

ЧЕРКАСЬКИЙ ДЕРЖАНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Тичков Володимир Володимирович

УДК 681.518.3:543.068.3

ДИСЕРТАЦІЯ
МЕТОДИ ПІДВИЩЕННЯ ЯКОСТІ ПЕРВИННИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ
ДЛЯ СИСТЕМ АВТОМАТИЧНОГО КОНТРОЛЮ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ ВОДИ

05.13.05 - комп'ютерні системи і компоненти

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і
текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело


В.В. Тичков

Науковий керівник
Бондаренко Юлія Юріївна,
кандидат технічних наук доцент

ЧЕРКАСИ - 2017

АНОТАЦІЯ

Тичков В.В. Методи підвищення якості первинних перетворювачів для систем автоматичного контролю технологічної води. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.13.05 «Комп'ютерні системи та компоненти». - Черкаський державний технологічний університет, Черкаси, 2017.

У дисертаційній роботі розширена науково-технічної база проектування комп'ютеризованих проточно-інжекційних іонометричних систем автоматичного контролю технологічної води. Проведені дослідження показали, що зменшення в 10 разів невизначеності об'єму за типом В у вимірювальному модулі комп'ютеризованій системі автоматичного контролю (КСАК) можна досягти за рахунок утворення вторинного потоку при застосуванні епіциклоїдально-гвинтового змішувача замість традиційного циліндричного. Розроблена комп'ютерна модель процесу вимірювання в потоці з використанням чисельного рішення тривимірних стаціонарних і нестаціонарних рівнянь динаміки рідини відповідно до методу розщеплення за фізичними процесами з використанням прямокутної адаптаційної локально подрібненої сітки в середовищі FlowVision. Для зменшення похибки вимірювання побудована образно-знакова модель первинного перетворювача, яка дозволяє, шляхом введення додаткових ємностей, оптимізувати умови роботи вимірювального модуля, а також КСАК в цілому. При цьому, використання в якості первинних перетворювачів КСАК розроблених та виготовлених при безпосередній участі автора іон-селективних електродів дає можливість зменшити час аналізу за рахунок зменшення товщини мембрани і часу відгуку.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в такому:

- вперше розроблені моделі іонометричних первинних перетворювачів шляхом використання в якості основи струмопровідної суміші порошоків з немагнітних та феромагнітних металів з твердим зв'язуючим діелектриком, що дозволили збільшити чутливість і селективність до потенціал-визначних іонів, зменшити похибки вимірювання за рахунок зменшення товщини мембрани та за

рахунок текстурування у магнітному полі, додатково збільшити електропровідність суміші та покращити якість контролю технологічної води;

- отримали подальший розвиток методи побудови образно-знакових та фізичних моделей комп'ютеризованих САК технологічної води для оцінки і прогнозування технічних та метрологічних характеристик іонометричних перетворювачів концентрації в проточно-інжекційному аналізі, що дозволили розширити діапазон вимірювання галогеновмісних іонів та поліпшити температурну стабільність п'єзоелектричних перетворювачів тиску шляхом використання двоконтурного просторового зворотного зв'язку;

- отримав подальший розвиток метод розрахунку характеристик первинних перетворювачів інформації комп'ютеризованих САК технологічної води на основі розроблених математичних та фізичних моделей, що дозволив вдосконалити конструкції запропонованих перетворювачів та підвищити якість контролю технологічної води.

Практичне значення отриманих результатів полягає в розробці моделей іонометричних первинних перетворювачів, шляхом використання в якості основи струмопровідної суміші порошку немагнітного металу з твердим зв'язуючим діелектриком, що дозволяє збільшити чутливість на 1,5-2,3 % і селективність на 0,5% до потенціал-визначних іонів, а також зменшити похибку вимірювання на 1,9-2,5 % за рахунок зменшення товщини мембрани в 100 раз та її модифікацію шляхом використання в якості основи струмопровідної суміші порошку феромагнітного металу з твердим зв'язуючим діелектриком та текстуруванням у магнітному полі, дозволив додатково збільшити електропровідність суміші на 2 % та покращити якість контролю технологічної води; розробці елементів для пристроїв комп'ютеризованих проточно-інжекційних іонометричних САК та методу вимірювання галогеновмісних речовин, що дозволяють спростити процедуру контролю якості технологічної води та розробці математичних моделей КСАК технологічної води, що дозволяють оцінювати і прогнозувати технічні та метрологічні характеристики іонометричних та п'єзоелектричних первинних перетворювачів.

Практична цінність роботи підтверджена актами впровадження основних результатів дослідження на підприємствах та організаціях Міністерства економічного розвитку і торгівлі України, Міністерства освіти і науки України: у Черкаському державному технологічному університеті на кафедрі комп'ютеризованих та інформаційних технологій у приладобудуванні; у виробничому процесі на державному підприємстві «Науково-виробничий комплекс «Фотоприлад»» м. Черкаси; у виробничому процесі у публічному акціонерному товаристві «УКРП'ЄЗО» м. Черкаси; у виробничому процесі на комунальному підприємстві «Черкасиводоканал» Черкаської міської ради м. Черкаси та виписками з протоколів засідання секцій відділом автоматизації Морського Гідрофізичного Інституту НАНУ та відділом метрологічного забезпечення вимірювання фізико-хімічних речовин Українського державного науково-виробничого центру стандартизації, метрології і сертифікації (УКРЦСМ, м. Київ).

