

5. ГОСТ 12.0.003—74. Система стандартов безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.

6. Колерский С. В. О воспроизведении единицы пространственной плотности электрического заряда ионизированного воздуха и аэрозоля // Измерительная техника. 1987. Т. 30. № 2. С. 199—201; Kolerskii S. V. Reproduction of an electric charge volume density unit for ionized air and aerosol // Measurement Techniques. 1987. V. 30. N 2. P. 199—201.

7. Колерский С. В., Мезрин М. Ю., Колерская С. С. О создании эталона объемной плотности электрического заряда и счетной концентрации аэроионов // VI Рос. конф. по атмосферному электричеству: Материалы конф. Н. Новгород, 2007. С. 81—82.

8. Колерский С. В. и др. Аппаратура для измерения и воспроизведения единицы объемной плотности электрического заряда ионизированного воздуха // Измерительная техника. 2009. № 7. С. 765—767; Kolerskii S. V. et al. Apparatus for measuring and reproducing the unit of volume density of electric charge of ionized air // Measurement Techniques. 2009. V. 52. N 7. P. 765—767.

9. ГЭТ 177—2010. Государственный первичный эталон единиц объемной плотности электрического заряда ионизированного воздуха и счетной концентрации аэроионов.

10. ГОСТ Р 8.646—2008. ГСИ Государственная поверочная схема для средств измерений объемной плотности электрического заряда ионизированного воздуха и счетной концентрации аэроионов.

11. Карпов О. В. и др. Государственный первичный эталон единиц объемной плотности электрического заряда ионизированного воздуха и счетной концентрации аэроионов // Измерительная техника. 2011. № 1. С. 3—7; Karpov O. V. et al. State primary standard for the units of volume density of electrical charge of ionized air and the number density of air ions state standards // Measurement Techniques. 2011. V. 54. N 1. P. 1—7.

12. Р 50.2.022—2002. ГСОЕИ. Счетчики аспирационные легких ионов. Методика поверки.

13. ГОСТ ИСО 14644-1—2002. Чистые помещения и связанные с ними контролируемые среды. Часть 1. Классификация чистоты воздуха.

Дата принятия 14.01.2013 г.

681.785.2:501.22

Алгоритмы и схемы структурной коррекции для повышения точности аналитических приборов

М. А. КАРАБЕГОВ

Научно-производственное объединение «ЦНИИТМАШ», Москва, Россия

Рассмотрены алгоритмы и схемы структурной коррекции, которые предполагают повышение точности аналитических приборов.

Ключевые слова: аналитические приборы, алгоритмы и схемы структурной коррекции.

The algorithms and schemes of structural correction to improve the accuracy of analytical instruments are considered.

Key words: analytical instruments, algorithms and schemes of structural correction.

Динамика глобальной и региональной экологической ситуации, модернизация и усложнение технологических процессов, создание новых производств, основанных на передовых технологиях и аппаратуре, особенно в обрабатывающих отраслях, повышение требований к параметрам и безопасности природных и технологических сред требуют ускоренного развития автоматической измерительной техники, улучшения ее информационных возможностей и метрологических характеристик. В современных условиях контроль параметров природной среды и технологий, связанных с разными видами химического передела, повышает требования к аналитической измерительной технике, выполняющей физико-химические измерения, в части обеспечения высоких метрологических, технических, экономических и других показателей, точности и инвариантности в разных усло-

виях эксплуатации. Аналитические приборы актуальны, с их применением определяют прямые показатели качества продукции — состав и свойства. Круг задач, решаемых при использовании аналитических приборов, охватывает измерения параметров жидких, газообразных и твердых веществ практически во всех отраслях. Жидкие среды — растворы и дисперсные системы — наиболее распространенные природные и технологические объекты физико-химического контроля. Аналитические измерительные задачи многообразны, они обусловлены составом, состоянием и другими параметрами контролируемых сред, условиями измерений, требованиями к их результатам. Основной задачей аналитических измерений является определение концентрации (количества) и (или) свойств растворенного и(или) взвешенного вещества с заданной точностью. Измерения выполня-

ются в условиях значительного влияния помех, обусловленных флуктуациями параметров контролируемых сред, звеньев приборов, внешних условий. Для обеспечения инвариантности к влиянию помех эффективным является метод структурной коррекции [1], методологическая основа которого базируется на математических моделях, алгоритмах и принципах построения структурных схем. Эффективен и распространен принцип двухканальных измерений, когда в схеме формируется канал коррекции, сигналы которого вместе с сигналами информативного канала по специальному алгоритму преобразуются в выходной сигнал, инвариантный к воздействию помех. Также распространены измерительные схемы многоканальные, компенсационные, с обратными связями, дифференциальные и др. Ниже приведены некоторые алгоритмы и схемы структурной коррекции автоматических аналитических приборов, обеспечивающие инвариантность к влиянию помех и повышение точности результатов измерений.

Рефрактометрическое определение концентрации веществ, базирующееся на функциональной связи с показателем преломления в бинарных и сложных средах, распространено в практике технологического контроля. Автоматические рефрактометры для контроля «прозрачных» жидкостей часто основаны на дифференциальном методе Андерсона с кюветой типа разностной призмы. Кювета содержит емкость для протока контролируемой жидкости с показателем преломления n_x и замкнутую емкость для сравнительной жидкости с известным показателем n_3 , помещаемую внутрь проточной для выравнивания температур. Изменение показателя преломления (концентрации) вызывает изменение угла отклонения (перемещение) луча $\Delta\beta$ (информативный параметр), пропорциональное разности $\Delta n = n_x - n_3$. При $\Delta n = 10^{-8} - 10^{-6}$ значение $\Delta\beta < 10^{-1}$.

Основными помехами являются флуктуации температуры контролируемой жидкости, параметров звеньев приборов и т. д.

