

Г. С. ПОПЕНКО, Т. Б. БЕЛИКОВА, В. М. ШУМЕЙКО

ДАТЧИК pH З ЧАСТОТНИМ ВИХОДОМ ДЛЯ ЕКОЛОГІЧНОГО КОНТРОЛЮ ВОДИ

Проблеми екологічної безпеки водних ресурсів потребують постійного контролю якості води у водоймах. Висновок про придатність води певної водойми та вибір способу водопідготовки вимагає швидкої оцінки якості води, зокрема застосування обладнання для експрес-аналізу параметрів води. Характеристика системи для експрес-аналізу параметрів води й точність її роботи визначається якістю первинних перетворювачів. Нагальною є проблема зменшення похибки при використанні рН електродів в системах моніторингу й екологічних досліджень вод промислових стоків, річок, озер та інших водойм. Стаття присвячена розробці й дослідженню датчика рН, який дозволяє передавати результати вимірів на відстань до 50 м. Головною перевагою датчика є висока точність і цифровий відлік інформації. Наведені схема й характеристики розробленого датчика. Первинним перетворювачем датчика є вдосконалений скляний електрод із пристроєм контролю працездатності й вбудованим термокомпенсатором, що дозволяють виключити вплив температури води на його вихідний сигнал у вигляді ЕДС, пропорційний вимірюваному значенню рН. Розглянуто метод визначення похибки скляного електрода. Сигнал зі скляного електрода через підсилювач і перетворювач напруга-частота може бути переданий на цифровий відліковий пристрій або на вхід інформаційно-вимірювальної системи. Особливістю підсилювача датчика є високий (до 1013 Ом) вхідний опір для узгодження з вихідним опором скляного електрода й схема термокомпенсації для зменшення впливу температури навколишнього середовища на вихідний сигнал датчика. У статті наведені структурна схема розробленого скляного електрода, принципова схема термокомпенсатора підсилювача й локальна схема випробування й калібрування розробленого датчика. Наведено опис методики визначення основної похибки датчика, яка не перевищує 1,37 % і класу його точності 1,5.

Ключові слова: показник рН; вимірювачі рН; датчик; АЦП; електрод рН; рН-метр; розчин.

Г. С. ПОПЕНКО, Т. Б. БЕЛИКОВА, В. Н. ШУМЕЙКО

ДАТЧИК pH С ЧАСТОТНЫМ ВЫХОДОМ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ВОДЫ

Проблемы экологической безопасности водных ресурсов нуждаются в постоянном контроле качества воды в водоемах. Вывод о пригодности воды определенного водоема и выбор способа водоподготовки требует быстрой оценки качества воды, в частности применения оборудования для экспресс-анализа параметров воды. Характеристика системы для экспресс-анализа параметров воды и точность ее работы определяется качеством первичных преобразователей. Насущной является проблема уменьшения погрешности при использовании рН электродов в системах мониторинга и экологических исследований вод промышленных стоков, рек, озер и других водоемов. Статья посвящена разработке и исследованию датчика рН, который позволяет передавать результаты измерений на расстояние до 50 м. Главным преимуществом датчика является высокая точность и цифровой отчет информации. Приведены схема и характеристики разработанного датчика. Первичным преобразователем датчика является усовершенствованный стеклянный электрод с устройством контроля трудоспособности и встроенным термокомпенсатором, что позволяют исключить влияние температуры воды на его выходной сигнал в виде ЭДС, пропорциональный измеренному значению рН. Рассмотрен метод определения погрешности стеклянного электрода. Сигнал со стеклянного электрода через усилитель и преобразователь напряжение-частота может быть передан на цифровое отсчетное устройство или на вход информационно-измерительной системы. Особенностью усилителя датчика является высокое (до 1013 Ом) входное сопротивление для согласования с выходным сопротивлением стеклянного электрода и схема термокомпенсации для уменьшения влияния температуры окружающей среды на выходной сигнал датчика. В статье приведены структурная схема разработанного стеклянного электрода, принципиальная схема термокомпенсатора усилителя и локальная схема испытаний и калибрования разработанного датчика. Дано описание методики определения основной погрешности датчика, которая не превышает 1,37 % и класса его точности 1,5.

