

УДК 535.08; 681.7.08

**ОЦІНЮВАННЯ ПОХИБОК ОПТИКО-АБСОРБЦІЙНИХ МЕТОДІВ  
ВИМІРЮВАЛЬНОГО КОНТРОЛЮ КОНЦЕНТРАЦІЇ РОЗЧИНІВ  
ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ НАДЛИШКОВИХ ВИМІРЮВАНЬ****Дроменко В. Б.**

Київський національний університет технологій та дизайну

**Повідомлення 1**

*В статті наведені результати розрахунку похибок оптико-абсорбційних методів вимірювального контролю концентрації бінарних розчинів при лінійній, кубічній, логарифмічній функціях перетворення вимірювального каналу, а також функції перетворення, що описується многочленом 3-го степеня.*

**Ключові слова:** оптико-абсорбційний метод вимірювального контролю концентрації, результат вимірювання концентрації, функція перетворення вимірювального каналу, оптично прозорі та забарвлені бінарні розчини

В основу оптико-абсорбційного методу вимірювання концентрації розчинів з автоматичною корекцією похибок покладено теорію та методи надлишкових вимірювань (МНВ), які останнім часом набули значного розвитку і застосування для підвищення точності визначення багатьох контрольованих фізичних величин.

МНВ не потребують розв'язку задачі апроксимації логарифмічної функції перетворення (ФП) вимірювального каналу з фотоприймачем, оскільки зазначені методи забезпечують, як буде показано нижче, високоточні вимірювання при будь-яких нелінійних ФП вимірювального каналу: лінійній, кубічній та ФП, що описується многочленом 3-го степеня. В цих методах достатньо тільки знати вид нелінійної ФП. Вплив параметрів нелінійної ФП, від яких залежить мультиплікативна (лінійна та нелінійна) та адитивна складові похибки вимірювання концентрації речовин, автоматично виключається завдяки обробці результатів проміжних вимірювань за рівнянням надлишкових вимірювань. Крім того, виключається складова інструментальної похибки вимірювання, яка вноситься елементами оптичного тракту вимірювального каналу. Таким чином, невиключеною складовою загальної похибки вимірювання концентрації речовин запропонованими методами є похибка відтворення стандартних (нормованих за значенням) розчинів.

### **Постановка завдання**

Для визначення величини зменшення загальної похибки вимірювання концентрації розчинів за рахунок вищезазначених факторів нами проведений розрахунковий експеримент, який дає можливість зробити оцінку ефективності автоматичної корекції похибок.

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 досліджень**

Розрахунки похибок оптико-абсорбційних МНВ проводились нами для розчину срібла ( $Ag$ ) з дитизоном ( $CCL_4$ ) при наступних початкових даних: питомий коефіцієнт поглинання  $k_{1Ag} = 0,28 (\% \cdot \text{см})^{-1}$  [1], потужність потоку оптичного випромінювання  $\Phi_0 = 1$  мВт, зміщення ФП  $\Delta U' = 0,01$  мкВ, товщини поглинаючого шару розчину в робочій камері або камері порівняння складаної кювети  $l_1 = l_2 = 1$  см, нормоване (базове) значення концентрації розчинів  $C_0 = 5\%$ (ваг.), нормоване значення приросту концентрації  $\Delta C = 0,1 \cdot C_0$ . Враховуючи проведений вище аналіз впливу різних факторів на результат визначення концентрації, для подальших розрахунків використані значення: показника оптичного послаблення  $B_{\text{оп}} = 0,01$ , показника забруднення скла кювети  $B_{\text{ск}} = 0,01$ , похибки приготування розчину порівняння  $\Delta_{\text{пр}} = 5 \cdot 10^{-5}\%$  (ваг.) та зміни товщини поглинаючого шару  $\Delta_l = 1$  мкм, оскільки ці значення дали найкращі результати [2-3]. Крім того, для визначення похибок визначення концентрації з використанням МНВ знехтуємо коефіцієнтом поглинання розчинника  $k_2$ . Це являється доречним в даному випадку, оскільки передбачається проведення порівняльного аналізу похибок оптико-абсорбційного методу вимірювального контролю концентрації з використанням МНВ та класичного диференційного спектрофотометричного методу, в якому вважається, що розчинник не поглинає оптичне випромінювання на вимірюваній довжині хвилі.

Розглянемо похибки оптико-абсорбційних методів вимірювального контролю концентрації розчинів при лінійній, кубічній, логарифмічній ФП вимірювального каналу та ФП, що описується многочленом 3-го степеня.