В оптической схеме автоматического рефрактометра (рис. 1) перед кюветой с контролируемой жидкостью размещена призма Дове 4, доразворачивающая излучение на 180° . Излучение источника 1 линзой 2 формируется в параллельный поток, который щелью 3 делится на два луча. Один луч проходит разностную кювету 5 напрямую, другой после раз-

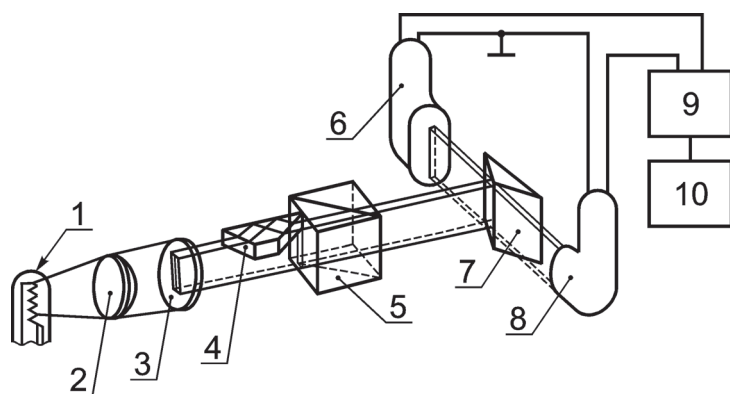


Рис. 1. Схема автоматического рефрактометра с призмой Дове: 1 — источник излучения; 2 — линза; 3 — щель; 4 — призма Дове; 5 — разностная кювета; 6, 8 — фотоприемники; 7 — призма; 9, 10 — преобразующие устройства

ворота в призме 4. Изменение показателя преломления жидкости вызывает отклонение луча, а помехи — дополнительное отклонение. В результате разворачивания направление (знак) отклонения второго луча становится противоположным первому. Лучи разделяются в призме 7. Части одного луча уменьшают освещенность фотоприемника 6 и увеличивают для фотоприемника 8; части другого, наоборот, уменьшают освещенность 8 и увеличивают 6. Выходной сигнал формируется в устройствах 9, 10 по разности сигналов (освещенностей) фотоприемников с одновременной компенсацией сигналов помех.

При малой разности Δn значение угла $\Delta\beta = K\Delta n$, где $K \approx 1$. Разность освещенностей (сигналов) фотоприемников ΔE пропорциональна $\Delta\beta$ и расстоянию l от выходной плоскости кюветы до фотоприемника: $\Delta E = K_1 \Delta\beta l$, где K_1 — коэффициент пропорциональности. Разворачивающее устройство позволило сформировать канал коррекции и реализовать алгоритм, исключивший неконтролируемое отклонение луча, вызванное влиянием помех, без специальных конструкторских решений и корректирующих устройств [2].

В автоматическом рефрактометре результат измерения формируется по значению временного интервала, пропорционального смещению луча (рис. 2). Излучение источника 1 коллиматором 2 формируется в луч 3, проходит разностную кювету 4, призмой Дове 5 перекрывается наполовину по вертикали (рис. 2, б). Модулятор 6 выполнен в виде цилиндра с вертикальными щелями 7. Фотоприемники 8, 9 установлены друг под другом внутри модулятора и смещены по горизонтали (рис. 2, в). При вращении модулятора щели перекрывают фотоприемники. При $\Delta n = 0$ на фотоприемники попадает полный луч 3. При $\Delta n \neq 0$ часть луча, не связанная с призмой Дове, смещается в плоскости фотоприемника 8 на Δx (сигнал U_1); другая часть луча после призмы Дове смещается в противоположную сторону в плоскости фотоприемника 9 на Δx (сигнал U_2). Итоговое смещение составляет $2\Delta x$, чувствительность повышается.

Регистрация результата измерения Δn , пропорционального $2\Delta x$, выполняется по значению интервала времени. При $\Delta n = 0$ в момент t_2 реализуется условие $U_1(t_2) = U_2(t_2) = E_0$, где E_0 — опорное напряжение. При $\Delta n \neq 0$ луч разделяется, условия $U_1(t) = E_0$ и $U_2(t) = E_0$ выполняются в моменты t_1, t_3 , фиксируется интервал $\Delta t = t_3 - t_1$, пропорциональный $2\Delta x$; регистрируется значение Δn . При изменении освещенности фотоприемников, вызванных неконтролируемыми изменениями интенсивности излучения, оптической плотности, цветности контролируемой жидкости, амплитуды сигналов $U_1(t), U_2(t)$ изменяются на $U_1^1(t), U_2^1(t)$, но значение интервала времени $\Delta t = t_3 - t_1 = t_3^1 - t_1^1$ сохраняется.

В схеме обеспечена инвариантность результатов измерений к влиянию помех, повышена чувствительность, расширен диапазон измерений [3].

Фотометрический (спектрофотометрический) метод — один из наиболее распространенных в аналитической практике. Метод лежит в основе молекулярного спектрального анализа, определения параметров рассеяния, поглощения, пропускания, отражения излучения после взаимодействия с контролируемой средой и широко применяется для анализа растворенных (взвешенных) веществ в жидкостях. Закон Бугера—Ламберта—Бера связывает оптическую плот-

ность раствора D и концентрацию растворенного вещества C : $D = \alpha Cl$, где α — коэффициент поглощения вещества; l — толщина просвечиваемого слоя (оптическая база). Селективность обеспечивается химическими реакциями, выделением спектрального интервала фильтрами или монохроматорами и др. Информативный параметр — интенсивность излучения выделенного спектра после взаимодействия с контролируемой средой. Основные помехи — флуктуации состава матрицы, параметров звеньев и др.

