do badań postanowiono użyć najprostszego przypadku pomiaru wieloskładnikowego, który jednak ilustruje większość problemów. Wybrano dwie elektrody czułe na jon o ładunku 1 (elektrody selektywne na jony Na^+ i K^+) i jedną o ładunku 2 (elektroda selektywna na jon Ca^{2+}). Dla trzech wymienionych elektrod układ równań może być zapisany w postaci:

$$\begin{cases} -E_{1} + E_{1}^{0} + S_{1} \log(a_{1} + \sum_{j \neq 1} K_{ij}^{pot} \cdot a_{j}^{z_{i}/z_{j}} + L_{1}^{d}) = 0, \\ -E_{2} + E_{2}^{0} + S_{2} \log(a_{2} + \sum_{j \neq 2} K_{ij}^{pot} \cdot a_{j}^{z_{i}/z_{j}} + L_{2}^{d}) = 0, \\ \vdots \\ -E_{n} + E_{n}^{0} + S_{n} \log(a_{n} + \sum_{j \neq n} K_{ij}^{pot} \cdot a_{j}^{z_{i}/z_{j}} + L_{n}^{d}) = 0. \end{cases}$$
(4)

Każde równanie jest nieliniowe, występuje w nim logarytmiczna zależność mierzonego napięcia od aktywności jonów, poszczególne aktywności jonów występują w różnych potęgach. Dla *n* elektrod jonoselektywnych otrzymuje się układ *n* równań *z n* niewiadomymi. Do wyznaczenia aktywności jonów w roztworze powinien wystarczyć jeden pomiar SEM wszystkich elektrod. Model pomiaru posiada $n^2 + 2n$ parametrów. Do wyznaczenia wszystkich potrzeba co najmniej n + 2 eksperymentów, przy założeniu że w każdym eksperymencie mierzonych jest *n* sił elektromotorycznych dla *n* elektrod.

3 ANALIZA NIEPEWNOŚCI POMIARU

Analiza niepewności pomiaru wieloskładnikowego musiała uwzględnić cały proces pomiaru, także procedurę kalibracji. W procedurze kalibracji uwzględniono niepewność wnoszoną przez układ pomiaru SEM elektrod w roztworach wzorcowych oraz niepewność spowodowana przez wyznaczenie charakterystyk elektrod za pomoca przyjętej procedury kalibracji. W procedurze pomiaru uwzględniono niepewność pomiaru SEM elektrod oraz niepewność wyznaczenia aktywności jonów na podstawie danych z procedury kalibracji.

Dla uporządkowania analizy poszczególne składowe niepewności zaliczono do błędu podstawowego lub błędów dodatkowych. Przyjęto, że błąd podstawowy to niepewność pomiaru aktywności jonu głównego danej elektrody w roztworze zawierającym tylko ten jon, w temperaturze 25°C, na podstawie parametrów elektrod wyznaczonych w referencyjnej (dokładnej) procedurze kalibracji, wykonywanej krótko przed pomiarem.

Uwzględniono wpływ błędów dodatkowych, takich jak: wpływ uproszczenia procedury kalibracji, wpływ obniżenia częstości wykonywania kalibracjami, wpływ jonów zakłócających oraz wpływ dokładności stabilizacji temperatury badanego roztworu.

Poszczególne niepewności wyznaczano eksperymentalnie, na podstawie danych producentów poszczególnych elementów toru pomiarowego lub na podstawie informacji zaczerpniętych z literatury. Ze względu na to, że w modelu pomiaru występują zależności silnie nieliniowe, postanowiono nie obliczać modeli błędów, a jedynie poszczególne niepewności wyrażać w postaci niepewności standardowych dla aktywności jonów zmieniajacych sie co dekade.

4. BŁAD PODSTAWOWY

Pomiar SEM elektrody występuje zarówno w procesie pomiaru, jak i kalibracji. Niepewność pomiaru SEM elektrody jest zależna od dokładności układu pomiaru napięcia oraz niepewności wnoszonych przez pozostałe elementy toru pomiarowego, w których moga powstać napiecia mierzone wraz z SEM elektrod (rys. 1).



Rys. 3. Schemat blokowy układ pomiaru SEM Fig. 3. Block diagram of potential measurement circuit

4.1. Niepewność standardowa typu B

Zbudowany układ pomiaru SEM elektrod (rys. 3) składa się ze wzmacniaczy pomiarowych INA121, multipleksera analogowego MPC506, wzmacniacza OPA604 oraz przetwornika A/C ADS7805. Zastosowane napięcie referencyjne REF102 umożliwia wykonywanie automatycznej kalibracji wzmocnienia toru pomiarowego.

