

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ КЮВЕТЫ СИСТЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Кочергин А.Г. студ.; Борисов А.А. доц., к.т.н.

(ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет», г. Донецк, ДНР)

### Описание проблемы

Гальваническое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды, главным образом поверхностных и подземных водоемов, ввиду образования большого объема сточных вод, содержащих вредные примеси тяжелых металлов, неорганических кислот и щелочей, поверхностно-активных веществ и других высокотоксичных соединений, а также большого количества твердых отходов, особенно от реагентного способа обезвреживания сточных вод, содержащих тяжелые металлы в малорастворимой форме.

Плохо очищенные сточные воды поступают в природные водоемы, где тяжелые металлы накапливаются в воде и донных отложениях, становясь таким образом источником вторичного загрязнения. Соединения тяжелых металлов сравнительно быстро распространяются по объему водного объекта. Частично они выпадают в осадок в виде карбонатов, сульфатов, частично адсорбируются на минеральных и органических осадках. Вследствие чего содержание тяжелых металлов в отложениях постоянно увеличивается, и когда адсорбционная способность осадков исчерпывается, тяжелые металлы поступают в воду, что и приводит к экологическому кризису.

Фотометрическая технология – основная технология для определения концентраций многих жидкостей и газов, используемых в промышленности, на ppm и процентном уровнях. Приборы, основанные на данной технологии, называют фотометрами. Каждый газ или жидкость обладают своим характерным спектром поглощения электромагнитного излучения. Можно подобрать такой диапазон длин волн, на котором спектр поглощения измеряемого компонента будет кардинально отличаться от спектров поглощения остальных компонентов. Если пропускать излучение необходимой длины волны через ячейку с пробой, то по изменению спектра поглощения можно узнать концентрацию измеряемого компонента. [1]

К примеру, спектр поглощения растворов роданида кобальта в зависимости от концентрации роданида приведен на рис. 1.

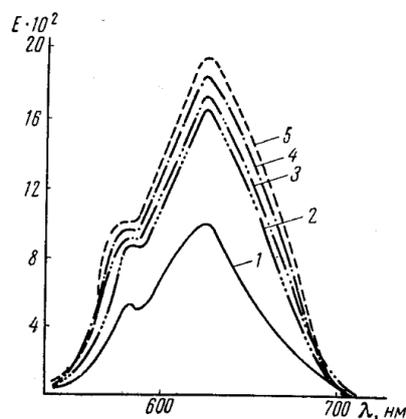


Рисунок 1 – Спектры поглощения растворов роданида кобальта в зависимости от концентрации роданида [2]: 1 – 0.1 г·моль/л; 2 – 0.25 г·моль/л; 3 – 0.5 г·моль/л; 4 – 0.75; 5 – 1 г·моль/л;

В зависимости от длины волны источника излучения анализаторы могут работать в инфракрасном, ультрафиолетовом или оптическом диапазоне.

### Цель и задачи исследования

Целью представленной работы является математическое моделирование параметров измерительной кюветы системы определения концентрации ионов тяжелых металлов в сточных водах гальванических производств.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Проанализировать экстракционно-фотометрический метод измерения концентрации тяжелых металлов, в частности кобальта, обладающий высокой точностью и избирательностью.

2. Произвести математическое описание процесса поглощения излучения в оптической части прибора, получить выходную зависимость оптического канала.

### Математическое моделирование параметров

Измерительная ячейка состоит из следующих основных частей: широкополосного источника излучения, одного или нескольких фильтров и приемника излучения. Излучение от источника направляется через соответствующий светофильтр в измерительную кювету. После прохождения луча через фильтр в излучении остаются только те длины волн, которые поглощаются измеряемым веществом и не поглощаются другими компонентами пробы. Такой пучок света проходит через пробу газа и поглощается исследуемым компонентом пропорционально его концентрации.

Далее оставшееся излучение попадает на приемник излучения, при помощи которого оценивается его интенсивность и определяется концентрация исследуемого компонента.

При необходимости контроля концентрации нескольких веществ одновременно, приборы комплектуются несколькими ячейками (обычно число фотометрических ячеек не превышает четырех в одном приборе) или в самой ячейке устанавливается несколько светофильтров, переключение которых позволяет измерять концентрации нескольких веществ.