В промышленной практике актуальна задача автоматического контроля концентрации вещества, находящегося в растворе (растворителе) R , состав или параметры которого меняются. Значительной помехой является наличие в растворе неконтролируемого остатка определяемого вещества после предыдущего измерения. Задача эффективно решается автоматическим фотометром, в схеме которого применены оптоволоконные элементы (рис. 3). В информативном канале излучение источника 1 линзой 2 через фильтр 3, кювету 5, световод 6 направляется на фотоприемник 8. В канале коррекции излучение источника 12 линзой 11 через фильтр 3, кювету 10, световод 9 также направляется на фотоприемник 8. Излучение модулируется обтюратором 4. Раствор с остатком определяемого вещества R и веществом C поступает в полость кюветы 5 с большей оптической базой, оттуда в полость кюветы 10 с меньшей базой. Раствор с остатком определяемого вещества R поступает в полость кюветы 10 с большей базой, оттуда в полость кюветы 5 с меньшей базой. Размеры соответствующих оптических баз кювет 5, 10 идентичны.

Фотоприемник 8 формирует сигналы информативный U_i и коррекции U_k , являющиеся функциями параметров вещества C , раствора R и элементов схемы S_1, S_2 : $U_i = f(C_6, R_6, R_m, S_1)$; $U_k = f(C_m, R_m, R_6, S_2)$, где индексы б, м соответствуют большей и меньшей оптическим базам полостей кювет 5 и 10.

Фотоприемник 13 формирует вспомогательные сигналы U_1 и U_2 , являющиеся функциями параметров компонентов схемы S_1 и S_2 , не зависящих от параметров вещества C и раствора R : $U_1 = f(S_1)$; $U_2 = f(S_2)$.

Устройства 17, 18 преобразуют сигналы фотоприемников и формируют выходной сигнал y фотометра по алгоритму

$$\begin{aligned} y &= k \lg [U_i / U_k] [U_1 / U_2] = \\ &= k \lg [(C_6, R_6, R_m, S_1) / (C_m, R_m, R_6, S_2)] [S_1 / S_2] = \\ &= k \lg (C_6 / C_m) = KC, \end{aligned}$$

где k — коэффициент пропорциональности; K — коэффициент градуировки.

Реализация алгоритма позволяет сформировать выходной сигнал фотометра как функцию только измеряемой величины C . Исключается влияние помех — флуктуаций параметров раствора, включая остаток определяемого вещества, и элементов схемы — излучателя, фотоприемников, электронных элементов и др. Инвариантность выходного сигнала к воздействию помех обеспечивается в непрерывном режиме. Алгоритм может быть реализован в схеме с одним фотоприемником [4].

В одноканальной схеме автоматического фотометра (один излучатель, один фотоприемник) в циклическом ре-

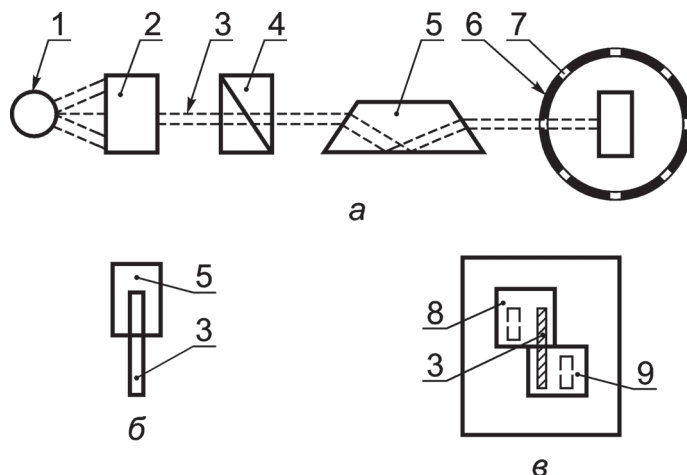


Рис. 2. Схема рефрактометра с регистрацией временного интервала:

1 — источник излучения; 2 — коллиматор; 3 — луч; 4 — разностная кювета; 5 — призма Дове; 6 — модулятор с прорезями 7; 8, 9 — фотоприемники

жиге осуществляются двухканальные измерения. Начальная стадия алгоритма — промыв кюветы, дозирование и фотометрирование контролируемой жидкости, затем фиксируется сигнал U_x , учитывающий изменяющиеся параметры матрицы. Далее в кювету с жидкостью дозируется реагент (реагенты). Полученный в результате реакции раствор, селективно окрашенный по отношению к определяемому веществу C_x , фотометрируется на аналитической длине волны с измерением абсорбции излучения, фиксируется сигнал $U_{x,p}$. Уравнение для определения концентрации имеет вид

$$C_x = A_0 + B_0 D_x = A_0 + B_0 \lg [(U_x - U_m) / (U_{x,p} - U_T)],$$

где A_0, B_0 — начальный сдвиг и угол наклона функции зависимости выходного сигнала от концентрации; D_x — оптическая плотность контролируемой жидкости; $U_x, U_{x,p}$ — выходные сигналы фотометра с контролируемой и окрашенной жидкостями; U_T — «темновой» сигнал.

Коэффициенты A_0, B_0 вычисляются в результате калибровки (перекалибровки) при подстановке вместо C_x концентраций калибровочных растворов C_{max}, C_{min} :

$$A_0 = C_{max} - B_0 \lg [(U_{max} - U_T) / (U_{max,p} - U_T)] = C_{max} - B_0 D_{max};$$

$$\begin{aligned} B_0 &= (C_{max} - C_{min}) / \lg \{ [(U_{max} - U_T) \times \\ &\times (U_{min,p} - U_T)] / [(U_{max,p} - U_T) (U_{min} - U_T)] \} = \\ &= (C_{max} - C_{min}) / (D_{max} - D_{min}), \end{aligned}$$

где D_{max}, D_{min} — оптические плотности жидкостей с концентрациями определяемого вещества C_{max}, C_{min} ; $U_{max,p}, U_{min,p}, U_{max}, U_{min}$ — граничные значения выходных сигналов фотометра с контролируемой и окрашенной жидкостями.