Niepewność pomiaru wyznaczono na podstawie danych katalogowych poszczególnych elementów układu. Podane w katalogu błędy graniczne przeliczono na niepewności standardowe. Dla przykładu w tabeli 1 zamieszczono parametry i obliczone niepewności dla wzmacniacza INA121. Następnie obliczono niepewność złożoną na podstawie wyznaczonego rozszerzonego modelu pomiaru:

$$u_{EB} = \sqrt{u_{kond}^2 + 0.1^2 \cdot \left(u_{ref}^2 + u_{mux}^2 + u_{wzm}^2 + u_{AC}^2\right)},$$
(5)

gdzie:

 u_{EB} - niepewność standardowa typu B pomiaru napięcia;

 u_{kond} , u_{ref} , u_{mux} , u_{wzm} , u_{AC} - niepewności standardowe wnoszone odpowiednio przez: wzmacniacz INA121, napięcie referencyjne, multiplekser analogowy, wzmacniacz OPA604, przetwornik A/C.

Tabela 1

Parametr	Wartość maksymalna blędu podana przez producenta	Niepewność standardowa				
		μV				
Napięcie niezrównoważenia	dla wzmocnienia G=10 wynosi 220 µV	127,02				
Zmiana napięcia	dla wzmocnienia G=10 wynosi 22 $\mu V/^{\circ}C$,	127,02				
niezrównoważenia pod wpływem	przy założeniu, że temperatura					
temperatury	pracy zmienia się w zakresie 5°C					
Zmiana napięcia	iana napięcia dla wzmocnienia $G=105,2 \mu V/V$,					
niezrównoważenia pod wpływem	przy założeniu, że napięcie					
zmian napięcia zasilania	zasilania zmienia się w zakresie 0,1 V					
Błąd wzmocnienia	enia 0,03% zakresu					
Wpływ temperatury na błąd	w temperatury na błąd 25 ppm/°C, przy założeniu że temperatura pracy					
wzmocnienia	zmienia się w zakresie 5°C					
Nieliniowość	0,0015% zakresu	15				
Ukond		288				

Składowe niepewności standardowej napięcia dla wzmacniacza INA121

Pomiar SEM elektrody jest średnią z pomiarów wykonywanych przez 5 s. W analizie nie uwzględniono wpływu zakłóceń zmiennych, szumów, gdyż te są praktycznie wyeliminowane przez pomiar w tak długim czasie. Elektrody jonoselektywne są źródłami napięcia o bardzo wysokiej rezystancji, rzędu 100 MΩ. Sprawdzono, że rezystancja wejściowa i prądy polaryzacji wzmacniaczy INA121 nie wprowadzają istotnych błędów.

Niepewność pomiaru SEM wnoszoną przez elektrodę odniesienia, napięcie dyfuzyjne klucza elektrolitycznego oraz niestałość potencjałów elektrody pomiarowej oszacowano na podstawie danych z literatury [2]. Niepewność złożoną typu B pomiaru SEM elektrod oszacowano na 1,8 mV.

4.2. Niepewność standardowa typu A pomiaru SEM

Wykonano eksperyment mający na celu ocenę niepewności typu A pomiaru aktywności jonów w tych samych warunkach. Pomiary wykonywano za pomocą dziewięciu elektrod jonoselektywnych PCW (po trzy elektrody selektywne na jony Na^+ , K^+ , Ca^{2+}). Wszystkie elektrody były nowe, z tej samej partii produkcyjnej.

Wykonano pomiary w roztworach wzorcowych zawierających sole NaCl, KCl, $CaCl_2$ o stężeniach zmieniających się od 1 mol/l do 10⁻⁷ mol/l co dekadę oraz w wodzie dejonizowanej. Pomiary powtórzono pięć razy. Tak obszerna seria pomiarów miała na celu ocenę powtarzalności pomiaru SEM dla roztworów wzorcowych o różnej aktywności jonów głównych i zakłócających dla elektrod.

