

## РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РЕЖИМА ПОВТОРНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ В ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРАХ

О.В. Свирюкова, В.А. Рылов, К.П. Латышенко

*ФГБОУ ВПО «Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)», г. Москва; Svirukova@yandex.ru*

**Ключевые слова и фразы:** динамические характеристики; индикаторная лента; математическая модель; микроконцентрации; преобразователь ленточный кассетный; режим повторных измерений; фотоколориметрические газоанализаторы; чувствительность ленты; чувствительный элемент.

**Аннотация:** Описаны достоинства фотоколориметрического метода. Приведена математическая модель чувствительного элемента газоанализатора в режиме повторных измерений и его динамические характеристики. Найдена зависимость коэффициента чувствительности от оптической плотности ленты, представлена аппроксимирующая функция этой зависимости, предложено понятие «рецептурного коэффициента» как одного из важнейших параметров при изготовлении индикаторной ленты.

---

Несмотря на появление новых методов контроля вредных примесей в воздухе на уровне предельно-допустимых концентраций (ПДК) (электрохимические детекторы, полупроводниковые сенсоры) ленточные фотоколориметрические газоанализаторы (ЛФКГ) сохраняют свое заслуженное место в ряду аналитических газоанализаторов. Это объясняется существенными достоинствами фотоколориметрического метода:

- низкий уровень концентраций вредных примесей (стандартный диапазон измеряемых концентраций: 0–5 ПДК), определяемый режимом накопления сигнала; выходной сигнал фотоколориметрического преобразователя пропорционален дозе определяемого компонента (произведению концентрации на время экспозиции);

- высокая избирательность – способность выделять определяемый компонент в присутствии других примесей, обусловленная выбором специфической химической реакции;

- автоматический циклический режим работы, обеспечивающий проведение очередного замера через заданный период (например, 3 раза в сутки), что дает возможность работать без смены ленты в течение 1 года.

В выпускаемых ЛФКГ автоматически реализуется следующая последовательность операций:

- выдвигание свежего участка ленты – чувствительного элемента (ЧЭ);
- фотометрирование – определение начальной оптической плотности ЧЭ  $p_1$ ;
- экспонирование – продувка анализируемой пробы в течение заданного времени  $\tau$ ;
- отключение продувки пробы;

- фотометрирование – определение оптической плотности ЧЭ после подачи пробы  $p_2$ ;
  - определение изменения оптической плотности  $p_2 - p_1$  – вычисление дозы  $C\tau$  и концентрации  $C$ ;
  - в случае малого изменения оптической плотности – повторное экспонирование с увеличением времени экспозиции в 3–5 раз;
  - фотометрирование с последующим вычислением дозы и концентрации.
- Изменение оптической плотности пропорционально величине дозы. Концентрация определяемого компонента вычисляется по формуле

$$C = \frac{p_2 - p_1}{K\tau}. \quad (1)$$

Значение коэффициента чувствительности  $K$  является параметром данной ленты (**ПЛК** – преобразователь ленточный кассетный), и при установке ПЛК в прибор его значение автоматически заносится в память вычислительного устройства.

Диапазон изменения оптической плотности при одном замере не превышает 10 % от общего диапазона оптической плотности ЧЭ. Это является потенциальным резервом увеличения информационной способности ПЛК: если на одном участке ПЛК использовать не 10 %, а 50–60 % оптической плотности, то можно увеличить число измерений для 1 ПЛК в 5–6 раз. Для решения этой задачи возможны различные подходы. Сейчас в паспорте ПЛК указывается только чувствительность ЧЭ на начальном участке 10–15 %. Для работы в расширенном диапазоне оптической плотности необходимо в паспорте указать изменение коэффициента чувствительности в этом диапазоне, что представляет отдельную задачу при аттестации изготовленных ПЛК.

Фотоколориметрический первичный измерительный ПЛК представляет собой тканевую ленту, помещенную в кассету, с нанесенным на нее сорбентом и реагентом. При взаимодействии свободного участка ленты с анализируемым компонентом происходит химическая реакция с образованием окрашенного комплекса; последующее фотометрирование ленты по изменению окраски позволяет оценить дозу определяемого компонента, сорбированного на ленте.

При разработке математической модели статической характеристики фотоколориметрического измерительного преобразователя (**ФИП**) ставится задача получения зависимости количества окрашенного комплекса от времени продувки пробы и концентрации определяемого компонента в анализируемой среде.

Для решения этой задачи были использованы кинетические уравнения, описывающие процессы сорбции и десорбции определяемого компонента на ленте и химической реакции между нанесенным реагентом и сорбированным компонентом [1].

