

УДК 535.08; 681.7.08

## ОЦІНЮВАННЯ ПОХИБОК КЛАСИЧНОГО ДИФЕРЕНЦІЙНОГО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО МЕТОДУ ВИМІРЮВАЛЬНОГО КОНТРОЛЮ КОНЦЕНТРАЦІЇ

Дроменко В. Б.

Київський національний університет технологій та дизайну

*В статті наведені результати розрахунку оцінювання впливу на результат вимірювання концентрації зміщення функції перетворення вимірювального каналу з урахуванням похибки від нестабільності її положення; показника оптичного послаблення, що вноситься стінками кювети та елементами оптичного тракту; показника забруднення скла кювети при застосуванні диференційного спектрофотометричного методу вимірювального контролю концентрації досліджуваної речовини.*

**Ключові слова:** диференційний спектрофотометричний метод вимірювального контролю концентрації, результат вимірювання концентрації, оптично прозорі та забарвлені бінарні розчини

Характеристики оптико-абсорбційного методу вимірювального контролю концентрації розчинів визначаються перш за все точністю реєстрації та значенням зміни потужності потоку оптичного випромінювання (ПОВ), що пройшов через поглинаюче середовище, і можливістю виділення окремих ліній (смуг) поглинання досліджуваних речовин.

Підвищення чутливості та селективності а, отже, і точності оптико-абсорбційного методу вимірювального контролю концентрації розчинів досягається шляхом збільшення товщини поглинаючого шару розчину, підвищенням роздільної здатності вимірювача, а також використанням різноманітних прийомів формування і обробки аналітичного сигналу.

Однак на практиці збільшення товщини поглинаючого шару розчину та підвищення роздільної здатності вимірювача не завжди можливе і потребує застосування складних технічних засобів та приладів. Тому, більш перспективними, на наш погляд, являються різноманітні прийоми формування і обробки аналітичного сигналу. В першу чергу це відноситься до методу диференційної спектрофотометрії, який використовуються для визначення речовин у широкому діапазоні концентрацій. Такий метод частіше за все застосовують в автоматичних абсорбційних засобах вимірювального контролю [1], при атестації аналітичних методик та стандартних зразків [2].

Математична модель класичного диференційного методу вимірювання концентрації

речовин [3], яка складається з системи рівнянь

$$\left. \begin{aligned} \Phi_1 &= \Phi_0 \cdot e^{-k_1 C_1 l}, \\ \Phi_2 &= \Phi_0 \cdot e^{-k_1 C_x l} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

та рівняння вимірювання

$$C_x = \frac{\ln(\Phi_1/\Phi_2) + k_1 \cdot C_1 \cdot l}{k_1 \cdot l}, \quad (2)$$

де  $C_x$  – концентрація досліджуваного розчину;  $C_1$  – розчин з нормованою за значенням концентрацією досліджуваної речовини;  $k_1$  – питомий коефіцієнт (показник) послаблення, який залежить від природи речовини, температури, розчинника і довжини хвилі випромінювання;  $l$  – товщина поглинаючого шару розчину;  $\Phi_0$  – нормована за значенням потужність ПОВ при  $\{C_x\} = 0$ ;  $\Phi_1, \Phi_2$  – потужності монохроматичного потоку, що пройшли через шари розчину з нормованою за значенням концентрацією досліджуваної речовини та досліджуваного розчину, відповідно.

#### **Постановка завдання**

Аналіз зазначеної математичної моделі показав її неадекватність, оскільки не враховано вплив на результат вимірювання зміщення функції перетворення (ФП) вимірювального каналу з урахуванням похибки від нестабільності її положення; показника оптичного послаблення, що вноситься стінками кювети та елементами оптичного тракту; показника забруднення скла кювети. Визначимо характер впливу цих факторів.

#### **Об'єкт та методи дослідження**

Об'єктом дослідження є процес вимірювального контролю концентрації оптично прозорих та забарвлених бінарних розчинів.

Методи дослідження ґрунтуються на загальних положеннях: теорії взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною, фізико-хімічної теорії розчинів та чисельних методах розв'язання систем лінійних та нелінійних рівнянь величин.