Ключові слова: іон-селективний електрод, проточно-інжекційний метод, комп'ютеризована система автоматичного контролю, вимірювальний контроль якості, технологічна вода, п'єзоелектричний перетворювач з двоконтурним просторовим зворотним зв'язком

Список основних публікацій здобувача

1. Sharapov V.M., **Tychkov V.V.**, Stepanenko V.E. The method of iodide-selective electrode making // Вісник ЧДТУ. - 2005. - № 3. – С. 71-73.
2. Sharapov V.M., **Tychkov V.V.**, Stepanenko V.E. Improvement of mixers for a flow-injection analyzer // Вісник ЧДТУ. - 2006. – Спецвипуск. - С. 284-286.
3. **Тычков В.В.**, Подгорный О.В. Разработка информационно-измерительных систем контроля качества воды // Вісник ЧДТУ. - 2008. - № 3. – С. 41-44.
4. **Tychkov V.V.**, Podgorniy O.V. The liquid stream motion model in the cylindrical ductings with geometrical features // Вісник ЧДТУ. - 2009. - Спецвипуск. – С. 156-158.

5. **Tychkov V.V.**, Podgorniy O.V., Tychkova N.B. The economic efficiency functioning indexes of the informative-measurements systems // Вісник ЧДТУ. - 2009. - Спецвипуск. – С. 189-190.

6. **Тычков В.В.** Ионметрический анализ фтора в сточных водах предприятий изготовителей фосфорных удобрений // Химическая промышленность. - 1998. - N 2. - С. 36 – 38.

7. **Тычков В.В.** Комплексний моніторинг довкілля // Експрес-новини: наука, техніка, виробництво. - 1997. - N 19-20. - С. 3-4.

8. **Тычков В.В.** Аналізатор фтору // Експрес-новини: наука, техніка, виробництво. - 1997. - N 19-20. - С. 4-6.

9. **Tychkov V.V.** The perfection of hardware of information-measuring systems for the checking of parameters of chemical-technological processes with the use of flow-injection method. // Вісник ЧДТУ. - 2014. - № 3. – С. 68-73.

10. **Tychkov V.V.** Specificity of the chemical environmental analysis // 4-а Укр. конф. з автомат. управ-ння (Автоматика-97). - Том V. - Черкаси : ЧІТІ. - 1997. - С. 76.

11. **Tychkov V.V.** Improved selectivity of the fluoride electrode ionometric systems // 4-а Укр. конф. з автомат. управ-ння (Автоматика-97). - Том V. - Черкаси : ЧІТІ. - 1997. - С. 74.

12. **Tychkov V.V.** Ionometric flow-type equipment for continuous natural and waste waters monitoring // 4-а Укр. конф. з автомат. управ-ння (Автоматика-97). - Том V. - Черкаси : ЧІТІ. - 1997. - С. 75.

13. Шаратов В.М., Базило К.В., **Тычков В.В.** Повышение стабильности работы пьезоэлектрических преобразователей при помощи двухконтурной пространственной обратной связи // Оралдың ғылым жаршысы. 2014 - № 4 (83). – С. 26 – 39.

14. Sharapov V.M., Bazilo K.V., **Tychkov V.V.** The equivalent circuit construction of piezoelectric transducer with dual circuit spatial feedback for parameters control of chemical-technological process // Nauka i Studia. 2014 – № 3 (113). – P. 32 – 41.

15. **Тычков В.В.** Особенности конструирования аналитических модулей проточно-инжекционного анализатора. Труды филиала МГТУ им. Н.Э. Баумана. – Калуга: Изд-во И.Бочкаревой. – 2000. – С. 432-436.

16. **Tychkov V.V., Trembovetskaya R.V. Kisil T.Yu., Bondarenko Yu.Yu.** Using Ion-selective Electrodes in Environmental Monitoring // 10th Intern. Conf. “Environmental Engineering”: 10th ICEE. - Selected papers. - April 27–28, 2017. Vilnius, Lithuania. - P. 1 – 8.

17. **Тычков В.В.** Экспериментальное регулирование условий работы проточного потенциометрического анализатора // Зб. статей аспірантів і пошуковців ЧІТІ. - Черкаси: ЧеркасМТЦНТЭИ. - 1994. - С. 89 - 93.

18. Лукаш В.І., **Тичков В.В.** Система для багатоелементних іонометричних визначень // Зб. статей аспірантів і здобув. ЧІТІ. - Черкаси: ЧІТІ. - 1996. - N 3. - С. 15 - 17.

19. **Тичков В.В.** Ионометрический проточно-инжекционный анализатор в системе экологического мониторинга // Применение экспрессных методов при выполнении экологических исследований. - Киев: УДЭТЗ. - 1996. - С. 61 - 62.

