

УДК 004.94:681.2.08

С.В. Голуб, канд. техн. наук

ЗМЕНШЕННЯ ВПЛИВУ ВИПАДКОВИХ ФАКТОРІВ ПРИ МОДЕЛЮВАННІ ОБ'ЄКТІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВИМІРЮВАНЬ

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

Подано результати досліджень застосування запропонованої технології індуктивного моделювання об'єктів проточних вольтамперометричних вимірювань мікродомішок важких металів у воді. Порівняно з результатами застосування традиційного методу зменшуються довірчий інтервал випадкової похибки моделювання та похибка вимірювання, поліпшуються метрологічні та технічні характеристики проточних вимірювальних систем.

In work results of researches of process of application of the offered technology of inductive modeling of objects flowing voltammetric measurements of microimpurity of heavy metals in water are submitted. In comparison with results of use of a traditional method on the order the confidential interval of a casual error of modeling decreases, the error of measurement decreases, others are improved metrological and characteristics of flowing measuring systems.

Постановка проблеми

Електрохімічні вимірювання води та повітря формують основу системи моніторингу довкілля. Модель об'єкта вимірювання (ОВ) використовують для встановлення відповідності виміряної величини її значенню за вимірювальною шкалою.

Порядок розробки нової або використання існуючої моделі визначаються методикою виконання вимірювання [1].

Моделювання ОВ застосовується на мікрорівні моніторингу для визначення числових характеристик об'єктів спостереження. З використанням цих даних будують моделі об'єктів моніторингу макрорівня та метарівня. Похибка моделювання об'єктів мікрорівня моніторингу визначає адекватність усієї системи моніторингу, оскільки впливає на якість інформації, яка надається особі прийняття рішень щодо керування довкіллям [2]. Розробку або вибір методики виконання вимірювань починають з аналізу об'єкта, умов, мети вимірювання та визначення відповідної моделі ОВ.

Під моделлю ОВ розуміють формалізований опис ОВ, оснований на сукупності існуючих знань про ОВ, який достатньо однозначно й точно відображає його властивості в умовах, що розглядаються.

Для вимірюваних величин вибираються такі параметри або характеристики моделі ОВ, які найбільш близько відображають мету вимірювання. Неповна адекватність відображення моделлю властивостей об'єкта є джерелом принципових похибок моделі, для оцінки яких застосовують експериментальні або розрахункові способи.

Зміна значення вимірюваних параметрів моделі протягом часу вимірювання не повинна перевищувати 10 % від заданої похибки вимірювання.

Прийнята модель і доступні засоби вимірювання (ЗВ) визначають вибір методу вимірювання [1]. Основною проблемою під час проведення будь-якого типу вимірювань є визначення реальної моделі ОВ. На сьогодні це завдання вирішується вибором методу вимірювання та методики його реалізації [3].

Моделювання об'єктів моніторингу

Розробка алгоритмів та обчислювальних програм для математичного опису процесів та об'єктів довкілля, процесів та засобів моніторингу мікрорівня вирішується за допомогою підходу, при якому автор моделі визначає фізичні закони елементів системи, а комп'ютер досліджує їх взаємодію. Цей спосіб моделювання визначається як дедуктивний [4].

При моделюванні об'єктів моніторингу довкілля виявляються причинно-наслідкові зв'язки значення характеристик об'єкта та впливів довкілля. Моделювані процеси розглядаються як такі, що зумовлені початковим станом, впливом факторів довкілля та піддаються точному аналізу і точному розрахунку за допомогою запропонованої моделі. При цьому визначається випадкова складова похибки вимірювання, яка моделюється за допомогою теорії ймовірностей.

Кожен ЗВ у статичному режимі описується моделлю або калібрувальним графіком, загальна математична модель – функціями вигляду [3]:

$$x = F(t, z, w, \dots, A, B, C, \dots),$$

де x – інформативний параметр сигналу; t, z, w – незалежні аргументи (час, координати точки в просторі, частота); A, B, C – параметри сигналу. Найбільш поширеним є використання лінійної моделі ОВ:

$$y = ax + b. \quad (1)$$

Параметри моделі a та b визначають методом найменших квадратів.

Для остаточного визначення вигляду моделі оцінюють значущість параметрів a та b за формулами

$$t_a = \frac{|a|}{s_a};$$

$$t_b = \frac{|b|}{s_b},$$

де s_a, s_b – середньоквадратичне відхилення (СКВ) значень a та b відповідно.