Похибка оптико-абсорбційного методу при лінійній функції перетворення вимірювального каналу

Для визначення похибки оптико-абсорбційного методу вимірювального контролю розчинів при лінійній ФП представимо математичну модель, яка представлена у [4], системою рівнянь

$$\left. \begin{aligned} U_1' &= S_n' \cdot \Phi_0 \cdot e^{(-k_2(l_1+\Delta_l)-[k_1(C_1+\Delta_{np})+k_2(1-C_1-\Delta_{np})])(l_2+\Delta_l)-B_{оп}-B_{ск})} + \Delta U', \\ U_2' &= S_n' \cdot \Phi_0 \cdot e^{(-k_2(l_1+\Delta_l)-[k_1(C_2+\Delta_{np})+k_2(1-C_2-\Delta_{np})])(l_2+\Delta_l)-B_{оп}-B_{ск})} + \Delta U', \\ U_3' &= S_n' \cdot \Phi_0 \cdot e^{(-[k_1C_x+k_2(1-C_x)](l_1+\Delta_l)-[k_1(C_2+\Delta_{np})+k_2(1-C_2-\Delta_{np})])(l_2+\Delta_l)-B_{оп}-B_{ск})} + \Delta U', \\ U_4' &= S_n' \cdot \Phi_0 \cdot e^{(-[k_1C_x+k_2(1-C_x)](l_1+\Delta_l)-[k_1(C_1+\Delta_{np})+k_2(1-C_1-\Delta_{np})])(l_2+\Delta_l)-B_{оп}-B_{ск})} + \Delta U', \\ U_5' &= \Delta U' \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

де  $S_n'$  – значення крутості перетворення монохроматичного випромінювання у напругу;  $\Phi_0$  – потік монохроматичного випромінювання;  $k_1$  та  $k_2$  – значення коефіцієнтів послаблення досліджуваної речовини та технологічного розчинника, відповідно;  $C_1$  та  $C_2$  – нормовані за значенням концентрації розчини порівняння;  $\Delta C$  – нормоване значення приросту концентрації  $\{\Delta C\} = (\{C_2\} - \{C_1\})/2$ ;  $l_1$  та  $l_2$  – товщини робочої камери та камери порівняння складаної кювети, відповідно;  $U_1'$ ,  $U_2'$ ,  $U_3'$ ,  $U_4'$  – напруги, що отримані в результаті перетворень потужностей потоку монохроматичного випромінювання, яке пройшло через складану кювету з зазначеними концентраціями розчинів;  $U_5'$  – напруга, що отримана в результаті переривання потужності монохроматичного потоку.

В системі рівнянь (1) враховано абсолютні похибки приготування розчину порівняння  $\Delta_{np}$  та зміни товщини поглинаючого шару розчину  $\Delta_l$ , показника  $B_{оп}$  оптичного послаблення, що вноситься елементами оптичного тракту, та показника  $B_{ск}$  забруднення скла кювети. В цьому випадку рівняння надлишкових вимірювань має вигляд

$$C'_x = 2 \cdot \Delta C \cdot \frac{\ln \frac{U'_3 - U'_4}{U'_2 - U'_1}}{\ln \frac{U'_2 - U'_5}{U'_1 - U'_5}} \quad (2)$$

Відносна похибка  $\delta_{m1}$  оптико-абсорбційного методу визначення концентрації речовин при лінійній ФП вимірювального каналу визначається рівнянням величин

$$\delta_m = \frac{\Delta C_x}{C_x} \cdot 100\% = \frac{C'_x - C_x}{C_x} \cdot 100\% \quad (3)$$

Визначимо відносну похибку методу визначення концентрації речовин при лінійній ФП вимірювального каналу при крутості перетворення оптичного випромінювання у напругу  $S'_n = 140$  мВ/мВт. За нормоване (базове) значення концентрації розчинів візьмемо  $C_0 = 5\%$ (ваг.), значення приросту  $\Delta C = 0,5\%$ (ваг.). Тоді нормовані за значенням концентрації розчину порівняння складатимуть  $C_1 = 4,5\%$ (ваг.) та  $C_2 = 5,5\%$ (ваг.).

Результати розрахунку свідчать, що оптико-абсорбційний метод контролю концентрації розчинів при лінійній ФП забезпечує постійну в усьому діапазоні концентрацій  $C_x$  відносну похибку  $\delta_{m1} = 1 \cdot 10^{-4}\%$ .

Похибка оптико-абсорбційного методу при кубічній функції перетворення вимірювального каналу

Визначимо похибку оптико-абсорбційного методу вимірювального контролю концентрації розчинів при кубічній ФП. З урахуванням абсолютної похибки приготування розчину порівняння  $\Delta_{np}$  та абсолютної похибки зміни товщини поглинаючого шару розчину  $\Delta_l$ , математична модель, яка наведена у [5], прийме вигляд