Сигнал $U_{x,p}$ является функцией концентрации вещества C_x и помех — флуктуаций состава матрицы контролируемой жидкости $\Delta_{ж}$ и параметров компонентов схемы $\Delta_{сх}$. Сигнал

U_x является функцией только помех $\Delta_{ж}$, $\Delta_{сх}$. Выходной сигнал y формируется по алгоритму

$$y = U_{x,p} / U_x = f(C_x, \Delta_{ж}, \Delta_{сх}) / f(\Delta_{ж}, \Delta_{сх}) = f(C_x).$$

Алгоритм формирования выходного сигнала позволяет получить точное значение концентрации определяемого вещества C_x , устраняет влияние флуктуаций состава матрицы контролируемой жидкости и интенсивности излучения, загрязнения кюветы, дрейфа электронных элементов. Обеспечивается инвариантность результатов измерений к влиянию помех [5].

Погружной автоматический фотометр (рис. 4) построен с применением оптоволоконных компонентов. Погружная часть выполнена в виде герметичного оптоволоконного зонда. Источники излучения 3, 10 включаются циклически. Фильтр 1 выделяет спектральную область поглощения контролируемой жидкости λ_{1max} , фильтр 13 — спектральную область λ_{2max} , в которой контролируемая жидкость не поглощает излучение.

Излучение источника 3 после линзы 2 и фильтра 1 разделяется. Часть излучения через световоды 16, 17 поступает в зонд 11, ослабляется пропорционально оптической плотности контролируемой жидкости и через световод 9 попадает на фотоприемник 8. Другая часть излучения источника 3 после линзы 2 и фильтра 1 световодом 18 направляется на фотоприемник 19. Коэффициенты пропускания τ в цепи

источник 3 — фотоприемники 8, 19: τ_{x1}^8 — контролируемой

жидкости при λ_{1max} ; τ_{cx1}^7 , τ_{cx1}^8 — звеньев схемы. При включенном источнике 10 после линзы 12 и фильтра 13 излучение разделяется. Часть излучения после световода 15 ослабляется в зонде 11 пропорционально оптической плотности контролируемой жидкости и по световоду 9 направляется на фотоприемник 8. Другая часть излучения после линзы 12 и фильтра 13 световодом 14 направляется на фотоприемник 19. Коэффициенты пропускания в цепи источник 10 — фотоприемники 8, 19: τ_{x2}^8 контролируемой жидко-

сти при λ_{2max} ; τ_{cx2}^7 , τ_{cx2}^8 — звеньев схемы.

Сигналы фотоприемников 8, 19 поступают в вычислительное устройство 7, которое их преобразует и формирует выходной сигнал y согласно алгоритму

$$y = k \lg \left[\left(U_1^8 / U_1^{19} \right) \left(U_2^{19} / U_2^8 \right) \right] + B = k C_x,$$

где $U_1^8 = f(\tau_{x1}^8, \tau_{cx1}^8)$, $U_1^{19} = f(\tau_{cx1}^{19})$ — сигналы фотоприемни-

ков 8, 19 с источником 3; $U_2^8 = f(\tau_{x2}^8, \tau_{cx2}^8)$, $U_2^{19} = f(\tau_{cx2}^{19})$ — сигналы этих фотоприемников с источником 10; C_x — концентрация вещества; B — постоянная величина.

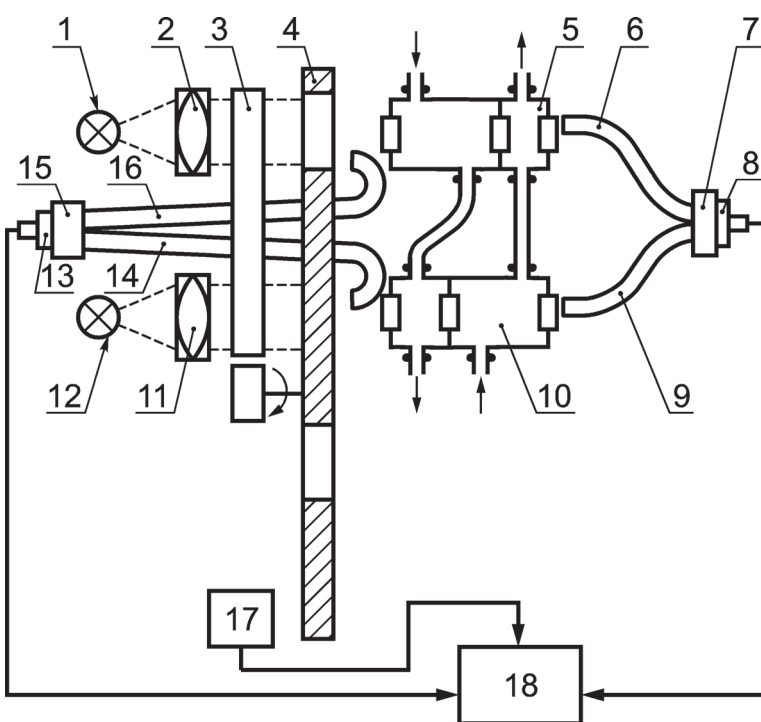


Рис. 3. Схема автоматического фотометра с оптоволоконными элементами:

1, 12 — излучатели; 2, 11 — линзы; 3 — интерференционный фильтр; 4 — obtюратор; 5, 10 — рабочая и сравнительная двухполостные кюветы; 6, 9, 14, 16 — оптоволоконные световоды; 7, 15 — арматура с закрепленными в ней фотоприемниками 8, 13; 17, 18 — преобразующее и регистрирующее устройства

После подстановок имеем $y = k \lg \left[\left(\tau_{x1}^8 \tau_{cx1}^8 / \tau_{cx1}^{19} \right) \times \left(\tau_{cx2}^{19} / \tau_{x2}^8 \tau_{cx2}^8 \right) \right] + B = k C_x$. При конструировании прибора выполняются условия $\tau_{cx1}^8 \approx \tau_{cx2}^8$; $\tau_{cx1}^{19} \approx \tau_{cx2}^{19}$. После преобразований выходной сигнал прибора будет $y = k \lg \left(\tau_{x1}^8 / \tau_{x2}^8 \right) + B = k C_x$.

