

УДК 543.3:621.31

## ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРИТЕЛЬНОГО КОНТРОЛЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕДИ В СТОЧНЫХ ВОДАХ ПРЕДПРИЯТИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

А.В. Прокопчук, А.В. Вовна

Донецкий национальный технический университет, г. Красноармійськ, Украина

**Общая постановка проблемы.** Промышленные сточные воды – один из наиболее опасных источников загрязнения поверхностных водоемов, общий объем промышленных сточных вод в несколько раз превышает количество образующихся хозяйственно-бытовых сточных вод. Сточные воды образуются на промышленных предприятиях вследствие использования водопроводной питьевой воды или технической воды в технологическом процессе производства [1]. Поэтому необходимо контролировать концентрацию вредных веществ в сточных водах, в нашем случае будет производиться измерение концентрации меди ионоселективным электродом.

**Постановка задач исследования.** Целью работы является разработка методов и средств, обеспечивающих повышение точности измерительного контроля концентрации меди в сточных водах промышленных предприятий, за счет учета и компенсации дестабилизирующих факторов (температура, концентрация мешающих ионов и т.д.). Для достижения цели поставлены и решены следующие задачи:

- разработать математическую модель канала измерения концентрации меди с учетом дестабилизирующих факторов;
- провести исследования разработанной математической модели;
- поставить требования к измерительным каналам прибора;
- оценить метрологические характеристики измерения прибора с учетом дестабилизирующих факторов.

**Результаты разработки и исследований.** Объектом контроля являются сточные воды химических предприятий, в которых будет измеряться концентрации ионов меди, измерения будут производиться при помощи медь - селективного электрода с твердой мембраной, диапазоны концентрации меди составляет от 2 до 50 мг/м<sup>3</sup>, с абсолютной погрешностью результата измерений  $\pm 2$  мг/м<sup>3</sup>, при этом диапазон изменения температуры сточных вод составляет от +2 до +35°C, мешающими факторами является температура поскольку непосредственно влияет на величину электродного потенциала и концентрация мешающих ионов, ионы ртути и серебра отравляют чувствительный элемент электрода, присутствие этих ионов в растворах проб не допускается, воздействие высоких уровней концентрации мешающих ионов может приводить к потере стабильности и увеличению времени установления сигнала электрода[2].

Выразим концентрацию ионов через величину  $pX$  ( $p$ -функцию), которая равна:

$$pX = -\lg(a),$$

где  $a$  – концентрация ионов, мг/м<sup>3</sup>.

Значит, посчитаем диапазоны концентрации меди, которые составляют от 2 до 50 мг/м<sup>3</sup>:

$$pCu_{\min} = -\lg(50 \cdot 10^{-3}) = 1,3 \text{ от.ед}; \quad pCu_{\max} = -\lg(2 \cdot 10^{-3}) = 2,7 \text{ от.ед.}$$

В основы математической модели канала измерения концентрации меди с учетом дестабилизирующих факторов положено уравнение Нернста, из которого следует, что закономерность изменения потенциала имеет следующий вид:

$$E(pCu, T) = E_0 - \frac{2,303 \cdot R}{z \cdot F} \cdot T \cdot pCu = E_0 - S(T) \cdot pCu = E_0 - k \cdot T \cdot pCu,$$

где  $E$  – потенциал ионно-селективного электрода (ИСЭ), данная величина может быть измерена относительно электрода сравнения, в качестве которого выбран ЭСр – 10303[3];  $E_0$  – константа, которая определяется координатами изопотенциальной точки электрода ( $E_{pCu} = -25$  мВ,  $pCu = 4,25$ );  $T$  – температура, °С;  $k = 1,984 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{К}^{-1}$ .

Градуировочная характеристика ИСЭ типа ЭСр – 10303[4] приведена на рис. 1, в диапазоне измеряемой концентрации меди от 2 до 50 мг/м<sup>3</sup>, что соответствует водородному показателю от 2 до 3,5 при изменении температуры от 2 до 35 °С.