Ключевые слова: показатель рН; измерители рН; датчик; АЦП; электрод рН; рН-метр; раствор.

G. POPENKO, T. BELIKOVA, V. SHUMEIKO

pH SENSOR WITH FREQUENCY OUTPUT FOR ECOLOGICAL CONTROL OF WATER

The problems of ecological safety of the water resources require permanent supervision of the water quality in water ponds. Conclusion on suitability of a particular pond water and selection of the water conditioning technique require a rapid estimate of the water quality, specifically, usage of the equipment for rapid analysis of the water parameters. Characteristics of the system for the rapid analysis of the water parameters and accuracy of its operation are determined by quality of the primary converters. The problem of decreasing errors while using the pH electrodes in the monitoring systems and ecological researches of waters from the industrial water wastes, rivers, lakes and other water ponds is vital. The Article is devoted to development and research of the pH sensor, which allows to transmit results of the measurement on distance under 50 m. The main advantage of the sensor is a pinpoint accuracy and digital counting out to the information. The structural diagrams and features of the pH sensor are given. The sensor primary converter is a modernized glass electrode equipped with operability control device and built-in thermal compensator which allows to exclude influence of the water temperature on its output signal as the EMF being proportional to the pH value. The method of determining the glass electrode accuracy is considered. The signal from the glass electrode via the amplifier and the analog-to-frequency converter may be transmitted to the digital counting device or to the information and measuring system input. The peculiarity of the sensor amplifier is a high (up to 1013 Ohm) input resistance to match it with the glass electrode output resistance and the thermal compensation circuitry used to decrease influence of the ambient temperature on the sensor output signal. The article presents the structural diagram of the designed glass electrode, the schematic circuit diagram of the amplifier thermal compensator and local diagram of testing and calibration of the designed sensor. Technology of determining the basic error of the sensor which doesn't exceed 1,37 % and its accuracy rating of 1,5 is given.

Key words: pH value; pH meters; sensor; the ADC; pH electrode; pH-meter; solution.

© Г. С. Попенко, Т. Б. Белікова, В. М. Шумейко, 2019

Вступ Останні роки в світі особливо загострилася проблема забезпечення населення питною водою [1 – 4]. Таке явище характерне майже для всіх країн, але нагального вирішення ця проблема потребує в країнах, які мають недостатньо власних водних ресурсів або в країнах зі значним, а навіть, катастрофічним, забрудненням водних ресурсів. Прикладом першої ситуації можна вважати більшість країн Африки. Особливо загострена зараз ця проблема в Криму. Друга ситуація характерна для більшості країн світу, навіть розвинених. Зокрема, значне і дуже значне забруднення водних джерел спостерігається в Україні.

Проблеми екологічної безпеки водних ресурсів потребують постійного контролю якості води у водоймах. Для забезпечення населення якісною питною водою необхідні значні кошти на водопідготовку і контроль якості. Висновок про придатність води певної водойми та вибір способу водопідготовки вимагає швидкої оцінки якості води, зокрема застосування обладнання для експрес-аналізу параметрів води.

Однією з найважливіших характеристик води є її рН. За теперішніх часів для автоматичного контролю й вимірювання екологічних параметрів води у річках і водоймах широко використовуються інформаційно-вимірювальні системи (ІВС).

Для покращення автоматичного контролю деяких параметрів води велике значення має збільшення швидкості обробки отриманої інформації й точності її перетворення. Більшість первинних вимірювальних перетворювачів різних параметрів води мають вихідний сигнал у вигляді ЕДС або постійної напруги. Цей сигнал для використання у інформаційно-вимірювальних системах (ІВС) треба перетворити в частоту. До таких систем відносять вимірюючі перетворювачі рН.

Зв'язок між об'єктом, що контролюється, та системою здійснюється аналого-цифровими перетворювачами (АЦП), в цьому випадку характеристика самої системи й точність її роботи визначається якістю первинних перетворювачів і АЦП. Збільшення обсягу інформації потребує збільшення швидкості її обробки й збільшення точності перетворення, що в свою чергу привело до створення високоточних і швидкодіючих АЦП.

Мета та задачі дослідження підвищити точність вимірювання рН.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі: створити датчик рН з частотним виходом (рис. 1) для зменшення похибки при використанні рН електродів в системах моніторингу й екологічних досліджень вод промислових стоків, річок, озер та інших водойм.