#### **Результати дослідження та їх обговорення**

Адекватною моделлю поглинання ПОВ, яке проходить через кювету з речовиною, є модель, що враховує вплив перерахованих вище факторів на результат вимірювання досліджуваної концентрації  $C_x$ , і має вигляд системи строгіших рівнянь величин

$$\left. \begin{aligned} U_1' &= S_{\text{л}}' \cdot \Phi_0 \cdot e^{(-k_1 C_1 l - B_{\text{оп}} - B_{\text{ск}})} + \Delta U', \\ U_2' &= S_{\text{л}}' \cdot \Phi_0 \cdot e^{(-k_1 C_x l - B_{\text{оп}} - B_{\text{ск}})} + \Delta U' \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

та рівняння вимірювання

$$C_x' = \frac{\ln\left(\frac{U_1'}{U_2'}\right) + k_1 \cdot C_1 \cdot l}{k_1 \cdot l} \quad (4)$$

де  $S_{\text{л}}'$  – крутість перетворення монохроматичного випромінювання у напругу;  $\Delta U'$  – зміщення ФП з урахуванням похибки від нестабільності її положення (дрейф нуля);  $B_{\text{оп}}$  – показник оптичного послаблення, що вноситься стінками кювети та елементами оптичного тракту;  $B_{\text{ск}}$  – показник забруднення скла кювети.

Відносна методична похибка результату вимірювання дійсного значення концентрації  $C_x$  становить

$$\delta_{\text{м}} = \frac{\Delta C_x}{C_x} \cdot 100\% = \frac{C_x' - C_x}{C_x} \cdot 100\% \quad (5)$$

*Вплив поглинання потужності ПОВ стінками кювети та елементами оптичного тракту на результат вимірювання дійсного значення концентрації  $C_x$  досліджуваної речовини.*

Обчислювальні експериментальні дослідження проводились для розчину срібла (Ag) з дитизоном ( $\text{CCl}_4$ ) при питомому коефіцієнті поглинання  $k_{1_{\text{Ag}}} = 0,28 (\% \cdot \text{см})^{-1}$  [4], потужності потоку оптичного випромінювання  $\Phi_0 = 1 \text{ мВт}$ , крутості перетворення оптичного випромінювання у напругу  $S_{\text{л}}' = 140 \text{ мВ/мВт}$ , дрейфі нуля  $\Delta U' = 0,01 \text{ мкВ}$ , товщині поглинаючого шару розчину  $l = 1 \text{ см}$ , нормованому за значенням концентрації  $C_1 = 4,5\%$  (ваг.) розчині порівняння.

Для досліджень був взятий діапазон концентрації  $C_x$  до 30% (ваг.), оскільки в більшості випадків на підприємствах електрохімічної та електронної промисловостей не можливо отримати технологічні розчини з більшим значенням концентрації.

Обчислення проводились з використанням прикладного програмного забезпечення *Mathcad 2000 Professional*.

Розрахунки відносної похибки визначення концентрації  $C_x$  за вищенаведеною математичною моделлю при декількох різних значеннях показника  $B_{\text{оп}}$  оптичного послаблення, що вноситься стінками кювети та елементами оптичного тракту, та показника  $B_{\text{ск}}$  забруднення скла кювети, показали наступне (рис. 1).

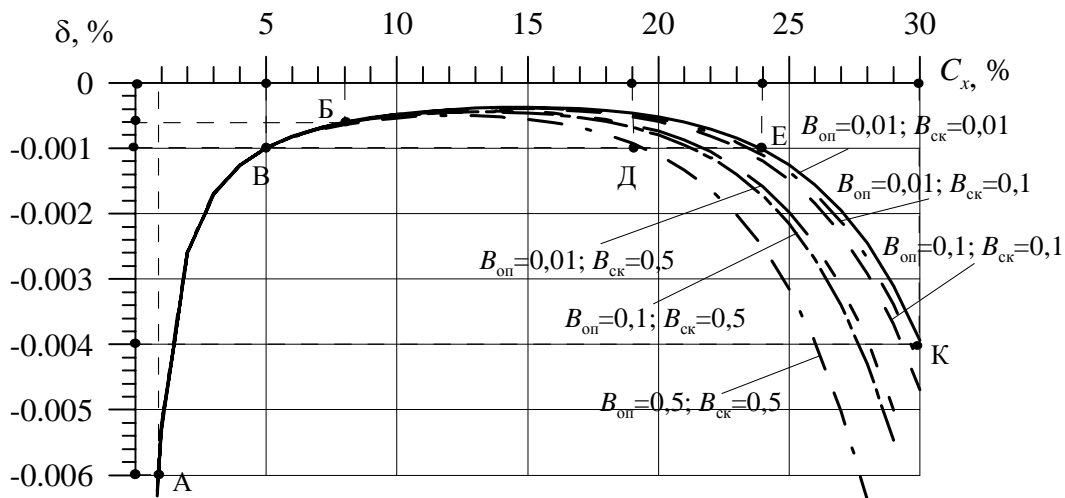


Рис. 1. Залежність відносної похибки концентрації розчинів, що обумовлена поглинанням потужності потоку оптичного випромінювання стінками кювети та елементами оптичного тракту