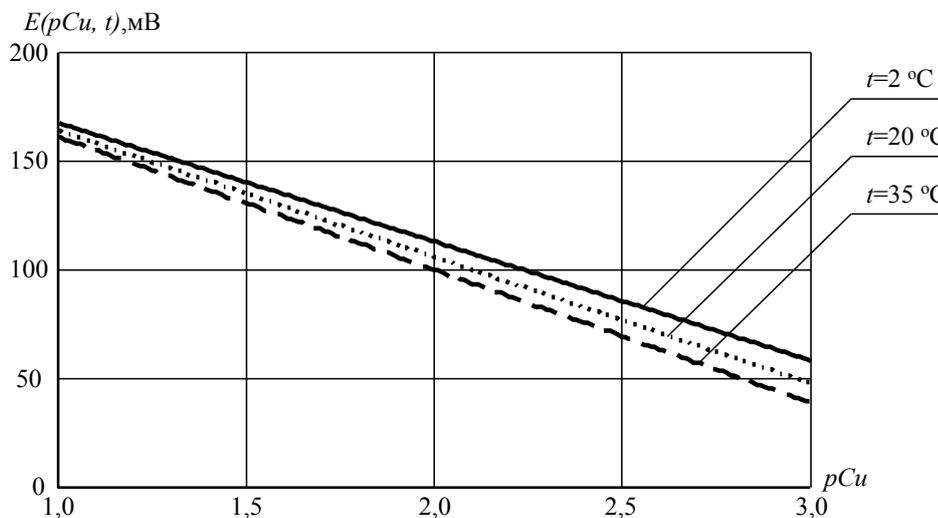


Рисунок 1 – График зависимости потенциала ИСЭ от показателя  $pCu$  при температурах изменения температуры +2, +20 и +35 °С

Рассчитаем чувствительность выходного сигнала ИСЭ к изменению концентрации ионов меди, при постоянном значении температуры  $T = 20^\circ\text{C}$ :

$$S_{pCu} = \frac{E(pCu_{\max}, t = 20^\circ\text{C}) - E(pCu_{\min}, T = 20^\circ\text{C})}{pCu_{\max} - pCu_{\min}} = \frac{0,146 - 0,065}{1,3 - 2,7} = -0,058 \frac{\text{В}}{\text{от.ед.}}$$

Уровень шума выходного сигнала напряжения ИСЭ определен экспериментальным путем и фиксировался на экране цифрового осциллографа. Амплитудное значение шумовой составляющей выходного сигнала ИСЭ определено экспериментально и составляет  $\pm 2,32$  мВ, что с доверительной

вероятностью  $P=0,95$  соответствует среднему квадратичному значению абсолютной погрешности изменения:

$$\Delta_E = \pm \frac{U_{ш}}{2} = \pm \frac{2,32}{2} = 1,16 \text{ мВ.}$$

Рассчитаем чувствительность ИСЭ к изменению основного дестабилизирующего фактора – изменение температуры сточных вод, при концентрации неизменной концентрации измеряемого компонента:

$$S_T = \frac{E(pCu_{\min} = 2,7, t) - E(pCu_{\min} = 2,7, t)}{t_{\max} - t_{\min}} = \frac{0,057 - 0,075}{35 - 2} = -0,54 \frac{\text{мВ}}{^\circ\text{C}}.$$

Определим абсолютное значение дополнительной погрешности, обусловленной изменением температуры:

$$\Delta_T = \frac{\Delta E}{S_T} = \frac{1,16}{0,54} = \pm 2,1^\circ\text{C}.$$

Так как измерение концентрации растворенных в воде ионов  $pCu$  выполняется косвенным методом, определим абсолютное значение погрешности косвенного измерения:

$$\Delta_{pCu} = k \cdot \sqrt{\left(\frac{\partial pCu}{\partial E} \cdot \Delta_E\right)^2 + \left(\frac{\partial pCu}{\partial T} \cdot \Delta_T\right)^2},$$