20. Пат. 3914 Україна МПК 7G01N27/30, Спосіб виготовлення іонселективного електрода: Пат. 3914 Україна, МПК 7G01N27/30 / **Тичков В.В.**, Степаненко В.Є. - № 2004042421; Заявл. 01.04.2004; Опубл. 15.12.2004. Бюл.№ 12. – 8 с.

21. Пат. 3915 Україна МПК 7G01N27/30, Спосіб виготовлення іонселективного електрода: Пат. 3915 Україна МПК 7G01N27/30 / **Тичков В.В.**, Степаненко В.Є. - № 2004042422; Заявл. 01.04.2004; Опубл. 15.12.2004. Бюл.№ 12. – 6 с.

22. Пат. 19671 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Підгорний О.В., Трембовець Р.В., **Тичков В.В.** - № u200608299; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с.

23. Пат. 19672 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Трембовецька Р.В., **Тичков**

В.В., Підгорний О.В. - № u200608300; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с.

24. Пат. 19673 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., **Тичков В.В.**, Трембовецька Р.В., Підгорний О.В. - № u200608301; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с.

25. Пат. 19674 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., **Тичков В.В.**, Трембовецька Р.В., Підгорний О.В. - № u200608302; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с.

26. Пат. 19675 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., **Тичков В.В.**, Трембовецька Р.В., Підгорний О.В. - № u200608303; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с.

27. Пат. 19676 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Трембовецька Р.В., **Тичков В.В.**, Підгорний О.В. - № u200608304; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с.

28. Пат. 19677 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Підгорний О.В., Трембовецька Р.В., **Тичков В.В.** - № u200608305; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с.

29. Пат. 19678 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Підгорний О.В., Трембовецька Р.В., **Тичков В.В.** - № u200608306; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с.

30. Пат. 19679 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Трембовецька Р.В., **Тичков В.В.**, Підгорний О.В. - № u200608308; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с.

31. Пат. 19683 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Трембовецька Р.В., **Тичков В.В.**, Підгорний О.В. - № u200608322; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с.

32. Пат. 19684 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., **Тичков В.В.**, Трембовецька Р.В., Підгорний О.В. - № u200608323; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с.

33. Пат. 19686 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Підгорний О.В., Трембовецька Р.В., **Тичков В.В.** - № u200608332; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с.

34. Пат. 96927 Україна МПК F04B 27/00, Електромагнітний насос-дозатор / **Тичков В.В.** - № u 2014 09742, Заявл. 05.09.2014; Опубл. 25.02.2015. Бюл.№ 4. – 7 с.

35. Пат. 97005 Україна МПК G01N 35/08, G01N 29/22, Спосіб ультразвукової пробопідготовки / **Тичков В.В.** - № u 2014 10407, Заявл. 22.09.2014; Опубл. 25.02.2015. Бюл.№ 4. – 6 с.

36. Пат. 98197 Україна МПК G01N 35/08, Спосіб інжекційного аналізу / **Тичков В.В.** - № u 2014 10223, Заявл. 18.09.2014; Опубл. 27.04.2015. Бюл.№ 8. – 7 с.

37. Пат. 98198 Україна МПК G01N 27/333, Розчин для потенціометричного визначення фтору / **Тичков В.В.** - № u 2014 10224, Заявл. 18.09.2014; Опубл. 27.04.2015. Бюл.№ 8. – 5 с.

38. **Тычков В.В.** Универсальный проточно-инжекционный потенциометрический анализатор // Зб. мат. III НТК "Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах і конверсії виробництва". - Хмельницький: ТУП. - 1995. - С. 47 - 48.

39. **Тычков В.В.** Контроль примесей фтора в производстве и применении фосфорных удобрений // Тези доп. V Укр. екологічної НПК "Проблеми охорони навколишнього середовища у виробництві та використанні мінеральних добрив". - Черкаси: ЧеркасМТЦНТЭИ. - 1996. - С. 42 - 44.

40. **Tychkov V.V.** Analytical application of ion-selective electrodes in flow-injection environmental analysis // Праці 3-ї Укр. конф. з автомат. керування (Автоматика - 96). - Том 3. - Севастополь: СевГТУ. - 1996. - С. 212.

41. **Тичков В.В.** Іонометрія - інструментальний метод аналізу якості стану водних об'єктів навколишнього природного середовища // Питання соціоекології. Т. 2.: Мат. I Всеукр. конференції "Теоретичні та прикладні аспекти соціоекології". - Львів: ВНТЛ. - 1996. - С. 222 - 224.

42. **Тычков В.В.** Ионометрические анализаторы в системе экоаналитического мониторинга // Зб. мат. IV НТК "Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах". - Хмельницький: ТУП. - 1997. - С. 8.

43. **Тичков В.В.** Метрологічне забезпечення проточно-інжекційних потенціометричних аналізаторів // Зб. наукових праць IV міжн. НПК "Сучасні інформаційні та енергозберігаючі технології життєзабезпечення людини" (СИЭТ4-98). - Вип. 4, кн. 2. - Київ: ДАЛПУ. - 1998. - С. 14 - 17.

44. **Тичков В.В.** Іонометричний аналізатор // Тези доп. республіканського семінару "Стан та перспективи розвитку метрологічного забезпечення вимірювань складу та властивостей речовин і матеріалів". - Київ: УкрЦСМ. - 1999. - С. 65 - 66.