Якщо виконується умова

$$t_a > t(p_0, n-2);$$

$$t_b > t(p_0, n-2),$$

де $t(p_0, f)$ – коефіцієнт Ст'юдента при заданій довірчій імовірності p_0 та ступенях вільності $f=n-2$, то коефіцієнти a, b значущі.

У протилежному випадку один із них виключається з моделі (1) [5].

За робочий діапазон вимірювання беруть ділянку калібрувального графіка із лінійною залежністю вимірювальної величини від аналітичного сигналу.

Вплив випадкових факторів оцінюють визначенням довірчої межі випадкової похибки результатів вимірювання при довірчій імовірності за формулою [1]:

$$\varepsilon(P) = t(P, n)S(\bar{x}), \quad (2)$$

де $t(P, n)$ – коефіцієнт Ст'юдента; $S(\bar{x})$ – СКВ результату вимірювання:

$$S(\bar{x}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{[n(n-1)]}}, \quad (3)$$

де x_i – результат окремого спостереження; \bar{x} – середнє арифметичне результатів спостережень; n – кількість спостережень.

При моніторингу довкілля процеси, які необхідно моделювати, протікають у рідині або газі, у воді або повітрі. Це є область вимірювання, результати яких містять похибки з великою випадковою складовою.

Прикладом є електрохімічні методи вимірювання:

- полярографія;
- вольтамперометрія;
- хроматографія;
- потенціометрія;
- кулонометрія;
- кондуктометрія.

Вимоги автоматизації процесу моніторингу довкілля визначають застосування проточних та проточно-інжекційних методів контролю та вимірювання [6].

Використання проточних технологій вимірювання дозволяє [6]:

- створювати автоматичні системи моніторингу складу питних і природних вод;
- підвищувати чутливість вимірювання;
- зменшувати час вимірювання та масо-габаритні характеристики інформаційно-вимірювальних систем;
- прощувати їх обслуговування.

При цьому невизначеність електрохімічних процесів окисно-відновної реакції вольтамперометричного вимірювання [7] збільшується за рахунок процесів масоперенесення до поверхні електрода в потоці [8]. Крім того, потребує свого вирішення проблема врахування взаємного впливу кількох металів при їх одночасному визначенні на поверхні твердих і плівкових індикаторних електродів [7].

Один із основних методів визначення концентрації важких металів, які є пріоритетними забруднювачами питних і природних вод, – інверсійна вольтамперометрія.

Основа методу вольтамперометрії – вимірювання сили струму під час проходження окисно-відновної реакції на поверхні індикаторного електрода.

Умови для проходження цієї реакції створюються накладенням різниці потенціалів між індикаторним і допоміжним електродами. У разі інверсійної вольтамперометрії іони металів спочатку відновлюються на поверхні індикаторного електрода. Після цього, змінюючи різницю потенціалів між електродами, метали електрохімічно окиснюються із реєстрацією сили струму.

Аналітичний сигнал отримують у вигляді піків на вольтамперній залежності.

Висота піку пропорційна концентрації аналізованого металу. За розміщенням піку визначають його тип.

Одна з основних проблем, які стримують використання проточних електрохімічних систем, – регенерація поверхні індикаторного електрода в умовах потоку та створення адекватної моделі об'єкта для зменшення випадкової складової похибки вимірювання.

Якщо проблема автоматичної регенерації поверхні ртутно-скловуглецевого електрода вже вирішена [9], то завдання з створення технології моделювання об'єкта проточного інверсійного вольтамперометричного вимірювання вимагає додаткових досліджень. Випадкова складова результатів вимірювань за цими методами настільки велика, що ці модельовані процеси не можна вважати детермінованими.

Основною вимогою до вольтамперометричних ЗВ концентрацій важких металів у воді є похибка вимірювання, що не перевищує 25% при вимірюванні їх 0,5 граничнодопустимої концентрації (ГДК).

Отже, можливості традиційних статистичних моделей об'єктів проточних електрохімічних досліджень вичерпані.

На думку автора, основним джерелом значної похибки вимірювання є моделювання складної системи вимірювання засобами, потужність яких недостатня для врахування впливу значущих факторів.

Класично складною зветься система, адекватне моделювання якої потребує врахування відсутньої або недоступної інформації [10].

Модель складної системи моніторингу на мікрорівні повинна забезпечувати адекватність урахування зв'язків результату вимірювання та параметрів, що впливають на ці результати.

У системі при її створенні разом із відомими зв'язками створюється безліч невідомих зв'язків [10], які характеризують взаємний вплив довкілля, об'єкта та процесу вимірювання.