где  $\frac{\partial pCu}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{E_0 - E}{k \cdot T} \right) = -\frac{1}{k \cdot T}$ ;  $\frac{\partial pCu}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{E_0 - E}{k \cdot T} \right) = -\frac{E_0 - E}{k \cdot T^2}$  – частные производные функции по переменным  $E$  и  $T$  при доверительной вероятности  $P=0,95$   $K(P)=1,1$ , значит

$$\begin{aligned} \Delta_{pCu} &= 1,1 \cdot \sqrt{\left(-\frac{1}{k \cdot T} \cdot \Delta_E\right)^2 + \left(-\frac{E_0 - E}{k \cdot T^2} \cdot \Delta_T\right)^2} = \\ &= \sqrt{\left(-\frac{1}{1,984 \cdot 10^{-4} \cdot 293} \cdot 1,16 \cdot 10^{-3}\right)^2 + \left(-\frac{25 \cdot 10^{-3} - 65 \cdot 10^{-3}}{1,984 \cdot 10^{-4} \cdot 293^2} \cdot 2,1\right)^2} = \\ &= 1,1 \cdot \sqrt{3,982 \cdot 10^{-4} + 0,243 \cdot 10^{-4}} = 0,023. \end{aligned}$$

Относительная величина погрешности измерения концентрации ионов меди при учете и компенсации температурного дрейфа выходного сигнала ИСЭ составляет:

$$\delta = \frac{\Delta_{pCu}}{pCu_{\min}} \cdot 100 \% = \frac{\pm 0,023}{2,7} \cdot 100 \% = \pm 0,9 \%.$$

Поэтому для измерительного контроля концентрации ионов меди в сточных водах в диапазоне измерений от 2 до 50 мг/м<sup>3</sup> с относительной погрешностью измерения не более 1% необходимо выполнять учет и компенсацию изменения температуры выходного сигнала измерительного преобразователя. Требования к каналу измерения температуры:

- диапазон измерения температуры, °C от +2 до +35;
- абсолютная погрешность измерения температуры, °C не более  $\pm 2,1$ .

Для измерения температуры анализируемой пробы используется датчик измерения температуры, который подключен к соответствующему измерительному каналу прибора. Измерительный прибор, разрабатывается,

конструктивно виконан в виді двох блоків.

– Виносний блок, що містить в своєму складі канал вимірювання концентрації міді та температури природної води.

– Базовий блок, що містить вичислювач концентрації міді, пристрій відображення вимірної інформації ( $pCu, T$ ), джерело живлення.

Алгоритм роботи вимірної пристрою наступний:

1. Різниця потенціалів на іоноселективних електродах пропорційна концентрації міді в стічних водах, поступає на електрометричний підсилювач.

2. Сигнал температури аналізованої проби перетворюється терморезистором, який включений в відповідну гілку вимірної мосту, в електричний і поступає на вимірний підсилювач. Сигнали поступають на нормуючі підсилювачі, які приводять їх до необхідного рівня.

3. Мультиплексор аналогових сигналів по черзі видає сигнали на пристрій вибірки-зберігання. Час переключення каналів визначає мікропроцесор.