Дослідження існуючих рішень проблеми

Збільшення швидкості обробки вимірювальної інформації стало можливим завдяки розробки якісно нових напівпровідникових приборів (польових транзисторів, діодів з накопиченням зарядів тощо). До аналогових величин, що найчастіше використовуються, відносять електричну напругу, тому перетворювачі напруги в частоту (ПНЧ) використовуються досить широко.

Більшість вимірюючих перетворювачів (електродів рН) мають вихідний сигнал у вигляді ЕДС

[5–11].

В приладах для екологічних досліджень часто використовують аналого-цифрові перетворювачі з частотним вихідним сигналом.

Частотні сигнали широко використовуються завдяки їх високій стійкості до перешкод і простоті перетворення в цифрову (дискретну) форму [1].

Методи дослідження. В роботі в якості джерела сигналу використовується високоточний скляний електрод рН-метра [12]. Структурні схеми й характеристики датчика рН наведені в [13]. Схеми перетворювачів напруги в частоту (ПНЧ) наведені в [14].



Рисунок 1 – Датчик рН з частотним виходом

ЕДС скляного електрода з вбудованим термоопором, який використовується, для будь-якої температури можна розрахувати за рівнянням:

$$E = -203 - (54,1 + 0,198 \cdot t_p) (pH_x - 4,13). \quad (1)$$

В графічному вигляді рівняння (1) представлено на рис. 2, характеристика ПНЧ на рис. 3.

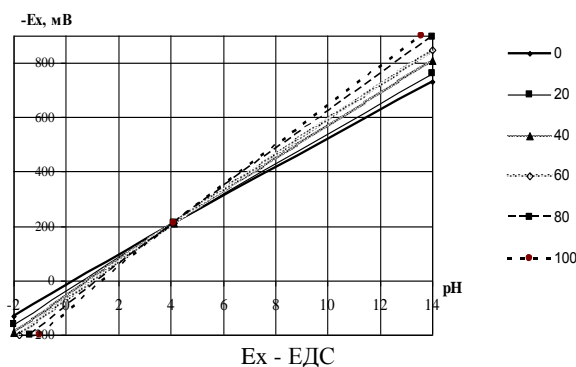


Рисунок 2 – Характеристики скляного електрода

Точка І з координатами $E = -203$ мВ і $pH = 4,13$ називається ізопотенційною. Щоб побудувати залежності E_x від температури розчину, аналогічні рис. 2 для електрода, достатньо знати тільки координати її ізопотенційної точки. Ці значення наведені в технічних характеристиках електродних систем.

Температура оточуючого середовища значною мірою впливає на показання скляного електрода. Зміни величин температури й похибки пов'язані прямо пропорційно, але оскільки температурний компенсатор корегує вплив температури, то основною складовою похибки цього блока є похибка самого первинного перетворювача – скляного електрода.

Похибка електрода з температурним компенсатором не перевищує 1,368 %. Після округлення отриманої величини похибки приймемо, що значення похибки дорівнює $\delta = 1,37$ %. Використано точковий терморезистор типу СТЗ 32, який має характеристики: $R = 1,5$ кОм; $TKC = 3$ %/K; $d = 0,55$ мм.

Підсилювач, що використовується для рН-метра з температурним компенсатором, має наступні характеристики:

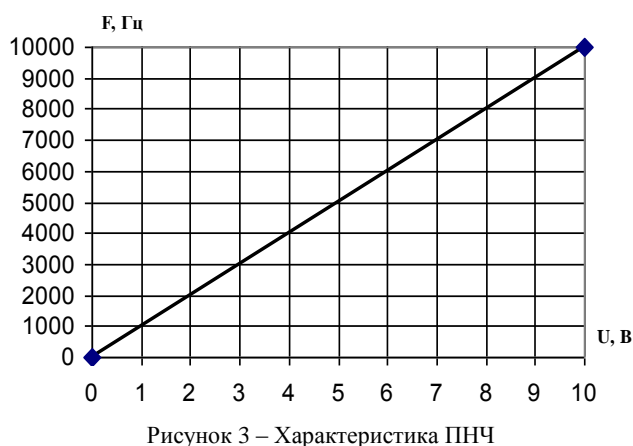
- вхідний сигнал: 0–14 рН;
- вихідна напруга: 0–10 В.