Реализация алгоритма исключает влияние флуктуаций интенсивности излучения, параметров фотоприемников и электронных элементов, внешних факторов, загрязнений защитных стекол зонда, обеспечивает инвариантность результатов измерений к влиянию помех. Погружная конструкция с оптоволоконными элементами устойчива к вибрациям и температурным воздействиям, способствует контролю агрессивных жидкостей на химических, нефтеперерабатывающих, металлургических и других производствах [6].

Схема автоматического фотометра многолучевая с программным формированием вариантов структуры на базе комбинаций пробоподготовительных, оптических, электронных и других модулей и режимов в зависимости от методических и эксплуатационных требований представлена на рис. 5.

Излучение источника 2 оптическим модулем 3 разделяется на два параллельных луча. Первый луч в кювете 4 ослабляется пропорционально концентрации вещества и полупрозрачной пластиной 7 делится на две части. Отра-

женная часть через фильтр 5 попадает на фотоприемник 6, прошедшая — через фильтр 8 на фотоприемник 9. Второй луч полупрозрачной пластиной 14 также делится на две части, которые через фильтры 13, 16 попадают на фотоприемники 15, 17. Спектр пропускания фильтров 8, 13 соответствует максимуму поглощения контролируемой средой, фильтров 5, 16 — минимуму. Вычислительный блок 18 преобразует сигналы фотоприемников и формирует сигнал U_1 согласно алгоритму

$$U_1 = A_1 \lg (x_1 x_3 / (x_2 x_4)),$$

где A_1 — коэффициент пропорциональности; x_1, x_2, x_3, x_4 — сигналы фотоприемников 9, 15, 6, 17; $x_1 = q_{11} k_{1\lambda_1}(T) I_{1\lambda_1} \tau_x$; $x_2 = q_{12} k_{2\lambda_1}(T) I_{1\lambda_1}$; $x_3 = q_{13} k_{3\lambda_2}(T) I_{1\lambda_2}$; $x_4 = q_{14} k_{4\lambda_2}(T) I_{1\lambda_2}$; τ_x — коэффициент пропускания контролируемой среды; λ_1, λ_2 — длины волн максимума пропускания спектра фильтров 8, 13 и 5, 16; $I_{1\lambda_1}, I_{1\lambda_2}$ — интенсивности излучения источника 2 на волнах λ_1, λ_2 ; $q_{11}, q_{12}, q_{13}, q_{14}$ — коэффициенты, характеризующие параметры звеньев, согласующихся с фотоприемниками 9, 15, 6, 17; $k_{1\lambda_1}(T), k_{2\lambda_1}(T), k_{3\lambda_2}(T), k_{4\lambda_2}(T)$ — коэффициенты преобразования фотоприемников на волнах λ_1, λ_2 , зависящие от температуры T .

После преобразований уравнение для сигнала блока 18 имеет вид

$$\begin{aligned} U_1 &= A \lg [q_{11} k_{1\lambda_1}(T) I_{1\lambda_1} \tau_x q_{13} k_{3\lambda_2}(T) I_{1\lambda_2}] / \\ & / [q_{12} k_{2\lambda_1}(T) I_{1\lambda_1} q_{14} k_{4\lambda_2}(T) I_{1\lambda_2}] = \\ & = A \lg [(q_{11} k_{1\lambda_1} \tau_x q_{13} k_{3\lambda_2}) / (q_{12} k_{2\lambda_1} q_{14} k_{4\lambda_2})]. \end{aligned}$$

При включенном источнике излучения 11 блок 18 формирует сигнал

$$U_2 = A \lg (x_5 x_7 / (x_6 x_8)),$$

где x_5, x_6, x_7, x_8 — сигналы фотоприемников 9, 15, 6, 17; $x_5 = q_{21} k_{1\lambda_1}(T) I_{2\lambda_1}$; $x_6 = q_{22} k_{2\lambda_1}(T) I_{2\lambda_1}$; $x_7 = q_{23} k_{3\lambda_2}(T) I_{2\lambda_2}$; $x_8 = q_{24} k_{4\lambda_2}(T) I_{2\lambda_2}$; $I_{2\lambda_1}, I_{2\lambda_2}$ — интенсивность излучения источника 11 при λ_1, λ_2 ; $q_{21}, q_{22}, q_{23}, q_{24}$ — коэффициенты, характеризующие параметры элементов, согласующихся с фотоприемниками 9, 15, 6, 17.