$$\left. \begin{aligned}
 U_1' &= \Delta U', \\
 U_2' &= S_H' \cdot (\Phi_0 \cdot e^{-k_2(l_1+\Delta l) - [k_1(C_1+\Delta_{np})+k_2(1-C_1-\Delta_{np})](l_2+\Delta l) - B_{он} - B_{ск}}})^3 + \\
 &\quad + S_{л}' \cdot \Phi_0 \cdot e^{-k_2(l_1+\Delta l) - [k_1(C_1+\Delta_{np})+k_2(1-C_1-\Delta_{np})](l_2+\Delta l) - B_{он} - B_{ск}} + \Delta U', \\
 U_3' &= S_H' \cdot (\Phi_0 \cdot e^{-k_2(l_1+\Delta l) - [k_1(C_2+\Delta_{np})+k_2(1-C_2-\Delta_{np})](l_2+\Delta l) - B_{он} - B_{ск}}})^3 + \\
 &\quad + S_{л}' \cdot \Phi_0 \cdot e^{-k_2(l_1+\Delta l) - [k_1(C_2+\Delta_{np})+k_2(1-C_2-\Delta_{np})](l_2+\Delta l) - B_{он} - B_{ск}} + \Delta U', \\
 U_4' &= S_H' \cdot (\Phi_0 \cdot e^{-[k_1 \cdot C_x + k_2 \cdot (1-C_x)](l_1+\Delta l) - [k_1(C_2+\Delta_{np})+k_2(1-C_2-\Delta_{np})](l_2+\Delta l) - B_{он} - B_{ск}}})^3 + \\
 &\quad + S_{л}' \cdot \Phi_0 \cdot e^{-[k_1 \cdot C_x + k_2 \cdot (1-C_x)](l_1+\Delta l) - [k_1(C_2+\Delta_{np})+k_2(1-C_2-\Delta_{np})](l_2+\Delta l) - B_{он} - B_{ск}} + \Delta U', \\
 U_5' &= S_H' \cdot (\Phi_0 \cdot e^{-[k_1 \cdot C_x + k_2 \cdot (1-C_x)](l_1+\Delta l) - [k_1(C_1+\Delta_{np})+k_2(1-C_1-\Delta_{np})](l_2+\Delta l) - B_{он} - B_{ск}}})^3 + \\
 &\quad + S_{л}' \cdot \Phi_0 \cdot e^{-[k_1 \cdot C_x + k_2 \cdot (1-C_x)](l_1+\Delta l) - [k_1(C_1+\Delta_{np})+k_2(1-C_1-\Delta_{np})](l_2+\Delta l) - B_{он} - B_{ск}} + \Delta U'
 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

та рівняння надлишкових вимірювань

$$\begin{aligned}
 (U_4' - U_5') \cdot [(e^{-(k_2-k_1) \cdot \Delta C \cdot l_2})^3 \cdot e^{-(k_1-k_2) \cdot \Delta C \cdot l_2} - (e^{-(k_1-k_2) \cdot \Delta C \cdot l_2})^3 \cdot e^{-(k_2-k_1) \cdot \Delta C \cdot l_2}] = \\
 = (e^{-[k_1 \cdot C_x' + k_2 \cdot (1-C_x')] l_1})^3 \cdot [(e^{-(k_1-k_2) \cdot \Delta C \cdot l_2})^3 - (e^{-(k_2-k_1) \cdot \Delta C \cdot l_2})^3] \times \\
 \times [(U_2' - U_1') \cdot e^{-(k_1-k_2) \cdot \Delta C \cdot l_2} - (U_3' - U_1') \cdot e^{-(k_2-k_1) \cdot \Delta C \cdot l_2}] - \\
 - e^{-[k_1 \cdot C_x' + k_2 \cdot (1-C_x')] l_1} \times [e^{-(k_1-k_2) \cdot \Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_2-k_1) \cdot \Delta C \cdot l_2}] \times \\
 \times [(U_2' - U_1') \cdot (e^{-(k_1-k_2) \cdot \Delta C \cdot l_2})^3 - (U_3' - U_1') \cdot (e^{-(k_2-k_1) \cdot \Delta C \cdot l_2})^3] . \quad (5)
 \end{aligned}$$

Відносна похибка  $\delta_{m2}$  оптико-абсорбційного методу контролю концентрації розчинів при кубічній ФП вимірювального каналу, враховуючи (4) та (5), визначається рівнянням величин (3).

Розрахунок відносної похибки  $\delta_{m2}$  здійснювався при значеннях крутості перетворення монохроматичного випромінювання у напругу для кубічної та лінійної складових ФП вимірювального каналу, відповідно,  $S_H' = -160 \text{ мВ/мВт}^3$  та  $S_{л}' = 260 \text{ мВ/мВт}$ . Причому, нормовані за значенням концентрації розчини порівняння  $C_1$  та  $C_2$  використовувались такі ж, як і в попередньому випадку, тобто при лінійній ФП вимірювального каналу.

Аналіз отриманих результатів, наведених на рис. 1, показав, що функція відносної похибки  $\delta_{m2}$  при кубічній ФП вимірювального каналу є монотонною, зростаючою в

усьому діапазоні концентрацій  $C_x$ . Відносна похибка набуває максимальних значень при  $C_x = 0,001\%$ (ваг.) та  $C_x = 30\%$ (ваг.), де  $\delta_{m2} = -3,433 \cdot 10^{-4}\%$  та  $\delta_{m2} = 8,26 \cdot 10^{-5}\%$ , відповідно (рис. 1, т. А та т. Б). Близькі до нульового значення відносної похибки  $\delta_{m2}$  спостерігаються при вимірюванні концентрації  $C_x = (5\% \pm 1\%)(\text{ваг.})$  (рис. 1, т. В). Це значення концентрації є близьким до нормованого (базового) значення концентрації  $C_0$  розчинів.