При необходимости измерения таких веществ, как кислород, водород и других, дополнительно монтируются внутрь корпуса, соответственно, электрохимические, парамагнитные, циркониевые и кондуктометрические измерительные ячейки. Для реализации экстракционно-фотометрического метода при измерении концентрации кобальта (Co) необходимо иметь источник излучения с постоянным уровнем излучения, для этого подойдет полупроводниковый светоизлучающий диод (СИД). Излучение проходит через рассеивающую линзу ОБ1 и поступает в исследуемый образец, в который добавляется роданид и ацетон для связывания ионов кобальта и окрашивания его в синий цвет. После прохождения через исследуемый образец излучение проходит через собирающую линзу ОБ2 и попадет на фотоприемник (ФП1). В качестве фотоприемника выбран фотодиод. Полная измерительная схема представлена на рис. 2.

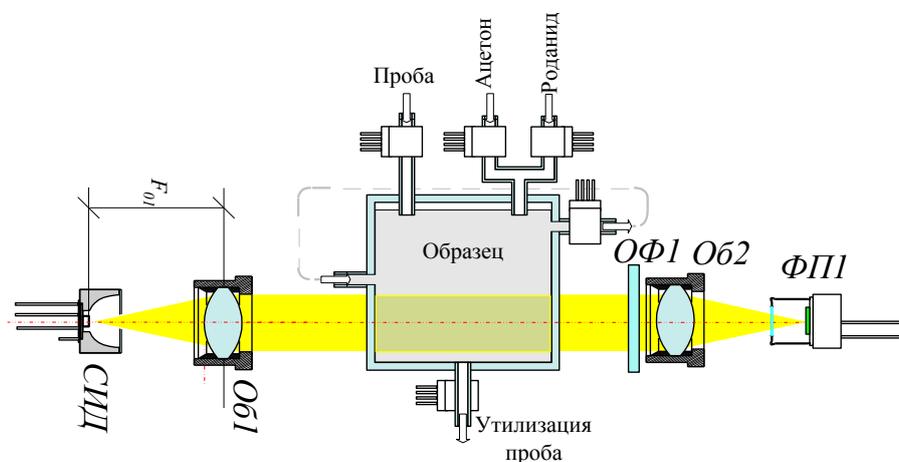


Рисунок 2 – Измерительная схема прибора

Светодиод необходимо запитывать постоянным источником тока для поддержания стабильного излучения. На приемной стороне фотодиод преобразует световой сигнал, прошедший через исследуемый образец, в электрический. Поскольку выходным сигналом фотодиода является ток, то для упрощения работы с ним преобразуем его в напряжение с помощью фотодиодный усилителя, выходной сигнал которого составляет сотни мВ.

В составе прибора также применяются каналы измерения температуры и кислотности (рН) для внесения поправки в результат измерения по данным и сокращении времени необходимого для подготовки пробы.

Сигналы от измерительных каналов идут к мультиплексору, а затем через аналого-цифровой преобразователь на микроконтроллер, который передает сигнал на блок индикации или же через блок связи передается на другое устройство.

Для расчета концентрации ионов кобальта необходимо построить математическую модель выбранных светодиода и фотодиода.

Выбор светодиода и фотодиода

В качестве светодиода выбран APC3216ES, а в качестве фотодиода выбран S5344.

Математическое описание процесса прохождения излучения через оптическую часть прибора

Спектр излучения светодиода представлен на рис. 3.

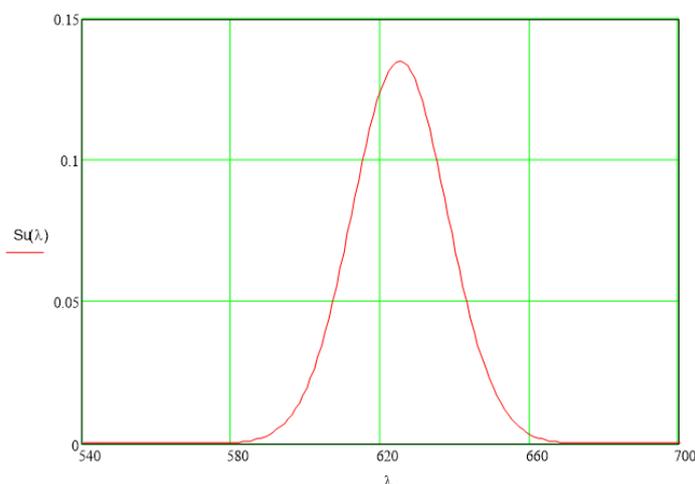


Рисунок 3 – Спектр излучения светодиода

Для аналитического описания спектра излучения светодиода используем выражение вида:

$$Su(\lambda) = S_0 \cdot e^{-bu^2 \cdot (\lambda - \lambda_{0u})^2};$$

где  $S_0$  – спектральная плотность мощности излучения, равная:

$$S_0 = \frac{\Phi_0 \cdot bu}{\sqrt{\pi}}.$$

$\Phi_0$  – поток излучения на центральной длине волны  $\Phi_0 = 4.32$  мВт;

$\lambda_{0u}$  – центральная длина волны спектра излучения  $\lambda_{0u} = 625$  нм;

$b_u$  – коэффициент, зависящий от полуширины спектра  $\Delta\lambda_{0u} = 30$  нм.