45. **Тичков В.В.** Особливості проведення градування іонометричних детекторів у проточно-інжекційному методі аналізу // Тези доп. республіканського семінару "Стан та перспективи розвитку метрологічного забезпечення вимірювань складу та властивостей речовин і матеріалів". - Київ: УкрЦСМ. - 1999. - С. 67 - 68.

46. **Тычков В.В.,** Подгорный О.В. Объектно-ориентированное моделирование систем контроля технологических процессов химическ промышленности // Тези доп. VII Всеукр. конференції «Інформаційні технології в освіті, науці і техніці» (ІТОНТ-2010). – Черкаси. – С. 59.

47. **Тычков В.В.,** Подгорный О.В., Тычкова Н.Б. Информационные системы и технологии эффективности внедрения новой техники // Тези доп. VII Всеукр. конференції «Інформаційні технології в освіті, науці і техніці» (ІТОНТ-2010). – Черкаси. – С. 107.

48. **Тичков В.В.**, Підгорний О.В. Розробка математичних та комп'ютерних моделей іонометричних первинних перетворювачів // Зб. тез доповідей X Міжн. НТК «Приладобудування 2011: стан і перспективи». – К.: КПІ, 2011. – С. 164.

49. **Тычков В.В.**, Подгорный О.В. Объектно-ориентированный анализ информационно-измерительных систем и систем автоматического контроля качества технологической воды // Тези доп. VIII Всеукр. конференції «Інформаційні технології в освіті, науці і техніці» (ІТОНТ-2012). – Черкаси.: ЧДТУ, 2012. - Т.1 - С. 52-53.

50. **Тичков В.В.** Разработка измерительных модулей ИИС контроля качества воды // Зб. тез доп. XI Міжн. НТК «Приладобудування: стан і перспективи». – К.: КПІ, 2012. – С. 148-149.

51. Шарапов В.М., **Тычков В.В.** Применение ультразвуковой пробоподготовки в проточно-инжекционном методе анализа качества технологической воды // Зб. тез доп. XII Міжн. НТК «Приладобудування: стан і перспективи», 23-24 квітня 2013 р., Київ, ПБФ, НТУУ «КПІ». – 2013. – С. 173 – 174.

52. **Tychkov V.V.**, Trembovetskaya R.V. Selection criterion control methods automate complex chemical processes // Conf. proceedings of the Intern. Scientific-Practical Conference «Information Technologies in Education, Science and Technology» (ITEST-2014): Cherkassy, April 24-26, 2014 – 2 volumes. – Cherkassy, 2014. – V.1 – 38 – 39 pp.

53. **Тичков В.В.**, Трембовецька Р.В., Базіло К.В., Шляхи підвищення точності вимірювання тиску п'єзоелектричними перетворювачами // Зб. тез доп. XIII Міжн. НТК «Приладобудування: стан і перспективи», 23-24 квітня 2014 р., м. Київ, ПБФ, НТТУ «КПІ». – 2014. – 149 – 150 с.

54. Шарапов В.М., Базіло К.В., **Тычков В.В.** Пьезоэлектрический преобразователь с двухконтурной пространственной обратной связью // Мат. НТК «Інформатика, математика, автоматика. ІМА:2014. – 21 - 26 квітня 2014 р., м. Суми, СДУ - 95 с.

55. **Тичков В.В.**, Трембовецька Р.В. Стратегія сталого розвитку способів інжекційного аналізу // XIV Міжн. НТК «Приладобудування: стан і перспективи», 22-23 квітня 2015 р., м. Київ, ПБФ, НТТУ «КПІ». – 2015. – С. 124-125.

56. **Tychkov V.V.**, Trembovetskaya R.V. A Device for Successive Injection Analysis // НТК «Інформатика, математика, автоматика. ІМА:2015». – 20 - 25 квітня 2015 р., м. Суми, СДУ. – С. 169.

57. **Tychkov V.V.**, Trembovetskaya R.V. Automation of process of measuring and control of technological water // НТК «Фізика. Електроніка. Електротехніка, ФЕМ::2015». – 20 - 25 квітня 2015 р., м. Суми, СДУ. – С.140.

58. **Tychkov V.V.**, Trembovetskaya R.V., Kisil T.Yu. The Flow-Injection Device for Remaining Chlorine in Technological Water // НТК «Інформатика, математика, автоматика. ІМА:2016». – 18 - 22 квітня 2016 р., м. Суми, СДУ. – С. 139.

59. **Тичков В.В.**, Трембовецька Р.В. Метрологічні аспекти оцінки невизначеності електрохімічними методами вимірювання параметрів небезпечних об'єктів // Метрологічні аспекти прийняття рішень в умовах роботи на техногенно небезпечних об'єктах: мат. Всеукр. НПК молодих учених. – Харків: ХНАДУ, 2016. – С. 115-117.

60. **Tychkov V.V.**, Trembovetskaya R.V. Measurement uncertainty evaluation result ionometric information-measuring system // Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку (ТЕБ-2016): Тези доп. VI Всеукр. НПК студентів, аспірантів та молодих вчених. – Ірпінь: УДФСУ, 2016. – С. 153–154.