Залежності відносної похибки концентрації при різних значеннях показника  $B_{оп}$  оптичного послаблення та показника  $B_{ск}$  забруднення скла кювети співпадають в діапазоні початкових концентрацій до 8% (рис. 1, т. А і т. Б). Відносна похибка досягає максимальних значень при концентраціях слідів речовин і становить  $-5,38\%$ . Це пов'язано з суттєвим впливом похибки приготування нормованого за значенням концентрації  $C_1$  розчину порівняння, вплив якої на результат вимірювання був детально розглянутий у [5].

При зростанні концентрації до  $C_x = 0,88\%$  (ваг.) відносна похибка поступово зменшується від  $-5,38\%$  до  $-6 \cdot 10^{-3}\%$  (рис. 1, т. А), а при концентрації  $C_x = 8\%$  (ваг.) становить  $-6,15 \cdot 10^{-4}\%$  (рис. 1, т. Б). При подальшому зростанні концентрації до  $C_x = 30\%$  (ваг.) відносна похибка зростає, але при показниках  $B_{оп} = 0,01$  та  $B_{ск} = 0,01$  не перевищує  $-4 \cdot 10^{-3}\%$  (рис. 1, т. К).

Найкращі результати, щодо відносної похибки, мають місце при вимірюванні концентрації в діапазоні значень  $5 \leq \{C_x\} \leq 19(24)$ , де вона не перевищує  $-1 \cdot 10^{-3}\%$  (рис. 1, т. В і т. Д (т. Е)).

*Вплив зміни товщини поглинаючого шару розчину на похибку вимірювання.*

Як було показано у [6], товщина поглинаючого шару досліджуваної речовини може змінюватись за рахунок зміни лінійних розмірів кювет під дією дестабілізуючих факторів, наприклад температури.

Математична модель класичного диференційного спектрофотометричного методу визначення концентрації з урахуванням зміни товщини поглинаючого шару речовини має наступний вигляд

$$\left. \begin{aligned} U_1'' &= S_{\lambda}' \cdot \Phi_0 \cdot e^{(-k_1 C_1 (l + \Delta_l) - B_{\text{оп}} - B_{\text{ск}})} + \Delta U', \\ U_2'' &= S_{\lambda}' \cdot \Phi_0 \cdot e^{(-k_1 C_x (l + \Delta_l) - B_{\text{оп}} - B_{\text{ск}})} + \Delta U' \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

а рівняння вимірювання –

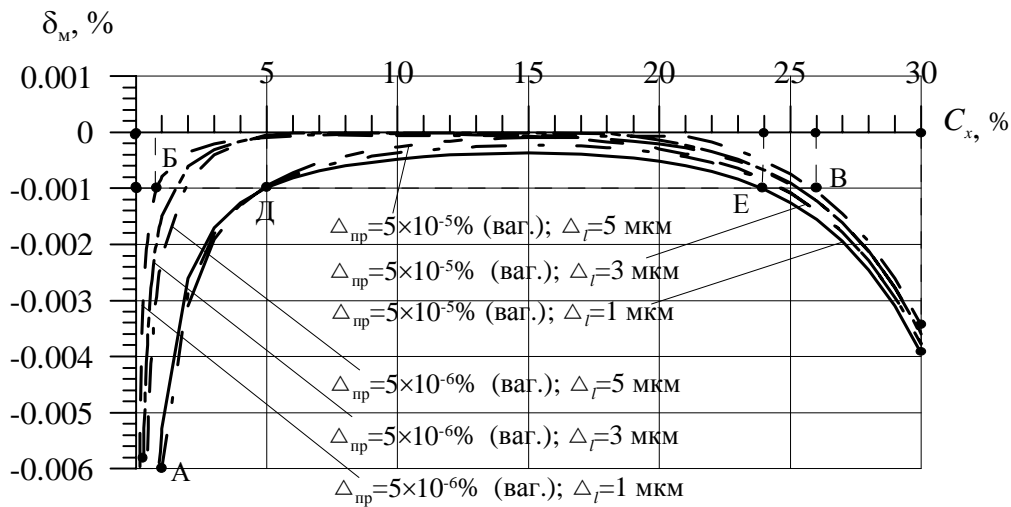
$$C_x'' = \frac{\ln\left(\frac{U_1''}{U_2''}\right) + k_1 \cdot C_1 \cdot l}{k_1 \cdot l}. \quad (7)$$

Відносна похибка результату вимірювання дійсного значення концентрації  $C_x$  визначається за рівнянням (5).