После преобразований сигнал блока 18 приобретает вид

$$\begin{aligned} U_2 &= A_2 \lg [(q_{21} k_{1\lambda_1}(T) I_{2\lambda_1} q_{23} k_{3\lambda_2}(T) I_{2\lambda_2}) / \\ & / (q_{22} k_{2\lambda_1}(T) I_{2\lambda_1} q_{24} k_{4\lambda_2}(T) I_{2\lambda_2})] = \\ & = A_2 \lg [(q_{21} k_{1\lambda_1} q_{23} k_{3\lambda_2}) / (q_{22} k_{2\lambda_1} q_{24} k_{4\lambda_2})]. \end{aligned}$$

Сигналы U_1, U_2 преобразуются в регистрирующем устройстве 20, которое формирует выходной сигнал прибора $U_{\text{вых}}$ согласно алгоритму

$$\begin{aligned} U_{\text{вых}} &= U_1 - U_2 = A \lg \tau_x + \lg (q_{11} q_{13} q_{22} q_{24} / (q_{12} q_{14} q_{21} q_{23})) = \\ & = A \lg \tau_x + B; \end{aligned}$$

$$B = \lg [q_{11} q_{13} q_{22} q_{24} / (q_{12} q_{14} q_{21} q_{23})] = \text{const.}$$

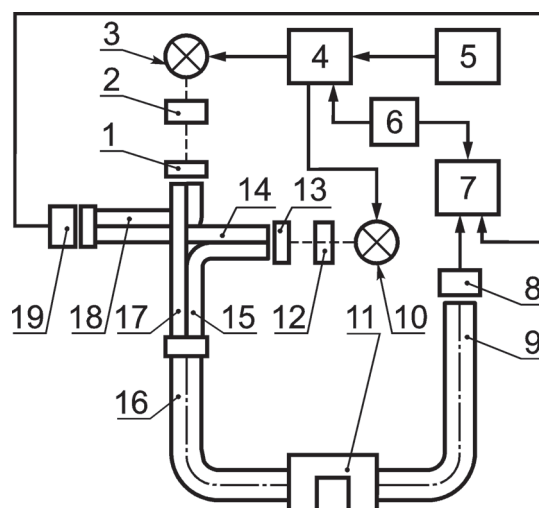


Рис. 4. Схема погружного фотометра:

1, 13 — интерференционные фильтры; 2, 12 — линзы; 3, 10 — источники излучения; 4—6 — функциональные электронные устройства; 7 — вычислительное устройство; 8, 19 — фотоприемники; 9, 14—18 — оптоволоконные световоды; 11 — погружной зонд с защитными стеклами и линзами

Идентичность параметров оптических каналов обеспечивает условие $B = 0$. Функция $U_{\text{вых}} = f(C_x)$ реализуется при калибровке.

Применение данного алгоритма обеспечивает инвариантность выходного сигнала к влиянию помех, связанных с низкочастотными флуктуациями параметров фотоприемников, излучателей и электронных элементов, с загрязнением кюветы, оптических компонентов, а также стабильность результатов измерений в условиях длительной эксплуатации без участия оператора. Электронная модуляция излучения повышает надежность, уменьшает энергопотребление и габаритные размеры прибора, повышает ресурс излучателей. Схема перестраивается в одно-, двух-, четырех-, многоканальную (многолучевую) с возможностью реализации методов абсорбиометрии, нефелометрии, флуориметрии [6].

В измерительном канале автоматического фотометра с двухканальной компенсационной схемой расположены кювета и оптический компенсатор (или два), в сравнительном канале — кювета с иной (малой) оптической базой.

Схема с одним оптическим компенсатором. Лучи от источника проходят элементы каналов и попадают на фотоприемник. Начальные условия: $D_{x \min} + D_{K \max} = \text{const}$; $U = 0$, где D_x, D_K — оптические плотности контролируемой жидкости и компенсатора. При изменении концентрации определяемого вещества x оптическая плотность жидкости D_x изменяется на $\pm \Delta D_x$. Сигнал разбаланса формируется в формате дифференциального измерения, преобразуется и поступает на микродвигатель, изменяющий положение оптического компенсатора на $\pm \Delta D_K$. Выходной сигнал $y = f(\Delta D_x) = f(x)$ определяется при балансе измерительной схемы по значению перемещения (угла поворота) компенсатора (условие $|\Delta D_x| = |\Delta D_K|$). Алгоритм измерения имеет вид

$$(D_{x \min} + \Delta D_x) + (D_{K \max} - \Delta D_K) = \text{const}; \quad U = 0.$$

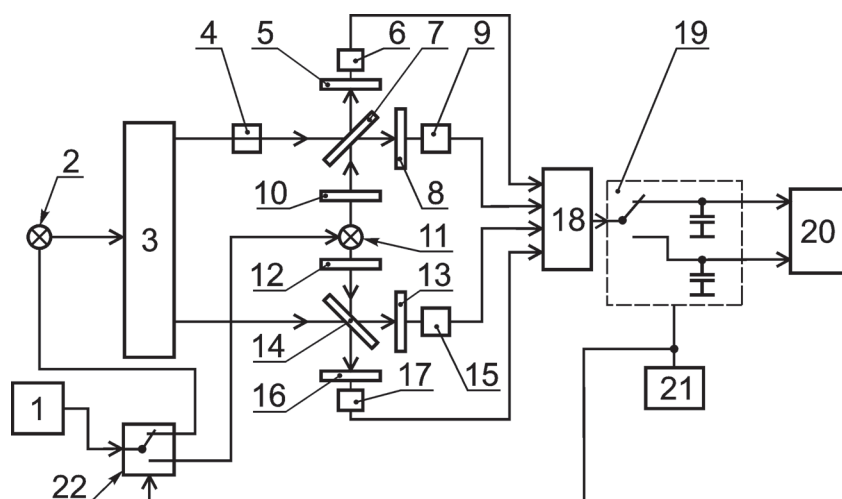


Рис. 5. Схема многолучевого автоматического фотометра:

1 — блок питания; 2, 11 — источники излучения; 3, 10, 12 — оптические модули; 4 — кювета; 5, 8, 13, 16 — интерференционные фильтры; 6, 9, 15, 17 — фотоприемники; 7, 14 — полупрозрачные пластины; 18 — вычислительный блок; 19, 21, 22 — функциональные электронные устройства; 20 — регистрирующее устройство

Диапазон измерений Δd_x соответствует пределам изменения оптической плотности компенсатора Δd_K :

$$D_{x \max} - D_{x \min} = \Delta d_x; D_{K \max} - D_{K \min} = \Delta d_K.$$

Функция выходного сигнала не зависит от световых характеристик фотоприемника и определяется параметрами компенсатора. Линейная шкала в единицах оптической плотности (концентрации) обеспечивается при линейной зависимости оптической плотности компенсатора от угла поворота (перемещения) $D_K = \alpha \theta \Lambda$, где α — показатель поглощения материала компенсатора; θ — коэффициент, пропорциональный малому углу компенсатора; Λ — координата угла его поворота.