Процес вимірювання проходить в умовах неповної інформації про типи та закони факторів впливу на результат вимірювання, тому ця складна система містить безліч підсистем як технічних об'єктів, так і процесів, зумовлених фізико-хімічними взаємодіями та впливом факторів довкілля.

Завдання моделювання – адекватно імітувати зв'язки між цими підсистемами.

У кібернетиці для моделювання складних систем використовується індуктивна технологія, основана на використанні теорії самоорганізації моделей [4].

В основі цієї технології моделювання лежить використання природних принципів масової селекції.

Експерт створює початкову таблицю експериментальних даних для виявлення взаємодії параметрів, значення яких в неї занесені.

За допомогою комп'ютера організовується випробування великої кількості окремих моделей, їх поєднання та створення загальної моделі оптимальної складності за заданим критерієм якості.

Аналіз результатів інформаційного пошуку дозволяє зробити висновок, що застосування методів індуктивного моделювання на мікрорівні моніторингу має поодинокий характер і стосується, переважно якісних характеристик результатів вимірювання.

У праці [11] В.Є. Степаненко вперше описує використання методу групового врахування аргументів (МГУА) для ідентифікації індивідуальних сполучень після хроматографічного аналізу, визначає типи алкилбензолів, що знаходились в аналізованій суміші. Традиційний для хроматографії метод ідентифікації дає від 4 до 5 помилок на 22 речовини. У результаті використання МГУА всі 22 речовини були ідентифіковані безпомилково. Один із методів розпізнавання образів використано для якісної оцінки об'єкта дослідження.

У працях [12; 13] М.В. Зам'ятиним використано апарат нейромереж для моделювання хроматографічного процесу розділу речовин і пристроїв для цього розділення.

За допомогою нейромереж виконуються процедури фільтрації, апроксимації, визначення базової лінії хроматограми, пошуку характерних точок, розділення піків, обрахування площі інформаційних піків. М.В. Зам'ятиним зроблено висновок, що МГУА доцільно використовувати для якісного розпізнавання опорних піків [12]. Автор не наводить даних про застосування нейромережі для калібрування хроматографів і подальшого їх використання як моделі об'єкта вимірювання.

Особливості застосування індуктивного моделювання на мікрорівні моніторингу потребують детального дослідження.

Мета цієї роботи – дослідження властивостей індуктивних методів моделювання, зокрема, МГУА, за зменшенням впливу випадкових факторів на результати моделювання об'єктів вольтамперометричних вимірювань у протоці.

Властивості класичного методу моделювання з використанням калібрувального графіка та індуктивного моделювання за багаторядним алгоритмом МГУА [4] порівнювались за результатами випробувань проточного тонкоплівкового детектора з триелектродною системою в процесі визначення концентрації міді, цинку та свинцю при їх одночасній наявності в багатокомпонентному розчині методом інверсійної вольтамперометрії [14].

Електродна система містила індикаторний ртутно-скловуглецевий, допоміжний скловуглецевий та хлор-срібний електроди порівняння.

Аналізований електроліт містив фон з концентрацією 1 моль/л КСl, $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ та іони цинку міді, свинцю в концентраціях, які відповідали 0,5; 1; 5; 10 ГДК питної води. Вимірювання проводили при потенціалі концентрування – 1,3 В, часі концентрування 35 с, швидкості розгортки потенціалу 105 мВ/с, швидкості потоку електроліту 4 мкл/с.

Значення концентрації іонів металів, які відповідають рівню 1 ГДК, наведено в табл. 1.

Таблиця 1

**Концентрація іонів металів
для питної води, мг/дм³**

Метал	Концентрація
Цинк	1
Свинець	0,03
Мідь	0,5

Формування ртутної поверхні індикаторного електрода проходило "in situ", тобто в процесі вимірювання одночасно з відновленням іонів аналізованих металів. Реєстрацію аналітичного сигналу проводили за допомогою атестованого полярографа типу ПУ-1.

Калібрувальна залежність будувалась за результатами 89 спостережень шляхом отримання регресійної моделі вигляду:

$$y = a_0 + a_1 x,$$

де y – концентрація аналізованого металу; x – значення аналітичного сигналу.

Значення коефіцієнтів a_0 та a_1 отримували за допомогою стандартного додатка „Анализ данных” середовища Excel.

Модель, отримана за багаторядним алгоритмом МГУА має ієрархічну структуру. Моделі на найвищому ряді селекції мають вигляд:

$$C = 0,363840607264799 \cdot y_{8_3} - 135,895064697099 \cdot y_{8_2} \cdot y_{8_3} + 9,3348940651732 \cdot y_{8_2} \cdot y_{8_2} + 66,5570898608932 \cdot y_{8_3} \cdot y_{8_3},$$

де C – значення концентрації металу; y – моделі попереднього ряду селекції.