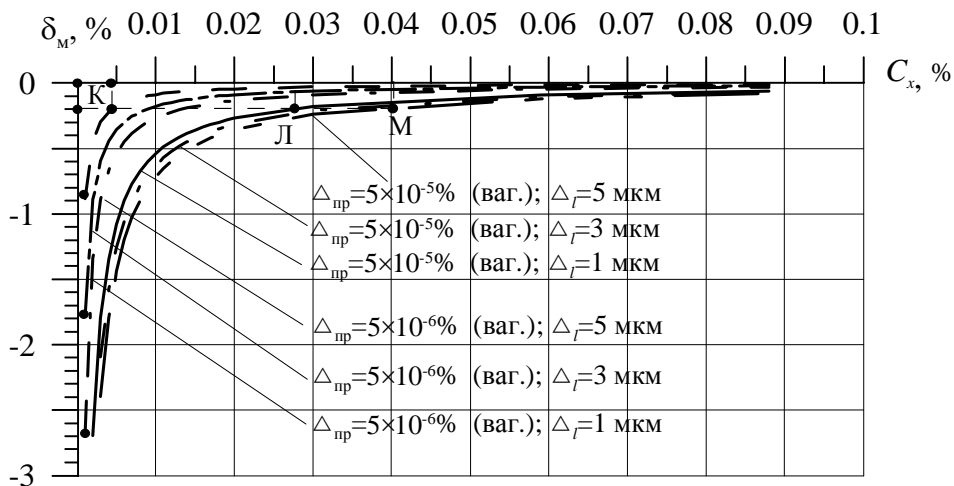
Проаналізуємо математичну модель, яка складається з системи рівнянь величин (6) та рівняння вимірювання (7), при декількох значеннях зміни лінійних розмірів кювет. Крім того, розглянемо випадки приготування нормованого за значенням концентрації  $C_1$  розчину порівняння з використанням аналітичних ваг з ціною поділки 0,1 мг та аналітичних прецизійних ваг з ціною поділки 0,01 мг. В першому випадку значення абсолютної похибки  $\Delta_{\text{пр}}$  не перевищує  $\pm 5 \cdot 10^{-5}\%$  (ваг.), а у другому –  $\Delta_{\text{пр}}$  не перевищує  $\pm 5 \cdot 10^{-6}\%$  (ваг.).

Результати проведеного аналізу зображені на рис. 2 у вигляді залежностей відносної похибки концентрації розчинів при декількох значеннях зміни лінійних розмірів кювет та при двох значеннях похибки приготування розчину порівняння.

Природно, що при похибці  $\Delta_{\text{пр}}$  приготування розчину порівняння, яка не перевищує  $\pm 5 \cdot 10^{-6}\%$  (ваг.), відносна похибка класичного диференційного спектрофотометричного методу визначення концентрації є меншою в порівнянні з похибкою вимірювання дійсного значення концентрації при похибці  $\Delta_{\text{пр}}$  приготування розчину порівняння, яка не перевищує  $\pm 5 \cdot 10^{-5}\%$  (ваг.). Так найкращі результати, щодо відносної похибки, мають місце при вимірюванні концентрації в діапазоні значень  $0,8(5) \leq \{C_x\} \leq 26(24)$  (рис. 2, а, т. Б (т. Д) та т. В (т. Е)), де вона не перевищує  $-1 \cdot 10^{-3}\%$  при однаковому значенні  $\Delta_l = 1\text{мм}$  зміни товщини поглинаючого шару речовини.



а



б

Рис. 2. Залежність відносної похибки концентрації розчинів, що обумовлена зміною товщини шару розчину:  
а – весь діапазон можливих концентрацій;  
б – початковий діапазон концентрацій до 0,1% (ваг.)

В початковому діапазоні концентрацій  $C_x$  до 0,1%(ваг.) (рис. 2, б) відносна похибка нелінійно збільшується і досягає  $\delta_m = -(5,38...7,18)\%$  (на рис. 2 не показано) при  $\Delta_{np} = 5 \cdot 10^{-5}\%$  (ваг.) та  $\delta_m = -(0,88...2,68)\%$  при  $\Delta_{np} = 5 \cdot 10^{-6}\%$  (ваг.).