Схема с двумя оптическими компенсаторами — измерительным $D_{K \text{ изм.}}$ и коррекции $D_{K \text{ кор.}}$. Алгоритм начальных условий: $D_{K \text{ изм.}}$, $D_{K \text{ кор.}}$ имеют максимальные значения, в кювете находится раствор с минимальной оптической плотностью $D_{x \min}$, баланс схемы $U = 0$:

$$D_{K \text{ изм. max}} + D_{K \text{ кор. max}} + D_{x \min} = \text{const}; U = 0.$$

Алгоритм измерения аналогичен алгоритму для схемы с одним компенсатором. Компенсатор коррекции отключен в положении $D_{K \text{ кор. max}}$; D_x изменяется на $\pm \Delta d_x$; возникает сигнал разбаланса U ; $D_{K \text{ изм.}}$ изменяется на $\pm \Delta d_K$; $U \rightarrow 0$; формируется выходной сигнал $y = f(\Delta d_x) = f(x)$:

$$(D_{x \min} + \Delta d_x) + (D_{K \text{ изм. max}} - \Delta d_K) + D_{K \text{ кор. max}} = \text{const}; U = 0.$$

Загрязнение кюветы и другие помехи обуславливают погрешность ΔD_Δ . В кювету заливается раствор плотностью $D_{x \min}$, измерительный компенсатор устанавливается в положение $D_{K \text{ изм. max}}$. В этих условиях сигнал небаланса является функцией погрешности $U = f(\Delta D_\Delta)$. Сигнал U преобразуется и подается на микродвигатель, перемещающий компенсатор коррекции на $\Delta D_K = \pm \Delta D_\Delta$ до достижения баланса

и компенсации погрешности ΔD_Δ . Алгоритм режима коррекции имеет вид

$$D_{K \text{ изм. max}} + (D_{K \text{ кор. max}} - \Delta D_K) + D_{x \min} + \Delta D_\Delta = \text{const}, U = 0.$$

Алгоритм компенсационной схемы с одним компенсатором в условиях дифференциального измерения минимизирует соответствующие погрешности в непрерывном режиме. Алгоритм с двумя компенсаторами обеспечивает инвариантность выходного сигнала к влиянию помех в циклическом режиме при погрешностях, соизмеримых с диапазоном измерения. Режим коррекции устанавливается в зависимости от условий и требований эксплуатации, при необходимости перед каждым измерением реализуется автоматически. Освещенность фотоприемника и чувствительность фотометра остаются постоянными во всем диапазоне измерения при значительном загрязнении кюветы и других факторах, влияющих на формирование погрешности [8].

Атомно-абсорбционная (АА) спектрометрия основана на явлении поглощения резонансного излучения атомным паром анализируемой пробы, получаемым в атомизаторах-горелках с горючими газовыми смесями разного типа и в электрически нагреваемых графитовых трубках (печах). Такие АА-спектрометры широко применяют для контроля содержания микроэлементов, токсичных и тяжелых металлов в различных природных и технологических средах. Информативный параметр — интенсивность резонансного излучения, ослабленного в атомизаторе атомным паром пробы. Основные помехи — фоновое (неселективное) ослабление излучения, вызванное молекулярным поглощением и рассеянием резонансного излучения частицами пробы, флуктуации параметров лампы, фотоприемника, электронных элементов и т. д.

В схеме АА-спектрометра результат измерения формируется на основе преобразования сигналов поглощения резонансного и интегрального излучений и сигнала эмиссии. В атомизаторе контролируемая жидкость превращается в пар, содержащий свободные атомы. Лампа с полым катодом питается последовательными импульсами тока $I_2 = kI_1$, где $k \gg 1$, и излучает импульсы резонансного и интегрального спектров. Излучение в атомизаторе ослабляется атомным паром, проходит монохроматор и попадает на фотоприемник, который формирует сигналы поглощения резонансного и интегрального излучений U_1 , U_2 . Излучение эмиссии из аналитической зоны атомизатора также направлено на фотоприемник и формирует сигнал эмиссии U_3 .

Сигналы имеют вид

$$U_1 = k_1 \tau_{x1\lambda1} \tau_{\Delta\lambda1} \tau_{\lambda1} \tau_{a1} \tau_{\phi1} \tau_{\varepsilon1};$$

$$U_2 = k_2 \tau_{\Delta\lambda2} \tau_{\lambda2} \tau_{a2} \tau_{\phi2} \tau_{\varepsilon2}; U_3 = k_3 \tau_{x3\lambda1} \tau_{a3} \tau_{\phi3} \tau_{\varepsilon3},$$

где k_1, k_2, k_3 — коэффициенты пропорциональности; $\tau_{x1\lambda1}, \tau_{x3\lambda1}$ — коэффициенты концентрации элемента x в атомном паре; $\tau_{\Delta\lambda1}, \tau_{\Delta\lambda2}$ — коэффициенты помех от неселективного

ослабления излучения; $\tau_{л1}, \tau_{л2}, \tau_{а1}, \tau_{а2}, \tau_{а3}, \tau_{ф1}, \tau_{ф2}, \tau_{ф3}, \tau_{э1}, \tau_{э2}, \tau_{э3}$ — коэффициенты помех от флуктуаций параметров лампы, атомизаторов, фотоприемника, электронных и оптико-механических элементов, соответственно.