Коэффициент пропускания однолинзового объектива с линзой из плавленого кварца определяется как:

$$T_{0B1} = \left[ 1 - \frac{(n_{KB} - n_B)^2}{(n_{KB} + n_B)^2} \right]^2 = \left[ 1 - \frac{(1.491 - 1)^2}{(1.491 + 1)^2} \right]^2 = 0.924;$$

$$\Phi_{\text{ВыхОБ1}} = \Phi_0 \cdot k_{\text{ввОБ1}} \cdot T_{0B1} = 4.32 \cdot 0.991 \cdot 0.924 = 3.9549 \text{ мВт}.$$

Определим прохождение оптических потоков через стенки кювет. Коэффициент пропускания определяется из условий, что снаружи стенки окружает воздух, а внутри они

контактируют с водой (при малых концентрациях растворенных веществ они практически не влияют на коэффициент преломления воды).

$$T_{\text{КЮВ}} = \left[ 1 - \frac{(n_{\text{КВ}} - n_{\text{В}})^2}{(n_{\text{КВ}} + n_{\text{В}})^2} \right] \cdot \left[ 1 - \frac{(n_{\text{КВ}} - n_{\text{ВОДЫ}})^2}{(n_{\text{КВ}} + n_{\text{ВОДЫ}})^2} \right] =$$

$$= \left[ 1 - \frac{(1.491 - 1)^2}{(1.491 + 1)^2} \right] \cdot \left[ 1 - \frac{(1.491 - 1.418)^2}{(1.491 + 1.418)^2} \right] = 0.961$$

Определяем поток на входе оптического канала:

$$\Phi_{\text{ВХОК}} = \Phi_{\text{ВХОБ1}} \cdot T_{\text{КЮВ}} = 3.9549 \cdot 0.961 = 3.799$$

Определим спектральную плотность входного потока:

$$f_{01} = \frac{\Phi_{\text{ВХОК}} \cdot b \cdot u}{\sqrt{\pi}} = \frac{3.799 \cdot 0.056}{\sqrt{\pi}} = 0.119;$$

$$f_{\text{ВХ}}(\lambda) = f_{01} \cdot e^{-b \cdot u^2 \cdot (\lambda - \lambda_{0u})^2}.$$

Далее произведем построение математической модели спектра кобальта. Для этого произведем аппроксимацию спектра методом наименьших квадратов:

$$X_{1i,j} = \sum_{k=0}^n (\lambda_k)^{i+j}; \quad FX_{1i} = \sum_{k=0}^n \varepsilon_{1k} (\lambda_k)^i; \quad A1 = AX_{1}^{-1} \cdot FX_{1};$$

Описание аппроксимированной зависимости имеет вид:

$$\varepsilon_{2k} = \sum_{q=0}^m A_{1q} \cdot (\lambda_k)^q.$$

Полученная зависимость представлена на рис. 4.

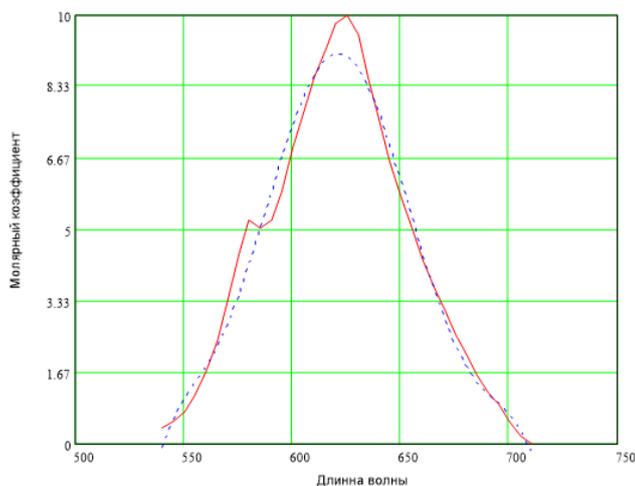


Рисунок 4 – Математическая модель спектра кобальта, аппроксимированная методом наименьших квадратов