Для калібровки електрод поміщали в середовище з рН = 7. Встановлювали показник «температура» у відповідності до температури середовища, що досліджується, потім потенціометром «калібровка» встановлювали на виході приладу показник 7 В [14].

Перетворювач напруги в частоту (ПНЧ) має наступні характеристики ПНЧ (особливо точний перетворювач напруга – частота):

- точність перетворення 0,02 % ($\delta = 0,02$ %);
- нелінійність 0,003 % при зміні температури оточуючого середовища в межах ± 20 °С;
- вхідна напруга: 0 – 10 В;
- повна шкала – 10 кГц [14].

В графічному вигляді характеристика перетворення ПНЧ представлена на рис. 3.



Сумарна похибка всього приладу дорівнює:

$$\delta_{\Sigma} = \sqrt{1,37^2 + 0,02^2} \approx 1,37015 \approx 1,37\% \quad (2)$$

Тобто можна зробити висновок, що похибка всього датчика рН залежить від похибки, яку вносить електрод зі схемою температурної компенсації.

Одним з головних недоліків скляних електродів є складність здійснення контролю їх справності й стану ізоляції кабелю, особливо в польових умовах роботи. Через те, що скляним електродам властива крихкість, на поверхні чутливого елемента часто з'являються мікротріщини, що робить чутливий елемент непридатним для використання й підвищує ймовірність прийняття невірних результатів за достовірні.

У той же час оцінити придатність елемента візуально, або яким-небудь іншим способом, що не вимагають спеціального апаратного дослідження в лабораторії, неможливо.

В роботі розглянуто удосконалений скляний рН-електрод (див. рис. 4), головною перевагою якого є можливість контролю справності й стану ізоляції його кабелю й справності самого електрода. Електрод, складається зі скляної трубки 1 з кулькою 2 зі спеціального електродного літєвого скла.

У скляну трубку 1 поміщений контактний напівелемент 3 і напівелемент 4 порівняння. В ізоляційному наконечнику 5 установлений опірник 6 величиною 500 (1000) МОм, включений послідовно з

напівелементом 3. У робочому стані цей опір закорочено контактами нормально замкненої кнопки 7.

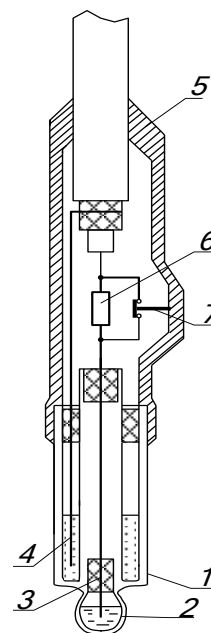


Рисунок 4 – Скляний електрод:

- 1 – скляна трубка; 2 – шарик зі спеціального електродного скла; 3 – контактний напівелемент; 4 – полу елемент порівняння; 5 – ізоляційний наконечник; 6 – опірник 500-1000 МОм; 7 – нормально замкнена кнопка

Обладнання працює в такий спосіб. При зануренні електрода в контрольований розчин, на його затискачах виникає електрична напруга, що викликає відхилення показань відлікового обладнання до деякого значення, що встановилося. Контроль стану рН-електрода й сполучного кабелю проводиться при натисканні кнопки 7.

Оскільки внутрішній опір скляного електрода, опір ізоляції сполучного кабелю й вхідний опір підсилювача становлять відповідно (108 – 109), (1012 – 1015) і (1012 – 1013) Ом, включення кнопкою 7 послідовно з електродом опірника 6 значенням (500–1000) МОм не приводить до помітного відхилення показань відлікового обладнання від значення, що встановилося. Якщо при цьому спостерігається помітне відхилення, то існують витоки в кабелі або опір електрода знизився. Із цього можна зробити висновок про те, що такий електрод непридатний до експлуатації через тріщини і його слід замінити.

Для автоматичної компенсації температурної погрішності використовується термометр опору, конструктивно встановлюваний у кульку скляного електрода (рис. 5), який включається в схему так, що при зміні температури зміну спадання напруги в ланцюгу, що включає термометр опору, компенсує зміна е. д. с. електродної системи.