Выходной сигнал формируется согласно алгоритму

$$y = U_1 / (U_2 U_3) = (k_1 \tau_{х1\lambda1} \tau_{\Delta\lambda1} \tau_{л1} \tau_{а1} \tau_{ф1} \tau_{э1}) / [(k_2 \tau_{\Delta\lambda2} \tau_{л2} \tau_{а2} \tau_{ф2} \tau_{э2}) (k_3 \tau_{х3\lambda1} \tau_{а3} \tau_{ф3} \tau_{э3})].$$

В результате преобразований помехи минимизируются, выходной сигнал будет иметь вид

$$y = K(\tau_{х1\lambda1} / \tau_{х3\lambda1}) = K\tau_x = K_1 C_x,$$

где K, K_1 — обобщенные коэффициенты градуировки; τ_x — коэффициент, пропорциональный пропусканию (оптической плотности) концентрации атомов элемента x в паре; C_x — концентрация элемента x в пробе.

Реализация алгоритма минимизирует воздействие неселективных спектральных помех, флуктуаций параметров лампы, атомизатора, фотоприемника, электронных и оптико-механических элементов схемы и формирует результат измерения, инвариантный к влиянию помех; повышает точность и производительность измерений [9].

В схеме АА-спектрометра реализован алгоритм преобразования сигналов от холостого (с нулевой концентрацией C_0), калибровочного (концентрацией C_1) и анализируемого (концентрацией C_x) растворов; включены источники излучения резонансного и сплошного спектров.

В атомизаторе находится холостой раствор N_0 с оптической плотностью D_0 . Излучение сплошного спектра проходит атомизатор, монохроматор и попадает на фотоприемник, формируется сигнал N_{01} . Аналогичный путь проходит резонансное излучение, формируется сигнал N_{02} . Сигнал холостого раствора имеет вид $N_0 = (N_{01} - N_{02})/t$. Далее в атомизатор последовательно вводятся калибровочный N_1 и анализируемый N_x растворы. Процедуры измерений повторяются, формируются сигналы калибровочного $N_1 = (N_{11} - N_{12})/t$ и анализируемого $N_x = (N_{x1} - N_{x2})/t$ растворов.

Выходной сигнал формируется согласно алгоритму вычитания из значений сигналов анализируемого и калибровочного растворов значения сигнала холостого раствора, деления и преобразования разностных сигналов:

$$y = (N_x - N_0) / (N_1 - N_0); C_x = KyC_1,$$

где $N_{01} = k \lg I_1 (1 - \tau_n)$; $N_{02} = k \lg I_2 \cdot 10^{-D_0} (1 - \tau_n)$; $N_{11} = k \lg I_1 (1 - \tau_n)$; $N_x = N_{x1} - N_{x2}$; $N_{12} = k \lg I_2 \cdot 10^{-\alpha_1 C_1} (1 - \tau_n)$; $N_{x1} = k \lg I_1 (1 - \tau_n)$; $N_{x2} = k \lg I_2 \cdot 10^{-\alpha_1 C_x} (1 - \tau_n)$; K, k — коэффициенты пропорциональности; I_1, I_2 — интенсивности

сплошного и резонансного излучений; τ_n — коэффициент неселективных помех; α_1 — коэффициент поглощения.

При реализации алгоритма формирования результата измерения с учетом уравнений сигналов N_0, N_1, N_x и $N_{01}, N_{02}, N_{11}, N_{12}, N_{x1}, N_{x2}$ можно добиться инвариантности к влиянию неселективных спектральных помех, изменений параметров источников и приемников излучений, электронных элементов и др. [10].

Выводы. Рассмотренные алгоритмы и структурные схемы обеспечивают инвариантность результатов измерений к влиянию помех, их анализ будет способствовать выбору оптимальных типа и технических решений при построении или применении автоматического аналитического прибора для конкретных задач и условий измерения.

Л и т е р а т у р а

1. **Карабегов М. А.** Повышение точности аналитических приборов путем структурной коррекции. // Измерительная техника. 2009. № 10. С. 68—72; **Karabegov M. A.** A method of increasing the accuracy of analytical instruments by structural correction // Measurements Techniques. 2009. V. 51. N 10. P. 1126—1133.
2. **А. с. 640184 СССР** / Ю. И. Комраков и др. Дифференциальный рефрактометр // Открытия. Изобретения. 1978. № 48.
3. **А. с. 1061005 СССР** / Ю. И. Комраков и др. Рефрактометр // Открытия. Изобретения. 1983. № 46.
4. **А. с. 1236323 СССР** / С. А. Хуршудян и др. Фотометр // Открытия. Изобретения. 1986. № 21.
5. **Карабегов М. А.** Системный контроль параметров природных и сточных вод // Мир измерений. 2010. № 4. С. 14—18.
6. **А. с. 1276961 СССР** / Г. Г. Погосов и др. Фотометрический анализатор состава гальванических ванн // Открытия. Изобретения. 1986. № 46.
7. **А. с. 1182276 СССР** / И. С. Кузнецова и др. Многолучевой фотометр // Открытия. Изобретения. 1985. № 36.
8. **Карабегов М. А.** Алгоритмы и структурные схемы спектрофотометрических анализаторов жидких сред // Приборы. 2006. № 11. С. 66—71.
9. **А. с. 1038842 СССР** / Брагин Г. Я. и др. Способ атомно-абсорбционного анализа // Открытия. Изобретения. 1983. № 32.
10. **А. с. 1325307 СССР** / Брагин Г. Я. и др. Атомно-абсорбционный спектрофотометр // Открытия. Изобретения. 1987. № 27.

Дата принятия 04.06.2012 г.