Кинетические уравнения для концентрации прореагировавшего компонента  $Y_1$  и центров с сорбированным компонентом  $Y_2$  можно записать в виде

$$\frac{dY_1}{dt} = k_2(Y_{10} - Y_1)Y_2; \quad (2)$$

$$\frac{dY_2}{dt} = k_1C_B(Y_{20} - Y_2 - Y_1) - k_3Y_2 - k_2Y_2(Y_{10} - Y_1), \quad (3)$$

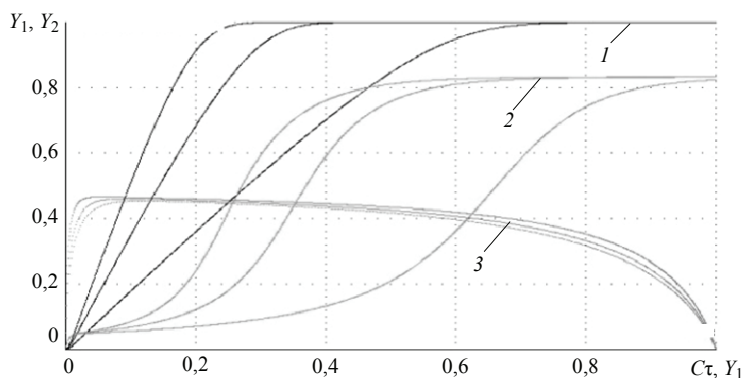
где  $Y_1$  – количество прореагировавшего реагента на активном участке ленты (концентрация);  $Y_2$  – количество центров с сорбированным определяемым компонентом на активном участке ленты (концентрация);  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  – константы реакций сорбции, десорбции и химической реакции соответственно;  $Y_{10}$ ,  $Y_{20}$  – исходные

количества (концентрации) реагента и сорбента на ленте соответственно;  $C_B$  – концентрация определяемого компонента в анализируемой пробе.

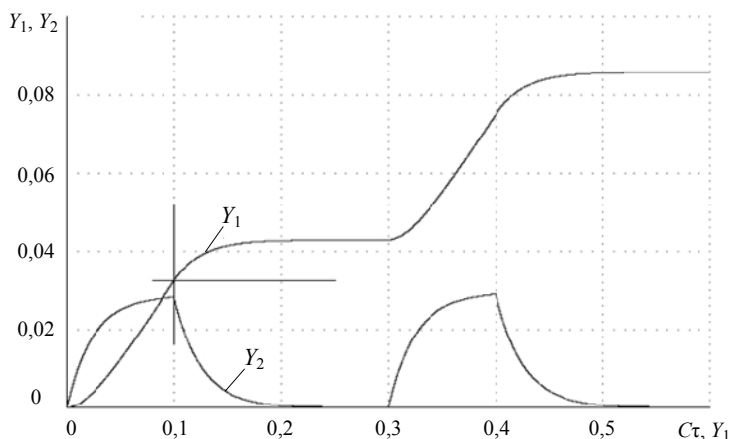
На рисунке 1 показаны динамические характеристики изменения концентрации прореагировавшего компонента (оптическая плотность) и концентрации центров с сорбированным анализируемым компонентом. Здесь же приведены значения коэффициента чувствительности, который определяется зависимостью производной от значения функции

$$K(p) = \frac{dY_1}{d(C\tau)} = f(Y_1). \quad (4)$$

Вид динамических характеристик определяется соотношением скоростей реакции сорбции и химической реакции. Этот параметр зависит от соотношения сорбента и реактива при изготовлении чувствительного элемента ПЛК; с точки зрения разработки рецептуры изготовления ПЛК, это соотношение можно трактовать как «рецептурный коэффициент». Важно отметить, что если динамическую характеристику изменения оптической плотности  $Y_1 = f(C\tau)$  можно наблюдать экспериментально, то динамическую зависимость сорбции  $Y_2 = f(C\tau)$  можно увидеть только на математической модели.



**Рис. 1.** Динамические характеристики  $Y_1(C\tau)$ ,  $Y_2(C\tau)$  при различных значениях рецептурного коэффициента и зависимость дифференциальной чувствительности от уровня сигнала  $K = f(Y_1)$ :  $1 - \frac{dY_1}{d(C\tau)} = f(C\tau)$ ;  $2 - \frac{dY_2}{d(C\tau)} = f(C\tau)$ ;  $3 - \frac{dY_1}{d(C\tau)} = f(Y_1)$



**Рис. 2.** Режим повторных измерений. Изменение параметров  $Y_1$ ,  $Y_2$  в течение двух последовательных циклов измерения

При разработке математической модели ЧЭ в режиме повторных измерений ставится задача найти зависимость изменения коэффициента чувствительности по мере увеличения оптической плотности  $K(p)$  для последующих измерений, а также оценить соотношение скоростей сорбции и химической реакции.