Результати моделювання отримували за аналітичним сигналом кожного спостереження. Якість моделей оцінювали за СКВ результату спостереження [1]:

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - y_i)^2}{n - 1}},$$

де C_i – дійсне значення концентрації іонів металу; y_i – модельоване значення концентрації іонів металу.

Результати моделювання оцінювались як за рівнями концентрацій, так і за загальними результатами моделювання, отриманими обробкою всіх результатів спостережень (табл. 2).

Результати моделювання за традиційним методом калібрувального графіка не дозволяють використати досліджувану систему, оскільки похибка моделювання перевищує 25%.

Індуктивне моделювання дозволяє застосувати технічний пристрій як засіб вимірювання без його доопрацювання, оскільки в умовах оцінки результатів вимірювання за одним спостереженням максимальна відносна похибка моделювання не перевищила 25%. Крім того, значення СКВ результатів моделювання за індуктивною моделлю, отримані за всіма спостереженнями, на порядок менші за СКВ моделювання з використанням калібрувального графіка. На практиці для врахування показника відтворюваності результатів вимірювання проводять усереднення результатів спостережень.

При використанні вольтамперометричних методів для проведення масових вимірювань звичайно використовують результати усереднення за трьома спостереженнями (табл. 3).

Вплив випадкових факторів на результати моделювання оцінювався за значенням довірчого інтервалу випадкової похибки моделювання.

Довірчий інтервал розраховувався за співвідношенням (2), СКВ результатів моделювання – за формулою (3). Значення СКВ визначалось як характеристика відхилення кожного із трьох спостережень від їх середнього арифметичного.

У табл. 3 занесено максимальні значення СКВ для кожного рівня дослідження та за результатами всіх спостережень.

Традиційний метод моделювання в таких умовах не дозволяє забезпечити адекватність моделювання об'єкта вимірювання.

Моделі мають низьку якість, і засіб вимірювання не може бути застосований без подальшого вдосконалення його конструкції та методики вимірювання. Саме з цієї причини результати не були опубліковані раніше.

Після досліджень протягом двох років удосконалювалася конструкція аналізатора, було створено кілька нових режимів його роботи для забезпечення необхідних метрологічних характеристик результатам вимірювання з застосуванням традиційних методів моделювання.

Застосування МГУА для моделювання об'єкта вольтамперометричного вимірювання в потоці електроліту дозволяє знизити вимоги до конструкції аналізатора та режиму його роботи. Це означає, що інформаційно-вимірювальна система стає простішою, надійнішою і дешевшою.

Індуктивна модель має вищу якість порівняно із традиційним методом моделювання через урахування впливу випадкових факторів на результати моделювання, зміну співвідношення характеристик факторів впливу. Це зменшує випадкову складову похибки вимірювання.

Таблиця 2

Характеристики моделей без усереднення результатів спостереження

Метал	СКВ		Максимальна відносна похибка моделювання, %	
	Традиційна модель	Індуктивна модель	Традиційна модель	Індуктивна модель
0,5 ГДК				
Zn	0,087	0,048	40,03	17,12
Pb	0,002	0,001	-26,20	17,02
Cu	0,079	0,024	-58,00	17,12
1 ГДК				
Zn	0,266	0,073	-48,06	24,35
Pb	0,009	0,073	-39,48	24,32
Cu	0,328	0,036	-116,38	24,35
5 ГДК				
Zn	1,254	0,094	-39,44	3,49
Pb	0,062	0,003	-46,45	3,60
Cu	0,351	0,047	31,02	3,60
10 ГДК				
Zn	0,795	0,027	12,29	0,59
Pb	0,049	0,001	16,81	0,51
Cu	0,329	0,013	-14,25	0,59
За всіма спостереженнями				
Zn	0,713	0,068	-48,06	24,35
Pb	0,037	0,002	-46,45	24,32
Cu	0,279	0,034	-116,38	24,35