Відносна похибка зменшується до  $-0,2\%$  і не перевищує цього значення в діапазоні концентрацій  $C_x \geq 0,004\%$  (ваг.) при  $\Delta_{np} = 5 \cdot 10^{-6}\%$  (ваг.);  $\Delta_l = 1$ мкм (рис. 2, б, т. К) та  $C_x \geq 0,027\%$  (ваг.) при  $\Delta_{np} = 5 \cdot 10^{-5}\%$  (ваг.);  $\Delta_l = 1$ мкм (рис. 2, б, т. Л). При

$\Delta_{\text{пр}} = 5 \cdot 10^{-5}\%$  (ваг.);  $\Delta_l = 5 \text{ мкм}$  діапазон концентрацій, де відносна похибка не перевищує  $-0,2\%$ , звужується і складає  $C_x \geq 0,04\%$  (ваг.) (рис. 2, б, т. М).

*Вплив зміни потужності джерела оптичного випромінювання*

Для визначення впливу зміни потужності джерела оптичного випромінювання проаналізуємо математичну модель класичного диференційного спектрофотометричного методу визначення концентрації, яка складається з системи (6) когерентних рівнянь величин та рівняння вимірювання (7), при декількох значеннях потужності потоку оптичного випромінювання. На рис. 3 залежностями представлені результати проведених досліджень при декількох значеннях потужності потоку оптичного випромінювання.

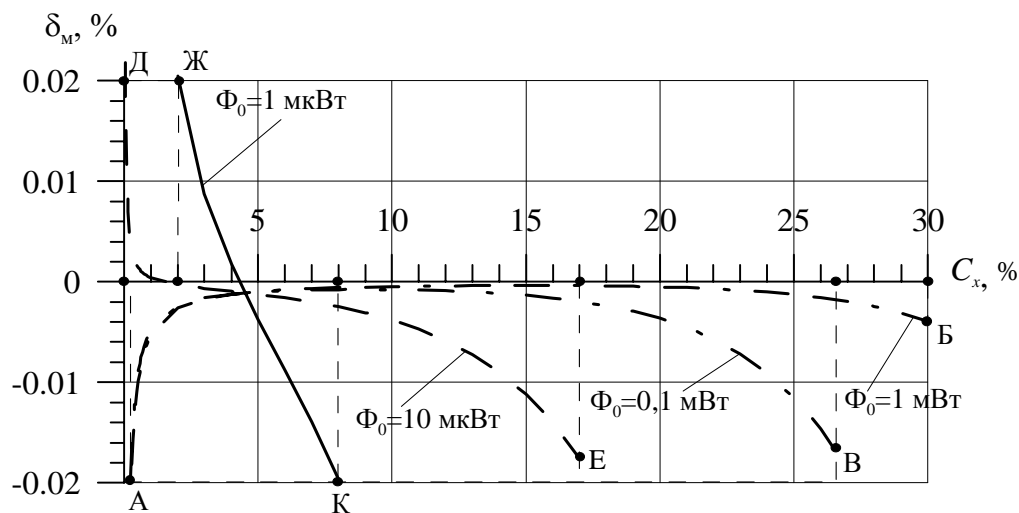


Рис. 3. Залежність відносної похибки концентрації розчинів, що обумовлена зміною потужності потоку оптичного випромінювання

Порівняльний аналіз відносної похибки при різних значеннях потужності потоку оптичного випромінювання  $\Phi_0$  показав, що при збільшенні потужності відносна похибка  $\delta_m$  зменшується. Найкращі результати отримані при потужності ПОВ  $\Phi_0 = 1 \text{ мВт}$  і в межах діапазону вимірювання концентрації речовини  $0,25 \leq \{C_x\} \leq 30$  відносна похибка не перевищує  $-0,02\%$  (рис. 3, т. А та т. Б). При вимірюванні вельми малих концентрацій (менших за  $0,25\%$ ) відносна похибка  $\delta_m$  нелінійно збільшується і складає  $-5,384\%$  (на рис. 3 не показано) при концентрації речовини  $C_x = 1 \cdot 10^{-3}\%$  (ваг.).