В течение первой фазы измерительного цикла анализируемая проба с концентрацией  $C_B$  подается в течение  $\tau_1$  с. На рисунке 2 этому соответствует значение аргумента  $C\tau = 0,1$ ; при этом концентрация занятых центров сорбции достигает максимального значения  $Y_{21}$ , а прореагировавшего реагента –  $Y_{11}$ .

Во второй фазе цикла длительностью  $\tau_2$  с (на рис. 1  $\tau_2 = 2\tau_1$ ) происходит химическая реакция и десорбция: концентрация центров сорбции  $Y_2$  падает до нуля, однако, концентрация прореагировавшего компонента  $Y_1$  продолжает увеличиваться на величину  $\Delta Y_{11}$  за счет оставшихся центров с сорбированным компонентом.

После этого фиксируется значение оптической плотности и вычисляется среднее значение коэффициента чувствительности

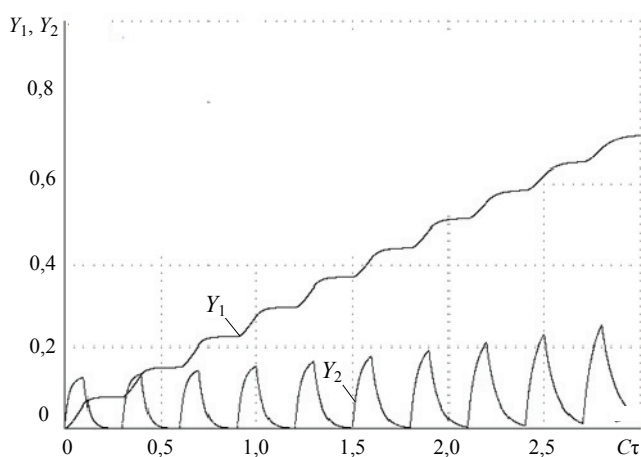
$$K(Y_1) = \frac{Y_{11} + \Delta Y_{11}}{\Delta(C\tau)}. \quad (5)$$

На этом первый замер заканчивается. В результате последующих измерений получаем зависимости  $Y_1 = \Sigma(\Delta Y_1) = f(\Sigma \Delta C\tau)$  и  $K = \varphi(Y_1)$

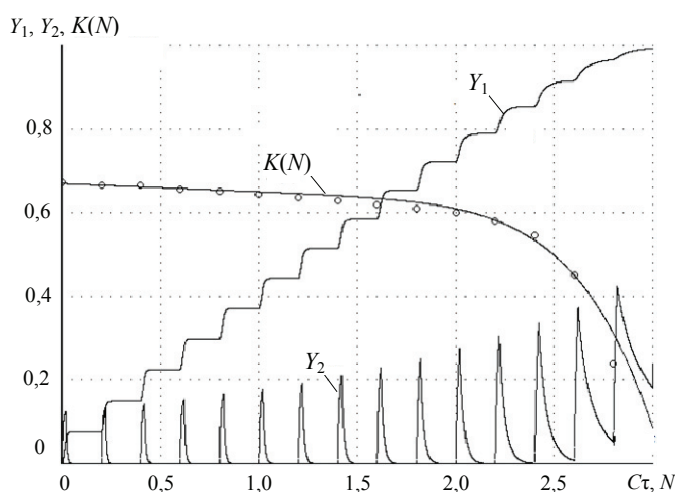
Соотношение сигнала  $Y_{11}$  при подаче анализируемой смеси и его приращения  $\Delta Y_{11}$  после прекращения ее подачи зависит от соотношения скоростей сорбции и химической реакции и может служить количественной оценкой рецептурного коэффициента.

На рисунке 3 представлены изменения сигналов  $Y_1$  и  $Y_2$  при соотношении длительности фаз цикла  $\tau_2 = \tau_1$ .

На рисунке 4 показано изменение коэффициента чувствительности  $K(N)$  при соотношении фаз измерительного цикла  $\tau_2 = 10\tau_1$  и приведена аппроксимирующая функция  $K(Y_1)$ . Отсюда следует, что зависимость коэффициента чувствительности  $K(N)$  можно определить с погрешностью, не превышающей  $\pm 10\%$ , аппроксимировать линейной функцией в интервале от 0 до 0,6 от диапазона изменения оптической плотности, что приводит к увеличению числа замеров на одном участке ленты в 6–10 раз.