61. **Tychkov V.V.**, Trembovetskaya R.V. Calibration of ionometric transducers for information-measuring systems and automatic control systems in real mode // НТК «Інформатика, математика, автоматика. ІМА:2017». – 17 - 21 квітня 2017 р., м. Суми, СДУ. – С. 145.

ABSTRACT

Tychkov V.V. Methods of improving the quality of transducers for automatic water process control systems. – Manuscript.

The thesis for the obtaining scientific degree candidate of technical sciences in specialty 05.13.05 - Computer systems and components. - Cherkasy State Technological University, Cherkasy, 2017.

The dissertation is devoted to further improvement of the known and creation of new primary transducers, elements and devices of computerized systems of automatic control (SAC) of technological water.

In the course of the work, for the first time, models of ionometric primary transducers were developed by using as a basis a conductive mixture of powders from non-magnetic and ferromagnetic metals with a solid binding dielectric, which allowed to increase the sensitivity and selectivity to the potential-significant ions, to reduce the measurement errors by reducing the thickness of the membrane and for texture in a magnetic field, further increase the electrical conductivity of the mixture and improve the quality control of process water. Further development methods for constructing figurative sign and physical models of computerized SACs of process water were used to evaluate and predict the technical and metrological characteristics of ionometric transducers in the flow-injecting analysis, which allowed to expand the range of measurement of halogen-containing ions and improve the temperature stability of piezoelectric transducers of pressure by using two-circuit spatial feedback. The method of calculating the characteristics of the primary information transducers of computerized SAC technology water on the basis of the developed mathematical and physical models has been further developed, which allowed to improve the design of the proposed transducers and improve the quality of technological water control.

Key words: ion-selective electrode, flow-injection method, computerized system of automatic control (SAC), measuring quality control, technological water, piezoelectric transducer with two-circuit spatial feedback.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	4
ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. Стан предмета дослідження і формулювання вирішеної проблеми	5
1.1 Методи і засоби контролю параметрів технологічних процесів	15
1.2 Системи автоматичного контролю технологічних процесів	27
1.3 Основні принципи побудови систем автоматичного контролю параметрів технологічної води	31
1.4 Узагальнення результатів аналізу. Обґрунтування напрямків досліджень.....	40
РОЗДІЛ 2. Теоретичні основи побудови комп'ютеризованих систем автоматичного контролю параметрів технологічної води	42
2.1 Модель процесу вимірювання в потоці	42
2.2 Модель вимірювальної ланцюга з переносом	53
2.3 Методика проведення активного експерименту	55
2.4 Побудова системи автоматичного контролю на основі проточно-інжекційного іонометричного методу	71
Висновки до розділу 2.....	79
РОЗДІЛ 3. Розробка апаратно-програмного забезпечення комп'ютеризованих систем автоматичного контролю технологічної води	81
3.1 Апаратне забезпечення системи автоматичного контролю на основі проточно-інжекційного іонометричного методу	81
3.2 Програмне забезпечення системи автоматичного контролю на основі проточно-інжекційного іонометричного методу	91
3.3 Метрологічне забезпечення системи автоматичного контролю з використанням проточно-інжекційного іонометричного методу	99
Висновки до розділу 3.....	109
РОЗДІЛ 4. Аналіз і узагальнення результатів досліджень	112

4.1 Розробка методу досліджень проточно-інжекційного іонометричного методу для визначення концентрації фторид-іонів.....	112
4.2 Реалізація системи автоматичного контролю на основі проточно-інжекційного іонометричного методу для визначення концентрації активного хлору.....	120
4.3 Комплекс для реалізації п'єзоелектричного вимірювання тиску	126
4.4 Результати експериментальних досліджень і комп'ютерного моделювання.....	141
Висновки до розділу 4.....	146
ВИСНОВКИ	148
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	150
ДОДАТКИ	
ДОДАТОК А. Результати обчислювального експерименту.....	159
ДОДАТОК Б. Результати моделювання вимірювання в потоці.....	164
Додаток В. Список публікацій здобувача за темою дисертації.....	170
Додаток Г. Відомості про апробацію результатів дисертації.....	177
ДОДАТОК Д. Акти про впровадження матеріалів дисертаційного дослідження.....	179
ДОДАТОК Е. Виписки з протоколів засідання секції про рекомендації до впровадження	183

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПА - проточно-інжекційний аналіз

ISE - іонселективний електрод

ПАА - проточно-інжекційний іонометричний аналізатор

ПВІ – потенціал-визначний іон

ЕП - електрод порівняння

ВЕ - вимірювальний електрод

ЕАВ - електродноактивна речовина

КСАК – компютеризована система автоматичного контролю

САК - система автоматичного контролю

Е - потенціал електрода по відношенню до розчину

E_0 - стандартний потенціал електрода порівняння

R - універсальна газова стала

T - абсолютна температура розчину

F - постійна Фарадея

n - заряд потенціал-визначного іона

a - активність іона

f - коефіцієнт активності

c - дійсна концентрація іона

μ - іонна сила розчину

ΔU - різниця потенціалів між електродом порівняння і вимірювальним електродом

$U_{\text{ПОР}}$ - потенціал електрода порівняння

$U_{\text{ВИМ}}$ - потенціал вимірювального електрода

S - крутизна характеристики градуювання

ω - об'ємна швидкість потоку.