В інших випадках, при відносній похибці  $\delta_m$ , що не перевищує  $\pm 0,02\%$ , діапазон вимірювання концентрацій речовини звужується на 12,5% до значень  $0,25 \leq \{C_x\} \leq 26,5$  при потужності монохроматичного ПОВ  $\Phi_0 = 0,1$  мВт (рис. 3, т. А та т. В) та на 43,5% до значень  $0,05 \leq \{C_x\} \leq 17$  при потужності монохроматичного ПОВ  $\Phi_0 = 10$  мкВт (рис. 3, т. Д та т. Е). При  $\Phi_0 = 1$  мкВт відносна похибка  $\delta_m = \pm 0,02\%$  забезпечується лише в діапазоні значень концентрації  $2 \leq \{C_x\} \leq 8$  (рис. 3, т. Ж та т. К), що звужує діапазон вимірювання концентрації на 80%. При збільшенні концентрацій до 30% відносна похибка нелінійно збільшується і становить  $\delta_m = -0,039\%$  при  $\Phi_0 = 0,1$  мВт,  $\delta_m = -0,379\%$  при  $\Phi_0 = 10$  мкВт та  $\delta_m = -3,339\%$  при  $\Phi_0 = 1$  мкВт. При вимірюванні вельми малих концентрацій ( $\{C_x\} \leq 0,1$ ) відносна похибка також збільшується і складає  $\delta_m = -4,793\%$  при  $\Phi_0 = 0,1$  мВт,  $\delta_m = 1,122\%$  при  $\Phi_0 = 10$  мкВт та  $\delta_m = 60,259\%$  при  $\Phi_0 = 1$  мкВт для концентрації речовини  $C_x = 0,01\%$  (ваг.).

### **Висновки**

Суттєвий вплив абсолютної похибки зміни товщини поглинаючого шару на відносну похибку класичного диференційного спектрофотометричного методу має місце при вимірюванні концентрацій слідів речовини. Причому, вплив абсолютної похибки приготування розчину порівняння більш суттєвий, ніж похибки зміни товщини поглинаючого шару.

З отриманих результатів можна зробити висновок, що розширення діапазону вимірювання досліджуваної концентрації  $C_x$  можливе тільки при збільшенні потужності ПОВ. В цьому випадку забезпечується підтримка відносної похибки в певних межах.

### **ЛІТЕРАТУРА**

1. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. / Г. Юинг. – [Пер. с англ.] – М.: Мир, 1989. – 608 с.
2. Булатов М. И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. / М. И. Булатов, И. П. Калинин. – [5-е изд., перераб.] – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
3. Барковский В. Ф. Дифференциальный спектрофотометрический анализ. / В. Ф. Барковский, В. И. Ганопольский. – М.: Химия, 1969. – 169 с.



4. Бреслер П. И. Оптические абсорбционные газоанализаторы и их применение. / П. И. Бреслер – Л.: Энергия. Ленингр. отд-ние, 1980. – 164 с.
5. Дроменко В. Б. Оцінювання похибки приготування нормованих за значенням концентрацій розчинів порівняння / В. Б. Дроменко, В. А. Полонський. // Технології та дизайн . – 2013. – № 4. – Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/j-pdf/td\\_2013\\_4\\_3.pdf](http://nbuv.gov.ua/j-pdf/td_2013_4_3.pdf)
6. Дроменко В. Б. Оптико-абсорбційний метод вимірювального контролю концентрації бінарних розчинів з автоматичною корекцією похибок, Дис... канд. техн. наук. / Дроменко Валерія Борисівна. – Київ, 2009 – 203 с.

**Дроменко В. Б.**

***Оценивание погрешностей классического дифференциального спектрофотометричного метода измерительного контроля концентрации***

*В статье приведены результаты расчета оценивания влияния на результат измерения концентрации смещения функции преобразования измерительного канала с учетом погрешности от нестабильности ее положения; показателя оптического ослабления, которое вносится стенками кюветы и элементами оптического тракта; показателя загрязнения стекла кюветы при применении дифференциального спектрофотометричного метода измерительного контроля концентрации исследуемого вещества.*

**Ключевые слова:** *дифференциальный спектрофотометричный метод измерительного контроля концентрации, результат измерения концентрации, оптически прозрачные и окрашенные бинарные растворы*

**Dromenko V. B.**

***Evaluation of errors of classic differential spectrophotometric method of measurement control concentration***

*In the article there are given the calculations results of influence on the measuring concentration result of displacement of transformation function of the measuring channel taking into account an error from instability of its position; the optical attenuation index which is brought in the cell walls and elements of optical path; index of cell glass contamination at application of differential spectrophotometric method of measurement control concentration of the test substance.*

**Keywords:** *differential spectrophotometric method of measurement control of concentration, result of concentration measuring, optically transparent and coloured binary solutions*