Определяем погрешность аппроксимации:

$$m\varepsilon = \frac{1}{n+1} \cdot \sum_{k=0}^m \varepsilon_k; \quad D_\varepsilon = \frac{1}{n} \sum_{k=0}^m (\varepsilon_k - m\varepsilon)^2;$$

$$\varepsilon_{\text{max}} = |m\varepsilon| + t\beta \cdot \sqrt{D_\varepsilon} = 3.06 \cdot 10^{-3} \cdot 2.03 \cdot 0.3507 = 0.715\%$$

Пересчитываем концентрацию из г/л в г·моль/л:

$$M = \frac{5}{58.9 \cdot 10^3} = 8.5 \cdot 10^{-5} \text{ г} \cdot \text{моль/л}.$$

Найдем оптическую плотность и световой поток оптического канала:

$$D(\lambda, C) = \varepsilon(\lambda) \cdot 10^2 \cdot C;$$

$$\text{Ток}(\lambda, C) = 10^{-D(\lambda, C)}.$$

Спектральная плотность потока на выходе оптического канала описывается выражением:

$$f_{\text{вых}}(\lambda, C) = f_{\text{вх}}(\lambda) \cdot \text{Ток}(\lambda, C).$$

Поток излучения на выходе оптического канала при максимальной концентрации кобальта равен:

$$\Phi_{\text{вых}}(C) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} f_{\text{вых}}(\lambda, C) d\lambda; \quad \Phi_{\text{вых}}(8.5 \cdot 10^{-5}) = 1.732 \text{ мВт}.$$

В качестве фотоприемника используем фотодиод, спектральная чувствительность которого описывается выражением:

$$S_{\text{фп}}(\lambda) = S_{\text{max}} \cdot e^{-b_{\text{фп}} \cdot (\lambda - \lambda_{0\text{фп}})^2};$$

$$S_{\text{max}} = \frac{S_{\text{инт}}}{\Delta\lambda} = \frac{0.42}{5} = 0.084 \frac{\text{А}}{\text{Вт} \cdot \text{нм}}.$$

Получим зависимость тока фотодиода от концентрации ионов кобальта:

$$I_{\text{д}}(C) = \int_{580}^{670} f_{\text{вых}}(\lambda, C) \cdot S_{\text{фп}}(\lambda) \cdot 10^{-3}.$$

График зависимости тока фотодиода от концентрации ионов кобальта представлен на рис. 5.

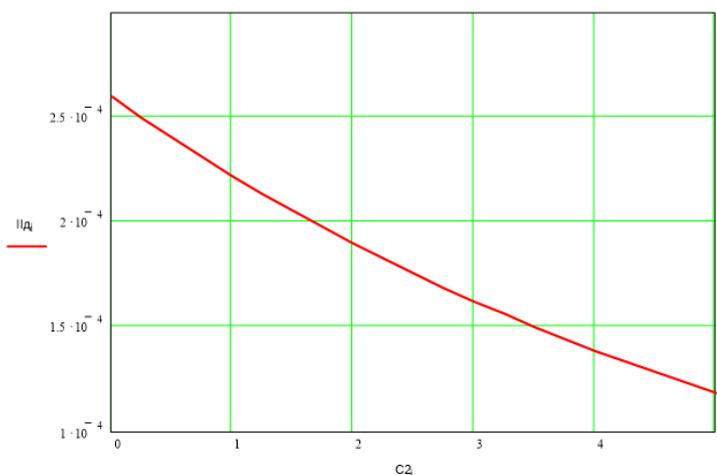


Рисунок 5 – Зависимость тока фотодиода от концентрации ионов кобальта

### Вывод

В качестве контролируемого параметра выбран Кобальт (Co), как роданидный комплекс при концентрации 0.1 г·моль/л роданида.

Произведено математическое описание процесса поглощения излучения в оптической части прибора. Получена выходная зависимость оптического канала. Оценены метрологические характеристики разработанного измерительного канала.

### Перечень ссылок

1. Библиофонд, электронная библиотека студента [Электронный ресурс]: Экстракционно-фотометрический метод определения тяжелых металлов в природных водах – электронные данные <http://bibliofond.ru/> - дата доступа: май 2015
2. Бабко А.К. Физико-химические методы анализа., 1968. – 335 с