u_t - невизначеність відхилення часу

u_v - невизначеність відхилення об'єму

r - радіус циліндричного капілярів

l - довжина циліндричного капілярів

t_R - час перебування визначається речовини в трубці

D - коефіцієнт дифузії речовини

V_c - об'єм проточного детектора

k - стала пропорційності проточного детектора

f - максимальна швидкість аналізу

$\Delta\varphi_1$ - гальвані-потенціал на межі поділу фаз двох різних металів в місці зіткнення срібного дроту з мідним дротом вимірювального ланцюга, залежить від T

$\Delta\varphi_2$ - рівноважний гальвані-потенціал на межі поділу фаз: внутрішній розчин / внутрішній напівелемент порівняння

$\Delta\varphi_3$ - рівноважний гальвані-потенціал на внутрішньому кордоні розділу фаз Іоноселективні мембрани

$\Delta\varphi_4$ - гальвані-потенціал на зовнішньому кордоні розділу фаз Іоноселективні мембрани

$\Delta\varphi_5$ - рівноважний гальвані-потенціал на межі поділу фаз напівелемент електрода порівняння / розчин сольового містка

$\Delta\varphi_6$ - гальвані-потенціал в місці зіткнення двох металів

R_{E1} - опір провідності внутрішнього розчину

R_{E2} - опір вимірювального розчину

R_{E3} - опір розчину сольового містка

R_M - опір активної фази

m - маса речовини, що виділяється на електроді

k - коефіцієнт, пов'язаний з атомарний масою речовини

q - електричний заряд

I - сила постійного струму що протікає через розчин

t - час проходження реакції

S - площа поперечного перерізу поверхні електрода

h - висота (товщина) нанесеного шару електродноактивного матеріалу

ρ - щільність матеріалу

γ - продуктивність вузла з'єднання розчинів

d - діаметр циліндричного капіляра

$\Delta r_{\text{ц}}, \Delta r_{\text{п}}$ - гідравлічний опір циліндричного і плоского капілярів

μ - динамічна в'язкість

$L_{\text{ц}}, L_{\text{п}}$ - довжина циліндричного і плоского капілярів

a, h - ширина і висота плоского капіляра

ВСТУП

Актуальність теми. Для сучасних об'єктів автоматизації характерні досить різноманітні функціональні завдання, що висувають доволі жорсткі вимоги до рівня автоматизації, методів та засобів забезпечення ефективності та надійності комп'ютерних систем для діагностики та вимірювального контролю параметрів технологічних процесів. Одним з елементів комп'ютерних систем є первинні перетворювачі інформації, завданням яких в системах автоматичного контролю технологічних процесів, в хімічних, біологічних, геологічних, космічних дослідженнях, в сільському господарстві, медицині, криміналістиці та в ряді інших областей є визначення складу і концентрації речовин, тиску, температури та інших параметрів. Таким чином, різноманітність технологічних параметрів, їх важливість при управлінні процесами вимагають розробки надійно діючих комп'ютеризованих систем автоматичного контролю, де необхідний оперативний вимір фізико-хімічних величин, заснований на доволі різних принципах. Особливе значення вимірювання концентрації набуває для охорони праці, вирішення проблеми охорони довкілля, в кризових, аварійних та техногенних ситуаціях. Зазвичай, в таких випадках потрібні швидкодіючі і точні засоби вимірювань, які в складі автоматизованих систем управління технологічними процесами забезпечували б вимірювання параметрів, що безпосередньо визначають склад і властивості вироблюваних матеріалів.

Найважливіший технологічний параметр цих систем - склад переробних матеріалів, тому вимірювальний аналітичний контроль є обов'язковим елементом будь-якої САК технологічної води, що здійснюється безпосередньо у виробничому потоці. Під поняттям вода технологічного призначення (або технологічна вода) розуміють воду, яка використовується для забезпечення технологічного процесу на всіх стадіях виробництва і функціонування підприємства в цілому та яка безпосередньо контактує з сировиною і напівпродуктами в технологічному процесі: починаючи від відбору, промивки та використання в самому процесі та закінчуючи водними розчинами, що формують стічні води. Якість технологічної води визначається комплексом її хімічних компонентів та фізичних властивостей, які

зумовлюють придатність води для певних видів водокористування. До основних чинників, які впливають на якість технологічного процесу, можна віднести склад води, тиск та температуру в технологічних установках і агрегатах та інші.

Робота присвячена подальшому вдосконаленню відомих та створенню нових первинних перетворювачів, елементів і пристроїв САК технологічної води.

Розвитком теорії та практики комп'ютеризованих систем автоматичного контролю технологічної води займалися О.Н. Новосьолов, А.Ф. Фомін [1], В.І. Кузякін, В.Г. Лісієнко, Ю.В. Крюченков [2], Ю. А. Золотов, Л. К. Шпигун[3], В. М. Шарапов[4], В. Є. Степаненко[5], С. В. Голуб[6], Д. Формен, П. Стокуел[7], К. Камман[8], І. Корита, К. Штулік[9], Я. Ружичка, Е. Н. Хансен[10], Б. Карлберг, Дж. Е. Пакей[11].