Так, наприклад, при збільшенні температури вимірювана е. д. с. збільшується, одночасно збільшується опір термометра, внаслідок чого падіння вихідної напруги також збільшується при тому ж значенні струму. Результирующая ЕДС, що надходить на вхід під-

силувача, не зміниться, а отже, і вихідний струм також не зміниться й буде пропорційний значенню рН незалежно від температури контрольованого середовища.

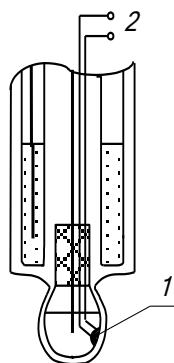


Рисунок 5 – Конструктивне розміщення термоопірника: 1 – точковий терморезистор; 2 – виводи терморезистора.

Електричний опір скла залежить від хімічного складу присутніх іонів і тих, що брали участь у переносі струму, а також від температури, що впливає на їхню рухливість.

На опір скляних електродів впливає також вміст води в склі. У результаті вимочування електродів опір їх знижується. Під опором скляних електродів прийнято вважати електричний опір їх постійному струму.

Виходячи з вищенаведеного, можна зробити висновки про те, що введене вдосконалення конструкції електрода дає можливість легко й швидко зробити його перевірку в процесі роботи, що дозволяє вчасно виявити несправність і запобігти проведенню недостовірних вимірів, особливо в польових умовах.

Електричний опір R_{c_3} скляного електрода сильно залежить від температури T . Він експоненціально зменшується з ростом температури й зручніше за все виражається рівнянням Раша й Хинрихсена:

$$\ln R_{c_3} = A + \frac{B}{T}, \quad (3)$$

де A – постійна величина, що залежить від розмірів мембрани й складу скла; B – постійна величина, що залежить тільки від складу скла й при графічному вираженні рівняння (3), представляє собою тангенс кута нахилу прямої.

Для виключення впливу температури на показання електрода необхідно включити в схему температурний компенсатор (див. рис. 6).

Схема, представлена на рис. 6 дозволяє використовувати прилад при роботі з різними електродними системами й компенсувати зміну характеристик електродних систем при зміні температури розчину.

Розглянемо роботу компенсатора. ЕДС електродної системи подається на вимірювальну схему, де порівнюється зі спаданням напруги на опорах $R26$ і $R30$, $R29$ і $R31$, що виникають при протіканні через них струму кінцевого каскаду підсилювача. Крім цього, послідовно з вимірюваною ЕДС включається постійна стабілізована напруга, яка встановлюється змінним опором $R33$, рівним ЕДС ізопотенційної точки системи. Результуюча ЕДС надходить на вхід підсилювача. Зсув шкали, тобто установка початку шкали,

проводиться змінним опором $R34$, а діапазон виміру (розмах шкали) – змінним опором $R31$.

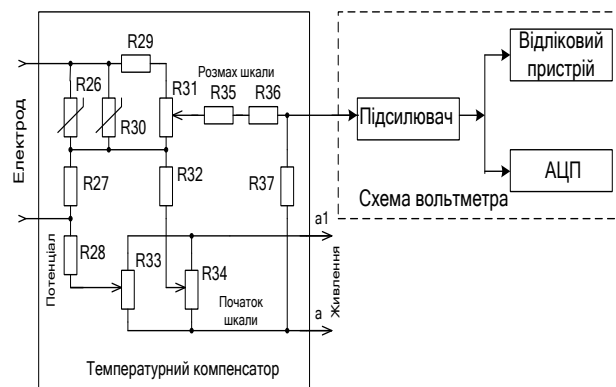


Рисунок 6 – Підключення температурного компенсатора

Схема розрахована так, що зміні рН у межах діапазону виміру відповідає зміна вихідного струму від 0 до 5 мА. У ланцюг вихідного струму опору $R35$ і $R36$ опір $R35$ рівно 10 Ом і служить для одержання на його затисках стандартного вихідного сигналу від 0 до 50 мВ. Опір $R36$ включений між затисками струмового виходу й при використанні струмових приладів знімається.