Analizę dokładności pomiarów postanowiono przeprowadzić w trzech przedziałach w zależności od wpływu zakłóceń:

$$\log K_{i}^{zak} = \log \frac{a_{i}}{\sum_{i \neq j} K_{i,j}^{pol} \cdot a_{j}^{z_{i}/z_{j}} + L_{i}^{d}}.$$
 (6)

Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów wyznaczono odchylenia standardowe w zależności od wartości log K_i^{zak} (rys. 1) oraz obliczono wartości niepewności:

$$u_{E_{i}A} = \frac{u_{E_{i}A} = u_{AI}}{\frac{\left(1 + \log K_{i}^{zak}\right) \cdot u_{AI} + \left(1 - \log K_{i}^{zak}\right) \cdot u_{AIII}}{2}, \text{ dla } \log K_{i}^{zak} \ge 1, \text{ (7)}$$

$$u_{E_{i}A} = u_{AIII}, \text{ dla } \log K_{i}^{zak} < -1.$$



Rys. 4. Przebieg u_{EA} dla elektrod jonoselektywnych na jony K^+ Fig. 4. Changes of u_{EA} for K^+ electrodes -, —, — odchylenia standardowe SEM trzech elektrod jonoselektywnych na jony K^+ ;

---- przyjęta zlinearyzowana odcinkowo funkcja niepewności typu A pomiaru SEM

Obliczone na podstawie eksperymentów wartości niepewności typu A pomiaru SEM dla elektrod podano w tabeli 2.

Tabela 2

Przyjęte niepewności standardowe typu A dla pomiarów SEM elektrod

		Na	K	Ca
u _{AI}	mV	1,2	2,6	1,2
<i>u_{AIII}</i>	mV	10	9	9

Uzależnienie niepewności pomiaru SEM elektrody od wpływu zakłóceń komplikuje analize dokładności pomiaru. Jednak ze wzgledu na to, że niepewność pomiaru SEM zmienia się aż dziesięciokrotnie, przyjęcie stałej wartości u_{EA} dla całego zakresu pomiarowego prowadziłoby do znacznego przeszacowania lub niedoszacowania niepewności pomiaru w jednym z analizowanych zakresów wpływu zakłóceń.

4.3. Procedura kalibracii

Na podstawie zaleceń podanych w normie PN-90/T-06516 "Elektrody jonoselektywne. Ogólne wymagania i badania" oraz zaleceń dotyczących badań własności elektrod jonoselektywnych [2] opracowano "referencyjna" procedurę kalibracji. Procedurę, dla której uznano [4], że charakterystyki elektrod wyznaczane są z dużą dokładnością. Wybrana procedura wymagała wykonania znacznej liczby wzorców (6n) i pomiarów. Celem ekspervmentu było określenie zakresu zmienności parametrów elektrod jonoselektywnych w krótkim czasie, w badaniach wykonywanych w tych samych warunkach. Pięciokrotnie wyznaczano charakterystyki elektrod dla trzech zestawów elektrod selektywnych na jony Na^+ , K^+ , Ca^{2+} z nowymi membranami z tych samych partii. Wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

thepethnood in January Division of January Div								
<i>p</i> _i	0	1	2	3	4	5	6	7
Elektroda				и	_{pi} mV			
Na	1,68	1,28	1,03	1,03	2,94	11,56	20,35	29,16
K	3,21	2,88	2,69	2,69	2,88	5,45	13,70	22,40
Са	1,19	1,15	1,13	1,13	1,15	3,71	12,38	21,16

Niepewność wyznaczania charakterystyki elektrody za pomoca procedury referencyjnej

Poszczególne składowe błedu podstawowego zostały złożone (obliczono pierwiastki sum kwadratów) i w ten sposób obliczono niepewność standardowa w warunkach odniesienia (dane zamieszczono w tabeli 4).

Tabela 4

		Niepewr	iosci stan	dardowe v	v warunka	ach odnies	ienia	
<i>p</i> _i	0	1	2	3	4	5	6	7
Elektroda		$u_{pi} \mathrm{mV}$						
Na	2,4	2,2	2,0	2,0	3,4	11,7	20,4	29,2
K	3,7	3,4	3,2	3,2	3,4	5,7	13,8	22,5
Ca	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	4,1	12,5	21,2

5. BŁĘDY DODATKOWE

5.1. Wpływ uproszczenia procedury kalibracji

Referencyjna procedura kalibracji pozwalała na wyznaczenie własności elektrod z dużą dokładnościa, ale ze względu na dużą liczbę wzorców niezbędnych do jej wykonania trudno byłoby ją stosować w praktyce. Przebadano kilka procedur uproszczonych, do wykonania których wystarczała znacznie mniejsza liczba wzorców i pomiarów. Procedura UP pozwalała na wyznaczenie wszystkich parametrów modelu (1), elektrod procedury UNP i UE0 tylko najważniejszych parametrów. W analizie nie porównywano dokładności wyznaczania poszczególnych parametrów, a jedynie sposób, w jaki wyznaczane parametry wpływają na dokładność charakterystyk elektrod. Dla kolejnych aktywności jonów, zmieniających się o rząd wielkości, obliczano SEM elektrod, wykorzystując parametry elektrod wyznaczone metodami uproszczonymi. Na tej podstawie oceniono wartość niepewności standardowej wnoszonej przez uproszczenie procedury kalibracji (rys. 5).