Проте залишається цілий ряд невирішених задач, що відіграють важливу роль у розвитку комп'ютеризованих систем автоматичного контролю (КСАК). Однією з таких задач є підвищення якості первинних перетворювачів інформації, зокрема для контролю технологічної води. Якість технологічної води визначається комплексом її хімічних компонентів та фізичних властивостей, які зумовлюють придатність води для певних видів водокористування, тому вельми важливим є визначення цих параметрів у режимі реального часу. На даний момент автоматичний оперативний контроль технологічних параметрів у КСАК здійснюється з недостатньою точністю, а для деяких технологічних процесів взагалі не реалізується.

Виходячи з цього, тема дисертаційної роботи «Методи підвищення якості первинних перетворювачів для систем автоматичного контролю технологічної води» є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дослідження проводилися відповідно до програми науково-дослідної роботи Черкаського державного технологічного університету за госпдоговірних і держбюджетних тематик: ГД 71-90 "Розробка макетів аналізаторів складу стічних вод на вміст хрому і важких металів", номер держ. реєстрації 01.09.000655445; ДБ 123-91 "Провести дослідження і розробити комплекс приладів для дослідження і

аналізу мікродомішок іонної природи в повітрі, газах, воді і біосубстратах", номер держ. реєстрації UA01007489P; ДБ 159-92 "Провести дослідження і розробити комплекс приладів для дослідження і аналізу мікродомішок іонної природи в повітрі, газах, воді і біосубстратах", номер держ. реєстрації UA02002101P; ДБ 129-92 «Розробити проточний інжекційний аналізатор для контролю вмісту важких металів в стічних та природних водах», номер держ. реєстрації UA02002090P; ДБ 123-94 «Розробка методів і засобів контролю важких металів в рідині», номер держ. реєстрації 0194U023419.

На основі отриманих результатів досліджень розроблена САК проточно-інжекційного типу і методика аналізу фторид-іонів та активного хлору в технологічних водах, які впроваджені в навчальний процес Черкаського державного технологічного університету за курсом «Метрологічне забезпечення екологічної безпеки».

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є підвищення якості вимірювального контролю технологічної води у САК шляхом використання проточно-інжекційного методу аналізу та розробки і вдосконалення первинних перетворювачів, елементів і пристроїв цих систем.

Для вирішення поставленої мети необхідно розв'язати такі задачі:

- розробити моделі первинних перетворювачів інформації для проточно-інжекційних комп'ютеризованих САК та оцінити вплив їх застосування на якість контролю технологічної води залежно від запропонованих методів виготовлення іон-селективних електродів;

- удосконалити методи розрахунку характеристик первинних перетворювачів, елементів для пристроїв комп'ютеризованих САК технологічної води;

- розробити математичні моделі комп'ютеризованих САК технологічної води для оцінювання і прогнозування технічних та метрологічних характеристик іонометричних та п'єзоелектричних первинних перетворювачів.

Об'єкт дослідження – процеси вимірювального контролю якості технологічної води.

Предмет дослідження - первинні перетворювачі, елементи і пристрої системи автоматичного контролю технологічної води.

Методи досліджень. Для розробки моделей первинних перетворювачів інформації використовували математичний апарат теорії електрохімічних процесів та теорії електролізу Фарадея. Для удосконалення методів розрахунку характеристик первинних перетворювачів, елементів для пристроїв комп'ютеризованих САК технологічної води використовували теорію електричних коливань та методи технічної гідравліки. Експериментальні дослідження проводилися методами імітаційного моделювання з використанням детермінованих моделей, фізичними експериментами на макетах і дослідних зразках, методами теорії ймовірності та математичної статистики.

Достовірність отриманих наукових результатів і висновків перевірені порівнянням теоретичних положень з експериментальними даними і залежностями, виготовленням дослідних зразків і їх дослідженням, апробацією теоретичних і практико-експериментальних результатів на міжнародних виставках і конференціях, а також у публікаціях статей в спеціалізованих і наукометричних виданнях.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше розроблені моделі іонометричних первинних перетворювачів шляхом використання в якості основи струмопровідної суміші порошків з немагнітних та феромагнітних металів з твердим зв'язуючим діелектриком, що дозволили збільшити чутливість і селективність до потенціал-визначних іонів, зменшити похибки вимірювання за рахунок зменшення товщини мембрани та за рахунок текстурування у магнітному полі, додатково збільшити електропровідність суміші та покращити якість контролю технологічної води.

2. Отримали подальший розвиток методи побудови образно-знакових та фізичних моделей комп'ютеризованих САК технологічної води для оцінки і прогнозування технічних та метрологічних характеристик іонометричних перетворювачів концентрації в проточно-інжекційному аналізі, що дозволили розширити діапазон вимірювання галогеновмісних іонів та поліпшити температурну

стабільність п'єзоелектричних перетворювачів тиску шляхом використання двоконтурного просторового зворотного зв'язку.