Таблиця 3

Характеристики моделей за усередненням результатів трьох спостережень

Метал	СКВ		Максимальна відносна похибка, %		Довірчий інтервал, мг/дм ³	
	Традиційна модель	Індуктивна модель	Традиційна модель	Індуктивна модель	Традиційна модель	Індуктивна модель
0,5 ГДК						
Zn	2,407	0,053	92,45	5,32	10,358	0,227
Pb	3,097	0,002	51,80	5,72	13,326	0,007
Cu	3,276	0,026	42,67	-9,22	14,096	0,114
1 ГДК						
Zn	6,249	0,073	-28,92	-5,53	26,891	0,314
Pb	14,799	0,002	-39,07	14,35	63,679	0,009
Cu	4,274	0,037	67,31	5,04	18,393	0,157
5 ГДК						
Zn	1,718	0,082	-33,19	-0,37	7,395	0,352
Pb	4,770	0,002	-44,61	-5,28	20,524	0,011
Cu	1,442	0,041	91,54	-0,19	6,203	0,176
10 ГДК						
Zn	2,385	0,020	8,69	1,50	10,262	0,088
Pb	1,642	0,001	16,73	2,08	7,064	0,002
Cu	1,323	0,010	93,50	0,03	5,692	0,044
За всіма спостереженнями						
Zn	6,249	0,082	92,45	-5,53	26,891	0,352
Pb	14,799	0,002	51,80	14,35	63,679	0,011
Cu	4,274	0,041	42,67	-9,22	18,393	0,176

Довірчий інтервал результатів індуктивного моделювання менший на порядок порівняно з результатами традиційного методу моделювання. Після усереднення результатів спостереження максимальна похибка вимірювання зменшилась. Співвідношення значень СКВ відображає кращу відтворюваність результатів моделювання. Можливість отримувати результати вимірювання за одним спостереженням зменшує час вимірювання, підвищує продуктивність приладу.

Висновки

Експериментально доведено, що застосування індуктивних методів моделювання, зокрема, багаторядного алгоритму МГУА, дозволяє створювати моделі з прийнятними похибками.

За рахунок більш адекватного виявлення зв'язків між результатом моделювання та факторами впливу, інформацію про які містить матриця результатів спостереження, індуктивні моделі поліпшують метрологічні та технічні характеристики проточних вимірювальних систем.

У майбутньому необхідно дослідити врівноваженість отримуваних індуктивних моделей та розробити нові методики проведення вимірювань, які будуть ґрунтуватися на індуктивних методах моделювання об'єктів електрохімічних вимірювань.

Література

1. *Брянский Л.Н., Дойников А.С.* Краткий справочник метролога. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 79 с.
2. *Голуб С.В.* Моделирование мониторинговых процессов эвристической системой наблюдений // Электронное моделирование. – К., 2004. – Т. 26, № 5. – С. 55–65.
3. *Алиев Т.М., Тер-Хачатуров А.А.* Измерительная техника: Учеб. пособие для техн. вузов. – М.: Высш. шк., 1991. – 384 с.
4. *Ивахненко А.Г.* Индуктивный метод самоорганизации моделей сложных систем. – К.: Наук. думка, 1981. – 296 с.
5. *Практикум по электрохимии: Учеб. пособие для хим. спец. вузов / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Б.И. Подловченко и др.; Под ред. Б.Б. Дамаскина.* – М.: Высш. шк., 1991. – 288 с.
6. *Шпигун Л.К., Золотов Ю.А.* Проточно-инжекционный анализ. – М.: Знание, 1990. – 32 с.
7. *Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В.* Инверсионные электроаналитические методы. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
8. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит, 1959.
9. *Голуб С.В.* Проточный вольтамперометрический датчик микродомішок важких металів у воді: Автореф. дис. на здоб. вчен. ступеня канд. техн. наук. – К., 1997. – 25 с.
10. *Перегудов Ф.И., Тарасенко Ф.П.* Введение в системный анализ. – М.: Высш. шк., 1989. – 367 с.
11. *Степаненко В.Е.* Хроматографическая идентификация индивидуальных соединений методом распознавания образов // Журн. аналитической химии. – М., 1982. – Т. 37, вып. 12. – С. 2230–2234.
12. *Замятин Н.В.* Информационные системы для автоматизации контроля технологических процессов переработки углеводов: Автореф. дис. на соиск. учен. степени д-ра техн. наук. – Томск: ТУСУР, 1999. – 41 с.
13. *Замятин Н.В., Шадрин Я.П.* Применение нейронных сетей для идентификации хроматограмм // Нейроинформатика 98: Сб. научн. тр. – Красноярск, 1998. – С. 19–20.
14. *Биков В.І., Степаненко В.Е., Голуб С.В.* Підвищення якості контролю навколишнього середовища вольтамперометричними аналізаторами з проточним тонкоплівковим детектором // Вісті Акад. інж. наук України. – К., 1995. – № 2. – С. 20–28.

Стаття надійшла до редакції 29.05.06.