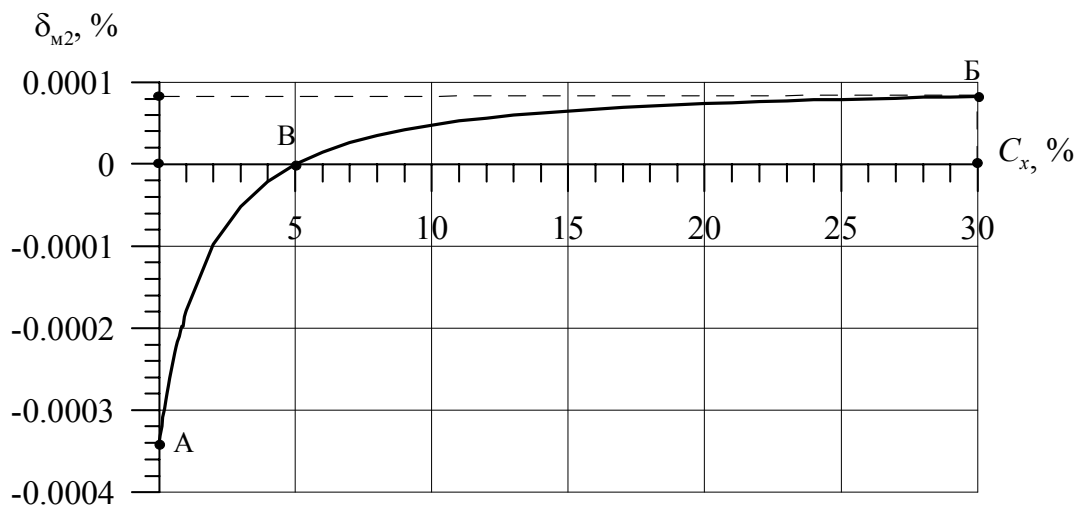


Рис. 1. Залежність відносної похибки вимірювання концентрації розчинів при кубічній ФП вимірювального каналу

Похибка оптико-абсорбційного методу при функції перетворення, що описується многочленом 3-го степеня

Аналогічно, як і в попередніх випадках з іншими видами ФП вимірювального каналу, визначимо відносну похибку оптико-абсорбційного методу контролю концентрації розчинів при ФП, що описується многочленом 3-го степеня. Для цього, представимо математичну модель, яка наведена у [6], системою рівнянь