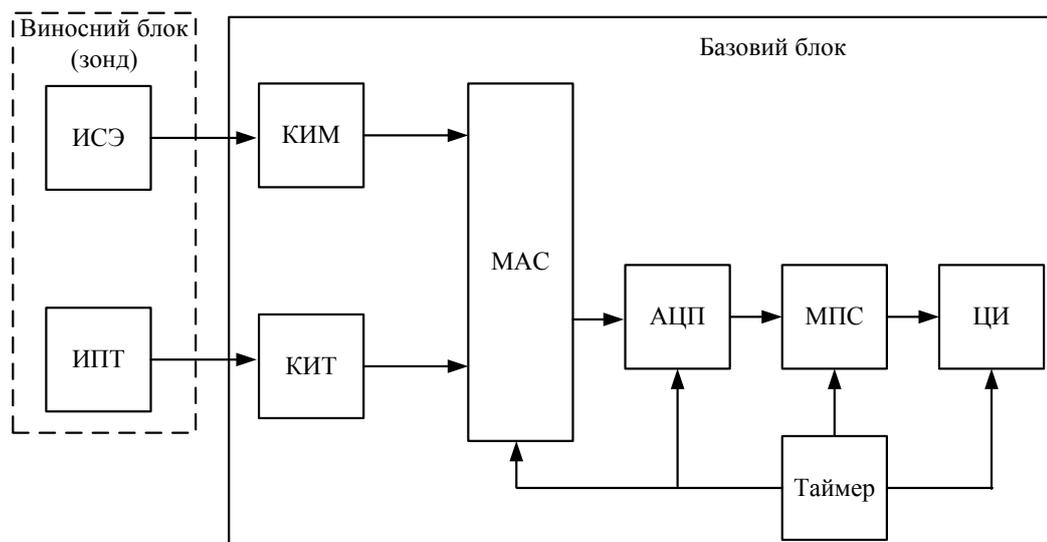


Рисунок 2 – Структурна схема пристрою контролю концентрації іонів міді в стічних водах

4. Електричні аналогові сигнали перетворюються АЦП в двоїчні коди. Керуючі сигнали на початок перетворення та видачу коду, видає мікропроцесор. Коди поступають на буфер прийому-передачі і після цього на мікропроцесор. В постійно-запам'ятовує пристрої (ПЗУ) зберігаються константи та програми обробки даних.

5. В результат вимірювання концентрації міді в стічних водах вноситься поправка по температурою.

6. Пристрій індикації виводить інформацію про концентрації міді в стічних водах безпосередньо на корпусі пристрою.

Структурна схема вимірної пристрою контролю концентрації міді

представлена на рисунку 2. На рисунку 2 обозначено: ИСЭ - ионселективный электрод; ИПТ - измерительный преобразователь температуры; КИМ - канала измерения меди; КИТ - канал измерения температуры; МАС - мультиплексор аналоговых сигналов; АЦП - аналого-цифровой преобразователь; МПС - микропроцессорная система; ЦИ - цифровая индикация; таймер - часы реального времени.

### Выводы

1. Произведен расчет математической модели канала измерения концентрации меди с учетом дестабилизирующих факторов, в основу которого было положено уравнение Нернста, приведена градуировочная характеристику ИСЭ в диапазоне измеряемой концентрации меди от 2 до 50 мг/м<sup>3</sup>, что соответствует водородному показателю от 2 до 3,5°С.

2. Для измерительного контроля концентрации ионов меди в сточных водах в диапазоне измерений от 2 до 50 мг/м<sup>3</sup> с относительной погрешностью измерения не более 1 % необходимо выполнять учет и компенсацию изменения температуры выходного сигнала измерительного преобразователя.

3. Разработаны требования к каналу измерения температуры:

- диапазон измерения температуры, °С от +2 до +35;
- абсолютная погрешность измерения температуры, °С не более ± 2,1.

4. Представлена структурная схема прибора контроля концентрации ионов меди в сточных водах.

### Література

1. Stevens Water Monitoring Systems, Inc. [Электронный ресурс] / Physicochemical Parameters of Natural Waters. – Электронные данные. – Режим доступа: <http://www.stevenswater.com/articles/waterparameters.aspx>. – Дата доступа: апрель 2014. – Загл. с экрана.

2. Шевчук И.А. Ионселективные электроды в анализе природных и промышленных объектов / И.А. Шевчук, Т.Н. Симонова. – Донецк: «Норд-компьютер», 2007. – 206 с.

3. Научно-производственное предприятие «Биомер». [Электронный ресурс] / Измерительный электрод ЭЛИС-131 (Cu) (лабораторный). – Электронные данные. – Режим доступа: [http://www.biomer.ru/index.php?part=production&item\\_id=219](http://www.biomer.ru/index.php?part=production&item_id=219). – Дата доступа: апрель 2014. – Загл. с экрана.

4. Научно-производственное объединение "Измерительная техника". [Электронный ресурс] / Электроды серии ЭС-1(лабораторные, промышленные). – Электронные данные. – Режим доступа: <http://www.izmtch.ru/es1/>. – Дата доступа: апрель 2014. – Загл. с экрана.

Надійшла до редакції 16.05.2015