Для автоматичної температурної компенсації використовується термометр опору $R26$, конструктивно встановлюваний у кульку скляного електрода (див. рис. 5), що й включається в схему так, що при зміні температури зміну спадання напруги в ланцюгу, що включає термометр опору, компенсує зміна ЕДС електродної системи.

У ході дослідження проведені випробування окремо блоків і всього датчика. Оскільки найбільший вплив на відхилення функції перетворення й на вірогідність результатів виміру виявляє температуру, а прилад призначений для використання в польових умовах, проведені температурні випробування окремо блоків і всього датчика. Метою випробувань є виявлення блоку, що вносить найбільшу помилку й мінімізація погрешності приладу.

Для проведення температурного дослідження інші фактори, що впливають, були прийняті рівними нулю й для забезпечення максимальної точності експериментів, досліджувана частина приладу містилася в термостат або в морозильну камеру відповідно до умов дослідів. Оскільки прилад призначений для роботи в польових умовах, те можливі температурні впливи будуть у досить широкому діапазоні: $(-20 - +50)^\circ\text{C}$. Оскільки температура досліджуваного розчину не може бути негативна, то діапазон температур, що впливають на електрод: $(0 - +50)^\circ\text{C}$.

Локальна схема для дослідження метрологічних характеристик датчика наведена на рис. 7.

У якості розчинів з відомим рівнем рН застосовуються зразкові буферні розчини, перелік яких зі значеннями рН представлено в табл. 1.

Буферні розчини підтримують при зміні складу середовища постійне значення якої-небудь характеристики, зокрема, водневого показника рН (кислотно-

основний буферний розчин) або окисно-відновного потенціалу (окисно-відновний буферний розчин). Кислотно-основні буферні розчини містять слабку кислоту та її сіль (наприклад, CH_3COOH і CH_3COONa) або слабку основу і його сіль (наприклад, NH_3 і NH_4Cl). Багато біологічних рідин (кров тощо) є такими буферними розчинами. Їхні компоненти – карбонати, фосфати й білки. Окислювально-відновлювальні буферні розчини містять сполуки елементів змінної валентності, що перебувають у двох ступенях окислення, наприклад солі Fe(III) і Fe(II) .

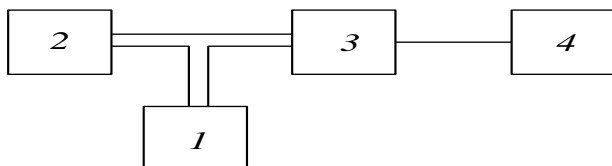


Рисунок 7 – Локальна схема датчика:
1 – Скляний електрод; 2 – Підсилювач з термокомпенсатором; 3 – ПНЧ; 4 – Прилад відліку

Таблиця 1 – Зразкові буферні розчини

| Найменування | pH |
|-------------------------------------|-------|
| Тетраоксалат калію 0,05 М розчин | 1,68 |
| Гідрофталат калію 0,05 М розчин | 4,01 |
| Гідротартрат калію насичений розчин | 3,56 |
| Гідрофосфат натрію 0,025 М розчин | 6,86 |
| Тетраборат натрію 0,01 М розчин | 9,18 |
| Гідроксид кальцію насичений розчин | 12,45 |

Після дослідження розробленого приладу по блоках [12] проводилося дослідження впливу температури на весь датчик як єдину систему. Дослідження проводилося в такий спосіб:

1. рН-метр (Підсилювач із термокомпенсатором, ПНЧ, обладнання відліку) був поміщений у морозильну камеру з температурою $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (перша контрольна точка).

У робочому діапазоні температур рН метра було виділено декілька рівномірно розподілених точок: $-20, -10, 0, 10, 20, 30, 40, 50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. При цьому скляний електрод поміщений у буферний розчин тетраоксалата калію, $\text{pH} = 1,68$ при температурі розчину $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3. Були зафіксовані показання рН метра, що працює в режимі вольтметра (у вольтах).

4. Аналогічно зняті й зафіксовані показання приладу при зазначених вище температурах при поміщенні електрода в буферні розчини, перераховані в табл. 1.

Результати дослідження. За результатами експерименту значення погрішності датчика рН не перевищує 1,37 %. Рівень кислотності, при якому спостерігалася максимальна погрішність: $\text{pH} = 4,01$ при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Отже, клас точності приладу становить 1,5 %.