$$\begin{aligned}
 U'_1 &= S'_{H2} \cdot (\Phi_0 \cdot e^{-k_2(l_1+\Delta_l) - [k_1(C_1+\Delta_{np}) + k_2(1-C_1-\Delta_{np})](l_2+\Delta_l) - B_{он} - B_{ск}})^3 + \\
 &+ S'_{H1} \cdot (\Phi_0 \cdot e^{-k_2(l_1+\Delta_l) - [k_1(C_1+\Delta_{np}) + k_2(1-C_1-\Delta_{np})](l_2+\Delta_l) - B_{он} - B_{ск}})^2 + \\
 &+ S'_{л} \cdot \Phi_0 \cdot e^{-k_2(l_1+\Delta_l) - [k_1(C_1+\Delta_{np}) + k_2(1-C_1-\Delta_{np})](l_2+\Delta_l) - B_{он} - B_{ск}} + \Delta U', \\
 U'_2 &= S'_{H2} \cdot (\Phi_0 \cdot e^{-k_2(l_1+\Delta_l) - [k_1(C_2+\Delta_{np}) + k_2(1-C_2-\Delta_{np})](l_2+\Delta_l) - B_{он} - B_{ск}})^3 + \\
 &+ S'_{H1} \cdot (\Phi_0 \cdot e^{-k_2(l_1+\Delta_l) - [k_1(C_2+\Delta_{np}) + k_2(1-C_2-\Delta_{np})](l_2+\Delta_l) - B_{он} - B_{ск}})^2 + \\
 &+ S'_{л} \cdot \Phi_0 \cdot e^{-k_2(l_1+\Delta_l) - [k_1(C_2+\Delta_{np}) + k_2(1-C_2-\Delta_{np})](l_2+\Delta_l) - B_{он} - B_{ск}} + \Delta U', \\
 U'_3 &= S'_{H2} \cdot (\Phi_0 \cdot e^{-k_2(l_1+\Delta_l) - [k_1(C_3+\Delta_{np}) + k_2(1-C_3-\Delta_{np})](l_2+\Delta_l) - B_{он} - B_{ск}})^3 + \\
 &+ S'_{H1} \cdot (\Phi_0 \cdot e^{-k_2(l_1+\Delta_l) - [k_1(C_3+\Delta_{np}) + k_2(1-C_3-\Delta_{np})](l_2+\Delta_l) - B_{он} - B_{ск}})^2 + \\
 &+ S'_{л} \cdot \Phi_0 \cdot e^{-k_2(l_1+\Delta_l) - [k_1(C_3+\Delta_{np}) + k_2(1-C_3-\Delta_{np})](l_2+\Delta_l) - B_{он} - B_{ск}} + \Delta U', \\
 U'_4 &= S'_{H2} \cdot (\Phi_0 \cdot e^{-k_2(l_1+\Delta_l) - [k_1(C_4+\Delta_{np}) + k_2(1-C_4-\Delta_{np})](l_2+\Delta_l) - B_{он} - B_{ск}})^3 + \\
 &+ S'_{H1} \cdot (\Phi_0 \cdot e^{-k_2(l_1+\Delta_l) - [k_1(C_4+\Delta_{np}) + k_2(1-C_4-\Delta_{np})](l_2+\Delta_l) - B_{он} - B_{ск}})^2 + \\
 &+ S'_{л} \cdot \Phi_0 \cdot e^{-k_2(l_1+\Delta_l) - [k_1(C_4+\Delta_{np}) + k_2(1-C_4-\Delta_{np})](l_2+\Delta_l) - B_{он} - B_{ск}} + \Delta U', \\
 U'_5 &= S'_{H2} \cdot (\Phi_0 \cdot e^{-k_2(l_1+\Delta_l) - [k_1(C_5+\Delta_{np}) + k_2(1-C_5-\Delta_{np})](l_2+\Delta_l) - B_{он} - B_{ск}})^3 + \\
 &+ S'_{H1} \cdot (\Phi_0 \cdot e^{-k_2(l_1+\Delta_l) - [k_1(C_5+\Delta_{np}) + k_2(1-C_5-\Delta_{np})](l_2+\Delta_l) - B_{он} - B_{ск}})^2 + \\
 &+ S'_{л} \cdot \Phi_0 \cdot e^{-k_2(l_1+\Delta_l) - [k_1(C_5+\Delta_{np}) + k_2(1-C_5-\Delta_{np})](l_2+\Delta_l) - B_{он} - B_{ск}} + \Delta U', \\
 U'_6 &= S'_{H2} \cdot (\Phi_0 \cdot e^{-k_2(l_1+\Delta_l) - [k_1(C_6+\Delta_{np}) + k_2(1-C_6-\Delta_{np})](l_2+\Delta_l) - B_{он} - B_{ск}})^3 + \\
 &+ S'_{H1} \cdot (\Phi_0 \cdot e^{-k_2(l_1+\Delta_l) - [k_1(C_6+\Delta_{np}) + k_2(1-C_6-\Delta_{np})](l_2+\Delta_l) - B_{он} - B_{ск}})^2 + \\
 &+ S'_{л} \cdot \Phi_0 \cdot e^{-k_2(l_1+\Delta_l) - [k_1(C_6+\Delta_{np}) + k_2(1-C_6-\Delta_{np})](l_2+\Delta_l) - B_{он} - B_{ск}} + \Delta U', \\
 U'_7 &= S'_{H2} \cdot (\Phi_0 \cdot e^{-[k_1 \cdot C_x + k_2 \cdot (1-C_x)](l_1+\Delta_l) - [k_1(C_1+\Delta_{np}) + k_2(1-C_1-\Delta_{np})](l_2+\Delta_l) - B_{он} - B_{ск}})^3 + \\
 &+ S'_{H1} \cdot (\Phi_0 \cdot e^{-[k_1 \cdot C_x + k_2 \cdot (1-C_x)](l_1+\Delta_l) - [k_1(C_1+\Delta_{np}) + k_2(1-C_1-\Delta_{np})](l_2+\Delta_l) - B_{он} - B_{ск}})^2 + \\
 &+ S'_{л} \cdot \Phi_0 \cdot e^{-[k_1 \cdot C_x + k_2 \cdot (1-C_x)](l_1+\Delta_l) - [k_1(C_1+\Delta_{np}) + k_2(1-C_1-\Delta_{np})](l_2+\Delta_l) - B_{он} - B_{ск}} + \Delta U', \\
 U'_8 &= S'_{H2} \cdot (\Phi_0 \cdot e^{-[k_1 \cdot C_x + k_2 \cdot (1-C_x)](l_1+\Delta_l) - [k_1(C_2+\Delta_{np}) + k_2(1-C_2-\Delta_{np})](l_2+\Delta_l) - B_{он} - B_{ск}})^3 + \\
 &+ S'_{H1} \cdot (\Phi_0 \cdot e^{-[k_1 \cdot C_x + k_2 \cdot (1-C_x)](l_1+\Delta_l) - [k_1(C_2+\Delta_{np}) + k_2(1-C_2-\Delta_{np})](l_2+\Delta_l) - B_{он} - B_{ск}})^2 + \\
 &+ S'_{л} \cdot \Phi_0 \cdot e^{-[k_1 \cdot C_x + k_2 \cdot (1-C_x)](l_1+\Delta_l) - [k_1(C_2+\Delta_{np}) + k_2(1-C_2-\Delta_{np})](l_2+\Delta_l) - B_{он} - B_{ск}} + \Delta U'
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