Fig. 5. Changes of calibration curve if parameters were determined by using simplified procedures: a) UP (UNP); b) UE0

5.2. Wpływ częstości wykonywania kalibracji

Sposobem, w który można znacznie zmniejszyć pracochłonność kalibracji, jest wykonywanie procedur kalibracji nie przed każdą serią pomiarów, ale z mniejszą częstotliwością. Zbadano, jaką dodatkową niepewność wnosi wykonywanie kalibracji z mniejszą częstotliwością. W tym celu wykorzystano trzy zestawy po trzy elektrody selektywne na jony Na^+ , K^+ , Ca^{2+} . Każdy zestaw był eksploatowany w innych warunkach: pierwszy w warunkach zalecanych przez producenta, drugi w roztworach o bardzo dużych aktywnościach jonów i trzeci w wodzie dejonizowanej. Badano zakresy zmian charakterystyk elektrod w ciągu całego rocznego okresu eksploatacji. Na tej podstawie określono zakresy zmian parametrów w okresach dwutygodniowych, jedno- dwu- ... sześciomiesięcznych, zakresy zmian zostały przeliczone na niepewność standardową [4] - rys.6.



Rys. 6. Zmiany krzywej wzorcowej elektrody Na w czasie

Fig. 6. Changes of calibration curves in time for Na electrode

a) wykres trójwymiarowy; b) zakresy zmian w okresach: k- krótkoterminowe, 2t - dwutygodniowych, 1m- 2m- 3m- 4m- 5m- 6m- odpowiednio jedno-, dwu-, ... sześciomiesięcznych

5.3. Wpływ jonów zakłócających

Wpływ jonów zakłócających został uwzględniony w punkcie 4.2 dotyczącym niepewności pomiaru SEM elektrody. We wzorze (6) uwzględniony jest wpływ jonów zakłócających, w zależności od aktywności jonów zakłócających zmienia się przebieg funkcji niepewności typu A pomiaru SEM elektrody (wzór (7)).

5.4. Wpływ temperatury

Zbadano, jak zmieniają się charakterystyki elektrod przy zmianach temperatury (wykonano referencyjną procedurę kalibracji w czterech temperaturach). Ze względu na to, że pomiary będą wykonywane w warunkach stabilizacji temperatury badanych roztworów, oceniono, jaką dodatkową niepewność pomiaru wnosi stabilizacja temperatury z określoną dokładnością (tabela 5).

Tabela 5

Elektroda	Stabilizacja temperatury $\pm T$ °C							
	0,5	1	5	10	20			
	$u_{pi} \mathrm{mV}$							
Na	0,7	1,4	6,8	13,6	27,3			
K	1,0	1,7	8,8	17,4	34,8			
Са	0,6	1,2	5,5	11,1	22,1			

Niepewność standardowa spowodowana przez stabilizację temperatury z podaną dokładnością

6. PODSUMOWANIE

Oszacowanie wartości poszczególnych składowych niepewności złożonej pomiaru SEM elektrod umożliwia analizę dokładności pomiaru aktywności jonów w pomiarach wieloskładnikowych. W tym celu można było złożyć odpowiednie składowe niepewności złożonej. Niepewność standardową pomiaru SEM podano w mV. Aby obliczyć niepewność pomiaru aktywności, należy uwzględnić nieliniowość charakterystyki elektrody (1). Nieliniowość charakterystyki elektrod dla małych aktywności jonu głównego powoduje, że znacznie spada dokładność pomiaru, a nawet może dojść do sytuacji, gdy aktywności jonu nie da się określić (rys.7).