Висновки. Використання скляного електрода з вбудованим термоопором та ПНЧ підвищує точність перетворення розробленого датчика рН, дає можливість централізувати виміри для передачі даних на відстань до 50 метрів результатів вимірювань. Ще

одна перевага – це цифровий відлік інформації, завдяки високій стійкості до перешкод і простоті перетворення в цифрову (дискретну) форму частотних сигналів.

Список літератури

1. Постанова Кабінету Міністрів України "Про утворення Міжвідомчої комісії з питань моніторингу довкілля" від 17.11.2001 р. № 1551. *Офіційний вісник України*. – 2001. – № 47. – С. 2095.
2. Постанова Кабінету Міністрів України "Про утворення Ради з екологічних проблем басейну Дніпра та якості питної води" від 19.08.1999 р. № 1544. *Офіційний вісник України*. 1999. – № 34. – С. 1776.
3. Постанова Кабінету Міністрів України "Про затвердження Положення про Державну екологічну інспекцію" від 17.11.2001 р. № 1520. *Офіційний вісник України*. 2001. – № 47. – С. 2084.
4. Постанова Кабінету Міністрів України "Про затвердження Порядку здійснення державного моніторингу вод" від 20.07.1996 р. № 815. *Зібрання постанов Уряду України*. 1996. – № 15. – С. 403.
5. Martin F.J.F., Rodriguez J.C.C., Anton J.C.A., Perez J.C.V., Sanchez-Barragan I., Costa-Fernandez J.M., Sanz-Medel A. Design of a low-cost optical instrument for pH fluorescence measurements. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. 2006. Vol. 55, № 4. – P. 1215–1221.
6. Veeramani M.S., Shyam P., Ratchagar N.P., Chadha A., Bhattacharya E., Pavan S. A Miniaturized pH Sensor with an Embedded Counter Electrode and a Readout Circuit. *IEEE Sensors Journal*. 2013. – Vol. 13, № 5. – P. 1941–1948.
7. Chang Y. H., Lu Y. S., Hong Y. L., Gwo S., Yeh J. A. Highly sensitive pH sensing using an indium nitride ion-sensitive field-effect transistor. *IEEE Sensor J.* 2011. – Vol. 11, № 5. – P. 1157–1161.
8. Shinwari M. W., Zhitomirsky D., Deen I. A., Selvaganapathy P. R., Deen M. J., Landheer D. Microfabricated reference electrodes and their biosensing applications. *Sensors*. 2010. – Vol. 10, № 3. – P. 1679–1715.
9. Kim T.Y., Hong S.A., Yang S. A solid-state thin-film Ag/AgCl reference electrode Coated with Graphene Oxide and Its Use in a pH Sensor. *Sensors*. 2015. № 15. URL: <https://www.mdpi.com/1424-8220/15/3/6469>.
10. Simonis A., Krings T., Lüth H., Wang J., Schöning M.J. A "hybrid" thin-film pH sensor with integrated thick-film reference. *Sensors*. 2001. №1:183–192. URL: <https://www.mdpi.com/1424-8220/1/6/183>.
11. Suzuki H., Shiroishi H., Sasaki S., Karube I. Microfabricated liquid junction Ag/AgCl reference electrode and its application to a one-chip potentiometric sensor. *Anal. Chem.* 1999; №71. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac990437t>.
12. Гусельников В.К., Мігущенко П.П., Белікова Т.Б. Цифровой рН-метр // Вісник «ХП». 2003. – № 21. – С. 51–54.
13. В.К. Гусельников, Т.Б. Белікова, Е.Н. Чупандін. Измерительный преобразователь рН // Вісник «ХП». – 2005. – №17. – С. 22–25.
14. Граф Р.Ф. Шнитт В. Энциклопедия электронных схем. Т. 7, «ДМК» – Москва, 2001. – С. 356–360.