та рівнянням надлишкових вимірювань виду

$$\begin{aligned}
 & (U_8' - U_7') \cdot [e^{-(k_1-k_2)8\Delta C \cdot l_2} + e^{-(k_2-k_1)8\Delta C \cdot l_2} - 2 \cdot e^{-(k_1-k_2)7\Delta C \cdot l_2} - 2 \cdot e^{-(k_2-k_1)7\Delta C \cdot l_2} + \\
 & + e^{-(k_1-k_2)5\Delta C \cdot l_2} + e^{-(k_2-k_1)5\Delta C \cdot l_2} + e^{-(k_1-k_2)3\Delta C \cdot l_2} + e^{-(k_2-k_1)3\Delta C \cdot l_2} - 2] = \\
 & = \langle (U_6' - U_5') \cdot [e^{-(k_1-k_2)2\Delta C \cdot l_2} + e^{-(k_2-k_1)2\Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_1-k_2)\Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_2-k_1)\Delta C \cdot l_2}] - \\
 & - (U_4' - U_3') \cdot [e^{-(k_1-k_2)4\Delta C \cdot l_2} + e^{-(k_2-k_1)4\Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_1-k_2)2\Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_2-k_1)2\Delta C \cdot l_2}] + \\
 & + (U_2' - U_1') \cdot [e^{-(k_1-k_2)5\Delta C \cdot l_2} + e^{-(k_2-k_1)5\Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_1-k_2)4\Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_2-k_1)4\Delta C \cdot l_2} + \\
 & + e^{-(k_1-k_2)3\Delta C \cdot l_2} + e^{-(k_2-k_1)3\Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_1-k_2)2\Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_2-k_1)2\Delta C \cdot l_2} + e^{-(k_1-k_2)\Delta C \cdot l_2} + \\
 & + e^{-(k_2-k_1)\Delta C \cdot l_2} - 2] \rangle \cdot (e^{-[k_1 \cdot C_x + k_2 \cdot (1-C_x)]l_1})^3 - \langle (U_6' - U_5') \cdot [e^{-(k_1-k_2)3\Delta C \cdot l_2} + \\
 & + e^{-(k_2-k_1)3\Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_1-k_2)\Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_2-k_1)\Delta C \cdot l_2}] - (U_4' - U_3') \cdot [(e^{-(k_1-k_2)6\Delta C \cdot l_2} + \\
 & + e^{-(k_2-k_1)6\Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_1-k_2)2\Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_2-k_1)2\Delta C \cdot l_2}] + (U_2' - U_1') \cdot [e^{-(k_1-k_2)7\Delta C \cdot l_2} + \\
 & + e^{-(k_2-k_1)7\Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_1-k_2)3\Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_2-k_1)3\Delta C \cdot l_2}] \rangle \cdot (e^{-[k_1 \cdot C_x + k_2 \cdot (1-C_x)]l_1})^2 + \\
 & + \langle (U_6' - U_5') \cdot [e^{-(k_1-k_2)3\Delta C \cdot l_2} + e^{-(k_2-k_1)3\Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_1-k_2)2\Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_2-k_1)2\Delta C \cdot l_2}] - \\
 & - (U_4' - U_3') \cdot [e^{-(k_1-k_2)6\Delta C \cdot l_2} + e^{-(k_2-k_1)6\Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_1-k_2)4\Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_2-k_1)4\Delta C \cdot l_2}] + \\
 & + (U_2' - U_1') \cdot [e^{-(k_1-k_2)8\Delta C \cdot l_2} + e^{-(k_2-k_1)8\Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_1-k_2)7\Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_2-k_1)7\Delta C \cdot l_2} + \\
 & + e^{-(k_1-k_2)4\Delta C \cdot l_2} + e^{-(k_2-k_1)4\Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_1-k_2)3\Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_2-k_1)3\Delta C \cdot l_2} + e^{-(k_1-k_2)2\Delta C \cdot l_2} + \\
 & + e^{-(k_2-k_1)2\Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_1-k_2)\Delta C \cdot l_2} - e^{-(k_2-k_1)\Delta C \cdot l_2}] \rangle \cdot e^{-[k_1 \cdot C_x + k_2 \cdot (1-C_x)]l_1}, \tag{7}
 \end{aligned}$$

Враховуючи (6) та (7), відносна похибка  $\delta_{m3}$  оптико-абсорбційного методу вимірювального контролю концентрації розчинів при ФП, що описується многочленом 3-го степеня, визначається рівнянням величин (3).

Розрахунок відносної похибки  $\delta_{m3}$  проводився нами при нормованих за значенням концентрації розчинах порівняння:  $C_1 = 4,5\%$ (ваг.),  $C_2 = 5,5\%$ (ваг.),  $C_3 = 4\%$ (ваг.),  $C_4 = 6\%$ (ваг.),  $C_5 = 3,5\%$ (ваг.) та  $C_6 = 6,5\%$ (ваг.), що відповідає рядам корегуючих фізичних величин, формування яких показано у [7]. Значення крутості перетворення монохроматичного випромінювання у напругу кубічної, квадратичної та лінійної складових ФП вимірювального каналу становили, відповідно,  $S_{n2}' = 790$  мВ/мВт<sup>3</sup>,  $S_{n1}' = 1390$  мВ/мВт<sup>2</sup> та  $S_n' = 740$  мВ/мВт.

Результати розрахунку похибки  $\delta_{m3}$  при ФП вимірювального каналу, що описується многочленом 3-го степеня, наведені на рис. 2.