**Рис. 3. Режим повторных измерений. Изменение параметров  $Y_1$ ,  $Y_2$  в течение 10 циклов измерения**



**Рис. 4. Режим повторных измерений  $\tau_2 = 10\tau_1$ . Зависимость коэффициента чувствительности от оптической плотности**

На основании полученных результатов исследования можно сделать следующие выводы:

- режим повторных измерений позволяет реализовать алгоритм измерения ЛФКГ, учитывающий изменение чувствительности после очередного измерения и обеспечивающий существенное увеличение числа замеров на одной ленте ПЛК;

- относительное приращение сигнала  $\Delta Y_1/Y_1$  позволяет оценить параметры процесса сорбции на чувствительном элементе, которые нельзя наблюдать экспериментально;

- оценка сорбционных процессов, при которых реализуется линейность динамической характеристики, позволяет формулировать рекомендации по корректировке рецептуры создания чувствительного элемента, в частности соотношение сорбента и реагента (рецептурный коэффициент).

#### *Список литературы*

1. Свирюкова, О.В. Исследование характеристик фотокolorиметрических ленточных измерительных преобразователей / О.В. Свирюкова, В.А. Рылов, М.Ф. Бродский // Математические методы в технике и технологиях. ММТТ-24 : XXIV Междунар. науч. конф. : сб. тр. : в 10 т. / М-во образования и науки Рос. Федерации, Саратов. гос. техн. ун-т [и др.]. – Саратов, 2011. – Т. 7. – С. 86–89.

---

## **Mathematical Modeling of Repeated Measurements Mode in Photocolorimetric Gas Analyzers**

**O.V. Svirukova, V.A. Rylov, K.P. Latyshenko**

*Moscow State Engineering University (MAMI), Moscow; Svirukova@yandex.ru*

**Key words and phrases:** cassette tape converter; dynamic performance; indicator tape; mathematical model; microconcentrations; mode of repeated measurements; photocolorimetric gas analyzers; sensitive element; sensitive tape.

**Abstract:** The paper describes the advantages of photocolorimetric method. The mathematical model of sensitive element in the gas analyzer in the mode of repeated measurements and its dynamic performance has been described. The dependence of the sensitivity coefficient of the optical density of the tape shows the approximating function of this dependence; the concept of “prescription factor” as one of the most important parameters in the fabrication of the indicator strip has been proposed.

---

### **Erarbeitung des mathematischen Modells des Regimes der Wiedermessungen in den photokalometrischen Gasanalysatoren**

**Zusammenfassung:** Es sind die Vorteile der photolometrischen Methode beschrieben. Es ist das mathematische Modell des empfindlichen Elementes des Gasanalysators im Regime der nochmaligen Messungen und seine dynamische Charakteristiken angeführt. Es ist die Abhängigkeit des Koeffizienten der Empfindlichkeit von der optischen Dichte des Bandes gefunden. Es ist die approximierte Funktion dieser Abhängigkeit vorgelegt. Es ist den Begriff “des Rezepturkoeffizientes” wie eines der wichtigen Parameter bei der Verzeugung des Indikatorbandes vorgeschlagen.

---

### **Elaboration du modèle mathématique du régime des mesures réitératives dans les analyseurs de gaz photocolorimétriques**

**Résumé:** Sont décrits les avantages de la méthode photocolorimétrique. Est cité le modèle mathématique d’un élément sensoriel de l’analyseur de gaz dans le régime des mesures réitératives et ses caractéristiques dynamiques. Est trouvée la dépendance du coefficient de la sensibilité à partir de la densité optique de la bande, est présentée la fonction approximative de cette dépendance, est proposée la notion du «coefficient récepteur» comme un des plus importants paramètres lors de la fabrication de la bande d’indicateur.

---

**Авторы:** *Свирюкова Ольга Вячеславовна* – аспирант кафедры «Мониторинг и автоматизированные системы контроля»; *Рылов Владимир Аркадьевич* – доктор технических наук, профессор кафедры «Мониторинг и автоматизированные системы контроля», главный конструктор проекта ИЦГК, ОАО НПО «Химавтоматика»; *Латышенко Константин Павлович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Мониторинг и автоматизированные системы контроля», ФГБОУ ВПО «Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)», г. Москва.

**Рецензент:** *Пономарев Сергей Васильевич* – доктор технических наук, профессор, и. о. заведующего кафедрой «Управление качеством и сертификация», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».