References (transliterated):

1. Postanova Kabinetu Ministriv Ukrainy` "Pro utvorenniya Mizhvidomchoyi komisiyi z py'tan' monitoryngu dovkillya" vid 17.11.2001 r. № 1551. Oficijnyj visnyk Ukrainy`. – 2001. – №47. – P. 2095.
2. Postanova Kabinetu Ministriv Ukrainy` "Pro utvorenniya Rady` z ekologichny'x problem basejnu Dnipro ta yakosti py'tnoyi vody'" vid 19.08.1999 r. № 1544. Oficijnyj visnyk Ukrainy`. 1999. – №34. – P. 1776.
3. Postanova Kabinetu Ministriv Ukrainy` "Pro zatverdzhennya Polozhennya pro Derzhavnu ekologichnu inspekciyu" vid 17.11.2001 r. №1520. Oficijnyj visnyk Ukrainy`. – 2001. – №47. – P. 2084.
4. Postanova Kabinetu Ministriv Ukrainy` "Pro zatverdzhennya Poryadku zdijsnennya derzhavnogo monitoryngu vod" vid 20.07.1996 r. № 815. Zibrannya postanov Uryadu Ukrainy`. 1996. – № 15. – P. 403.
5. Martin F.J.F., Rodriguez J.C.C., Anton J.C.A., Perez J.C.V., Sanchez-Barragan I., Costa-Fernandez J.M., Sanz-Medel A. Design of a low-cost optical instrument for pH fluorescence measurements. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. –2006. – Vol. 55, № 4. – P. 1215–1221.

6. Veeramani M.S., Shyam P., Ratchagar N.P., Chadha A., Bhattacharya E., Pavan S. A Miniaturized pH Sensor with an Embedded Counter Electrode and a Readout Circuit. *IEEE Sensors Journal*. – 2013. – Vol. 13, № 5. – P. 1941–1948.
7. Chang Y. H., Lu Y. S., Hong Y. L., Gwo S., Yeh J. A. Highly sensitive pH sensing using an indium nitride ion-sensitive field-effect transistor. *IEEE Sensor J.* – 2011. – Vol. 11, № 5. – P. 1157–1161.
8. Shinwari M. W., Zhitomirsky D., Deen I. A., Selvaganapathy P. R., Deen M. J., Landheer D. Microfabricated reference electrodes and their biosensing applications. *Sensors*. – 2010. – Vol. 10, № 3. – P. 1679–1715.
9. Kim T.Y., Hong S.A., Yang S. A solid-state thin-film Ag/AgCl reference electrode Coated with Graphene Oxide and Its Use in a pH Sensor. *Sensors*. 2015. № 15. URL: <https://www.mdpi.com/1424-8220/15/3/6469>.
10. Simonis A., Krings T., Lüth H., Wang J., Schöning M.J. A “hybrid” thin-film pH sensor with integrated thick-film reference. *Sensors*. 2001. №1:183–192. URL: <https://www.mdpi.com/1424-8220/1/6/183>.
11. Suzuki H., Shiroishi H., Sasaki S., Karube I. Microfabricated liquid junction Ag/AgCl reference electrode and its application to a one-chip potentiometric sensor. *Anal. Chem.* 1999; № 71. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac990437t>.
12. Guselnikov V.K., Miguschenko R.P., Belikova T.B. (2003). Tsifrovoy pH-metr. *Vistnik «HPI»*, 21, 51–54.
13. Guselnikov V.K., Belikova T.B., Chupandin E.N. (2005). Izmeritelnyy preobrazovatel pH. *Vistnik «HPI»*, 17, 22–25.
14. Graf R.F. Shiits V. (2001). Entsiklopediya elektronnyih shem. T. 7. «DMK» – Moskva, 356–360.

Надійшла (received) 29.03.19

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Попенко Галина Степанівна (Попенко Галина Степановна, Popenko Galina Stepanovna) – кандидат технічних наук, доцент, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, доцент кафедри природоохоронних технологій, екології та безпеки життєдіяльності; тел.: (057)758-77-08; e-mail: galina.pgs@gmail.com.

Белікова Тетяна Борисівна (Беликова Татьяна Борисовна, Belikova Tatyana Borisivna) – кандидат технічних наук, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, старший викладач кафедри природоохоронних технологій, екології та безпеки життєдіяльності; тел.: (057)758-77-08; e-mail: Tanya.galana@gmail.com.

Шумейко Віта Миколаївна (Шумейко Вита Николаевна, Shumejko Vita Nikolaevna) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», молодший науковий співробітник кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива; тел.: (057)707-69-03; e-mail: shum-vita@ukr.net.