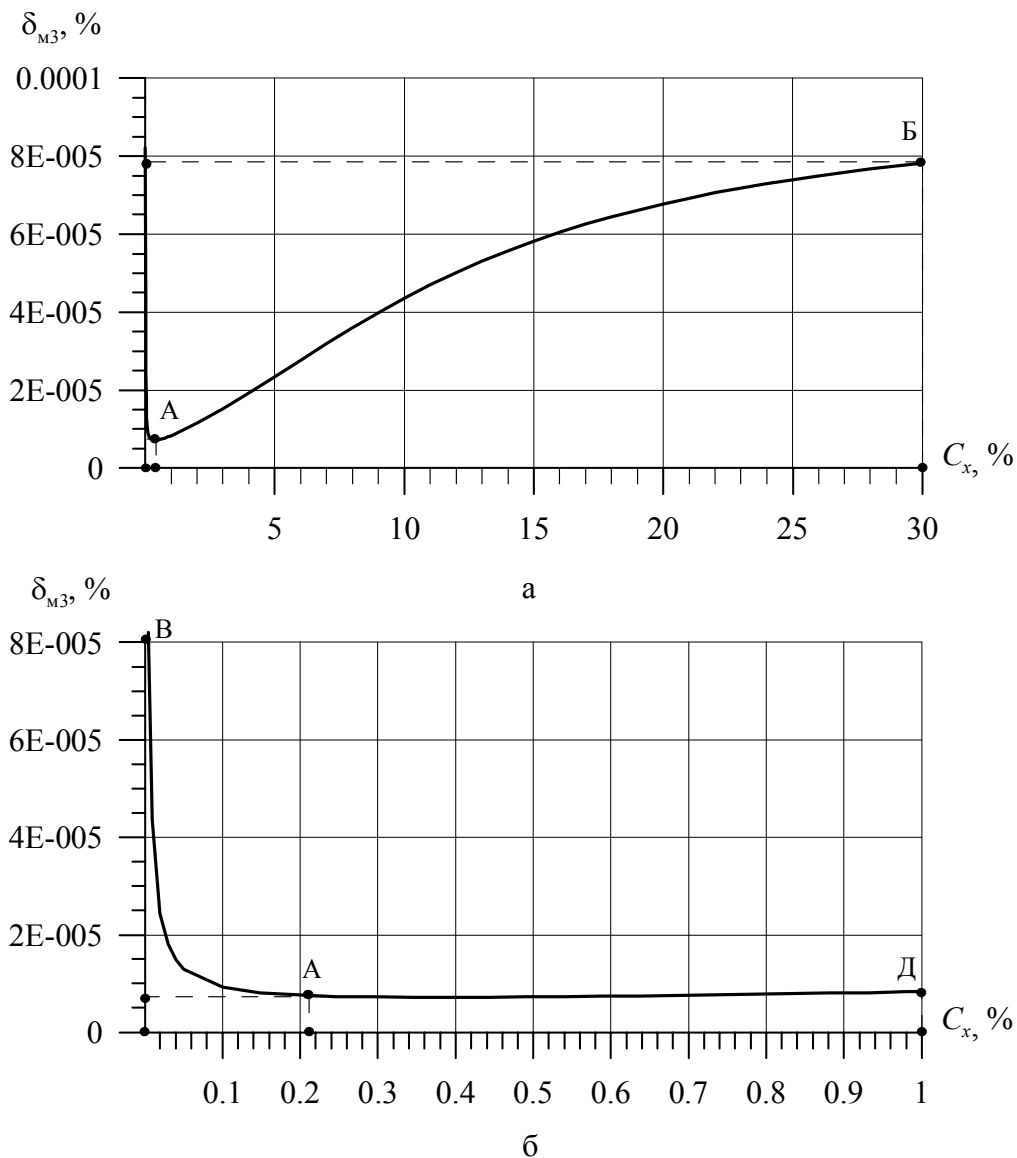


Рис. 2. Залежність відносної похибки вимірювання концентрації розчинів при ФП, що описується многочленом 3-го степеня:  
а – весь діапазон можливих концентрацій;  
б – початковий діапазон концентрацій до 1%(ваг.)

Отримані результати свідчать, що функція відносної похибки  $\delta_{m3}$  зразкових мір при ФП, що описується многочленом 3-го степеня, є монотонною в усьому діапазоні концентрацій  $C_x$ . Мінімальне значення відносної похибки  $\delta_{m3} = 7,2 \cdot 10^{-6}\%$  спостерігається при вимірюванні концентрації в діапазоні значень  $0,22 \leq \{C_x\} \leq 0,56$  (рис. 2, а та б, т. А). При вимірюванні концентрації  $C_x < 0,22\%$ (ваг.) відбувається стрімке зростання відносної похибки до  $\delta_{m3} = 8,21 \cdot 10^{-5}\%$  при  $C_x = 0,005\%$ (ваг.) (рис. 2, б, т. В). В діапазоні значень

концентрації  $0,56 \leq \{C_x\} \leq 30$  відносна похибка також зростає і становить  $\delta_{m3} = 7,83 \cdot 10^{-5}\%$  (рис. 2, а, т. Б).