Niepewność standardową pomiaru aktywności można obliczyć ze wzorów (8) i (9). Odpowiednio górną i dolną granicę przedziału niepewności:

$$\Delta p_i^- = \log \left(10^{\frac{E_i - \Delta E - E_i^0}{S_i}} + 10^{-p_i - \lg K_i^{\text{zok}}} \right) - p_i , \qquad (8)$$

$$\Delta p_i^{+} = p_i - \log \left(10^{\frac{E_i - \Delta E - E_i^0}{S_i}} + 10^{-p_i - \lg K_i^{20k}} \right).$$
(9)

gdzie:

 $\Delta E - przyjęta niepewność pomiaru SEM elektrody,$ $<math>\Delta p_i^-$, $\Delta p_i^+ - aktywność jonu zawiera się w przedziale <math>[p_i + \Delta p_i^+, p_i - \Delta p_i^-]$.



 Rys. 7. Powstawanie niesymetrycznych przedziałów niepewności przy przeliczaniu niepewności pomiaru napięcia na niepewność pomiaru aktywności
 Fig. 7. Illustration of formation of asymmetrical uncertainty activity ranges

Wyznaczenie wartości składowych błędu podstawowego oraz błędów dodatkowych pozwoliło na uzyskanie wielu bardzo użytecznych informacji dotyczących budowanego przyrządu. Ze względu na to, że każdy z czynników wpływających na dokładność pomiaru został sprowadzony do niepewności standardowej pomiaru SEM elektrody, łatwo można uzyskać niepewność złożoną dla różnych modyfikacji procedury pomiaru lub kalibracji. Możliwe jest dzięki temu dobranie odpowiednich procedur pomiaru (np. wybranie odpowiedniej procedury kalibracji, częstości jej wykonywania oraz dokładności stabilizacji temperatury) dla uzyskania wymaganej dokładności pomiaru. Na podstawie przedstawionych badań można było określić użyteczny zakres pomiarowy dla przyjętej dokładności pomiaru. Badania oraz wyniki analiz szczegółowo opisano w pracy [4].

Literatura

- 1. Bakker E., Diamond D., Lewenstam A., Pretsch E.: *Ion sensors: current limits and new trends.* "Analytica Chimica Acta" 1999,no 393, p.11–18.
- Cammann K.: Zastosowanie elektrod jonoselektywnych. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1977.
- 3. Fluka Chemie AG, Buchs. Selectophore® Ionophores, Membranes, Mini-ISE, 1996.
- 4. Kozyra A.: Wyznaczanie parametrów modeli elektrod jonoselektywnych dla potrzeb pomiarów wieloskładnikowych. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 2004.
- 5. McMillan G., Considine D.: Process/Industrial Instruments and Controls Handbook. McGraw-Hill, wydanie 5, New York 1999.
- 6. Orion Research Inc.,. Analytical methods guide, wydanie 9th, Beverly, MA, USA 1978.
- Orion Research Inc. Model 84-11, 86-11 RossTM Sodium Electrodes Instruction Manual, , Beverly, MA, USA 1998.
- 8. Thermo Electron Corporation (Orion), USA. Model 720W Wine Master Analysis Systems, 2002.
- 9. Umezawa Y., Bühlmann P., Umezawa K., Tohda K., Amemiya S.: Potentiometric Selectivity Coefficients of Ion-Selective Electrodes. Cz. I.: Inorganic Cations. "Pure and Applied Chemistry", 2000, no 72(10) p.1851–2082.

Wpłynęło do Redakcji dnia 7 grudnia 2004

Abstract

In the multicomponent measurement activities of several ions in a solution is determined by using several ion-selective electrodes. Electromotive forces (EMF) are measured and activities of ions could be calculated if models of electrodes and parameters of these models are known. An adequate calibration procedure had to be used to obtain the values of parameters.

The multicomponent measurement process is complicated. In the analysis of uncertainty many compounds should be taken into consideration e.g.: accuracy of potentials measurements, properties of ions and reference electrodes, calibration procedures and accuracy of temperature stabilization. The nonlinear dependence of the electrode potential vs. activities of ions inserts additional problems necessary to solve.

Each uncertainly quantity value was determined experimentally (experimental standard deviation was calculated) or based on the analyses of manuals and literature information. The each component of uncertainty was presented in the same way: as a standard uncertainty of EMF measurement in chosen activity ranges.

Uncertainty compounds were divided into two groups: factors of intrinsic uncertainty and additional influence quantities. The intrinsic uncertainty was defined as the uncertainty of measurement of the activity of ion in solution of one cation in temperature 25°C with parameters obtained in reference calibration procedure performed just before the measurement. Other uncertainties were classified as additional influence quantities.

Thanks to presented investigations it was possible to calculate the expanded uncertainty of ions activities measurements and to choose proper calibration and measurement procedures to achieve the required accuracy.