При цьому, відносна похибка зазначеного методу є меншою за похибку приготування нормованого за значенням розчину порівняння на три–чотири порядки при концентрації  $C_x \leq 3\%$ (ваг.), на два порядки – при значеннях концентрації  $3 < \{C_x\} < 10$ , а при концентрації  $10 \leq \{C_x\} \leq 30$  – одного порядку.

### **Висновки**

Отримані результати свідчать, що:

- 1) відносна похибка  $\delta_{m1}$  оптико-абсорбційного методу вимірювального контролю концентрації розчинів при лінійній ФП є меншою за похибку зразкової міри (приготування нормованого за значенням концентрації розчину порівняння) на один – три порядки;
- 2) в усьому діапазоні досліджуваних концентрацій відносна похибка  $\delta_{m2}$  оптико-абсорбційного методу контролю концентрації розчинів при кубічній ФП вимірювального каналу є на один–чотири порядки меншою, ніж похибка приготування нормованих за значенням концентрації розчинів порівняння;
- 3) отримані результати розрахунку відносної похибка  $\delta_{m3}$  оптико-абсорбційного методу контролю концентрації розчинів при ФП, що описується многочленом 3-го степеня, є кращими, ніж результати при кубічній ФП вимірювального каналу, особливо для концентрацій слідів елементів.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Булатов М. И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. / М. И. Булатов, И. П. Калинин. – [5-е изд., перераб.] – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
2. Дроменко В. Б. Оцінювання похибки приготування нормованих за значенням концентрацій розчинів порівняння. [Електронний ресурс] / В. Б. Дроменко, В. А. Полонський // Технології та дизайн. – 2013. – № 4. – Режим доступу до журн.: [http://nbuv.gov.ua/j-pdf/td\\_2013\\_4\\_3.pdf](http://nbuv.gov.ua/j-pdf/td_2013_4_3.pdf)
3. Дроменко В. Б. Оцінювання похибок класичного диференційного спектрофотометричного методу вимірювального контролю концентрації / В. Б. Дроменко. // Технології та дизайн. – 2014. – № 4. – Режим доступу до журн.: [http://nbuv.gov.ua/j-pdf/td\\_2014\\_4\\_5.pdf](http://nbuv.gov.ua/j-pdf/td_2014_4_5.pdf)

4. Патент № 66644 С2 Україна. МПК G 01 N21/85, G 01 J3/00. Спосіб визначення концентрації речовин // В. Т. Кондратов, В. Б. Сігар (Україна); заявник та патентовласник Київський нац. ун-т технологій та дизайну. – № 2003087738; заявлено 14.08.2003, опубл. 15.03.2006, Бюл. № 3, 2006. – 7 с.
5. Патент № 77858 С2 Україна. МПК (2006) G 01 N21/85, G 01 J3/00. Спосіб визначення концентрації речовин // В. Т. Кондратов, В. Б. Сігар (Україна); заявник та патентовласник Ін-т кібернетики ім. В.М.Глушкова НАН України. – № а200503474; заявлено 13.04.2005, опубл. 15.01.2007, Бюл. № 1, 2007. – 7 с.
6. Патент № 78633 С2 Україна. МПК (2006) G 01 N21/85, G 01 J3/00. Спосіб визначення концентрації речовин // В. Т. Кондратов, В. Б. Сігар (Україна); заявник та патентовласник Ін-т кібернетики ім. В.М.Глушкова НАН України. – № а200507006; заявлено 15.07.2005, опубл. 10.04.2007, Бюл. № 4, 2007. – 8 с.
7. Дроменко В. Б. Шляхи отримання інформативної надлишковості в оптико-абсорбційному методі вимірювання концентрації розчинів з автоматичною корекцією похибок / В. Б. Дроменко. // Вісник Хмельницького національного університету. Т. 2 «Технічні науки». – 2011. – № 3. – С. 129-132.

**Дроменко В. Б.**

***Оценивание погрешностей оптико-абсорбционных методов измерительного контроля концентрации растворов с применением избыточных измерений. Сообщение 1***

*Киевский национальный университет технологий и дизайна*

*В статье приведены результаты расчета погрешностей оптико-абсорбционных методов измерительного контроля концентрации бинарных растворов при различных видах функции преобразования измерительного канала: линейной, кубической, логарифмической, а также функции преобразования, которая описывается многочленом 3-й степени.*

***Ключевые слова:*** *оптико-абсорбционный метод измерительного контроля концентрации, результат измерения концентрации, функция преобразования измерительного канала, оптически прозрачные и окрашенные бинарные растворы*

**Dromenko V. B.**

***Evaluation of errors of an optical-absorption methods of measurement control solutions concentration by using redundant measurement. Report 1***

*Kyiv National University of Technologies & Design*

*In the articles there are given the calculations results of errors of an optical-absorption methods of measurement control binary solutions concentration in different kinds of the transformation functions of a measuring channel: linear, cube, logarithmic and transformation functions, which is described by the of 3-rd degree polynomial .*

***Keywords:*** *optical-absorption methods of measurement control of concentration, result of concentration measuring, transformation function of a measuring channel, optically transparent and painted binary solutions*