3. Отримав подальший розвиток метод розрахунку характеристик первинних перетворювачів інформації комп'ютеризованих САК технологічної води на основі розроблених математичних та фізичних моделей, що дозволив вдосконалити конструкції запропонованих перетворювачів та підвищити якість контролю технологічної води.

Наукова та інженерно-технічна новизна результатів досліджень підтверджується апробацією теоретичних і практико-експериментальних результатів на міжнародних виставках і конференціях, а також публікацією статей в спеціалізованих і наукометричних виданнях.

Практична цінність отриманих результатів полягає в наступному:

Практична цінність роботи полягає в розширенні науково-технічної бази проектування комп'ютеризованих проточно-інжекційних іонометричних САК.

Розроблена модель іонометричного первинного перетворювача, шляхом використання в якості основи струмопровідної суміші порошку немагнітного металу з твердим зв'язуючим діелектриком, дозволяє збільшити чутливість на 1,5-2,3 % і селективність на 0,5% до потенціал-визначних іонів, а також зменшити похибку вимірювання на 1,9-2,5 % за рахунок зменшення товщини мембрани в 100 раз.

Розроблена модель іонометричного первинного перетворювача, шляхом використання в якості основи струмопровідної суміші порошку феромагнітного металу з твердим зв'язуючим діелектриком та текстуруванням у магнітному полі, дозволив додатково збільшити електропровідність суміші на 2 % та покращити якість контролю технологічної води.

Розроблені елементи для пристроїв комп'ютеризованих проточно-інжекційних іонометричних САК та метод вимірювання галогеновмісних речовин, що дозволяють спростити процедуру контролю якості технологічної води.

Розроблені математичні моделі комп'ютеризованих САК технологічної води, що дозволяють оцінювати і прогнозувати технічні та метрологічні характеристики іонометричних та п'єзоелектричних первинних перетворювачів.

Практична цінність роботи підтверджена актами впровадження основних результатів дослідження на підприємствах та організаціях Міністерства економічного розвитку і торгівлі, Міністерства освіти і науки України.

Реалізація. Дисертаційна робота виконувалася відповідно до плану НДР Черкаського державного технологічного університету. Одержані в ній теоретичні та практичні результати використані та впроваджені у таких закладах:

- у Черкаському державному технологічному університеті на кафедрі комп'ютеризованих та інформаційних технологій у приладобудуванні у матеріалах лекційних курсів та лабораторних практикумів з дисципліни «Метрологічне забезпечення екологічної безпеки»;

- у виробничому процесі на державному підприємстві «Науково-виробничий комплекс «Фотоприлад»» м. Черкаси для забезпечення стенду для дослідження циліндричних п'єзоелектричних перетворювачів з двоконтурним просторовим зворотним зв'язком;

- у виробничому процесі у публічному акціонерному товаристві «УКРП'ЄЗО» м. Черкаси для забезпечення схемотехнічного моделювання для дослідження циліндричних п'єзоелектричних перетворювачів з двоконтурним просторовим зворотним зв'язком;

- у виробничому процесі на комунальному підприємстві «Черкасиводоканал» Черкаської міської ради м. Черкаси для забезпечення системи автоматичного контролю якості технологічної води.

Відділом автоматизації Морського Гідрофізичного Інституту НАНУ та відділом метрологічного забезпечення вимірювання фізико-хімічних речовин Українського державного науково-виробничого центру стандартизації, метрології і сертифікації (УКРЦСМ, м. Київ) результати досліджень дисертаційної роботи рекомендовані для розробки приладів і систем контролю параметрів докільця і технологічних розчинів.

Особистий внесок здобувача. Результати дисертаційної роботи отримані автором самостійно. У наукових працях, опублікованих у співавторстві, з питань, що стосуються цього дослідження, авторові належать: метод виготовлення йодид-

селективного електроду [12], способи виготовлення іон-селективних електродів [31,32], дослідження змішувачів для проточно-інжекційного методу аналізу [13,15,26], розробка безконтактного методу вимірювання тиску за допомогою циліндричних п'єзоелектричних перетворювачів з двоконтурним просторовим зворотним зв'язком [33-44], розробка схем вимірювальних систем контролю якості води [14,27,45-49,55,62], представлення моделей елементів САК [17,61], визначення економічної ефективності САК технологічної води [16], застосування об'єктно-орієнтованого аналізу для розробки САК технологічної води [57-60], вибір критеріїв для розробки САК технологічної води [63], підвищення стабільності роботи п'єзоелектричних перетворювачів [24,65], розробка образно-знакової моделі п'єзоелектричного перетворювача [25], розробка стратегії сталого розвитку способів інжекційного аналізу [66], розробка САК для контролю іонів залишкового хлору в технологічній воді [30,67-69], оцінка невизначеності вимірювання САК концентрації технологічної води [31-32,54,64,70-71], розробка методу калібрування іонометричних перетворювачів в САК технологічної води [28,33,56,72], використання іон-селективних електродів в контролі якості технологічної води [17-23,29,30,50-53].

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на науково-технічних міжнародних і республіканських конференціях і семінарах: на II, IV Всеукраїнській НПК "Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах і конверсії виробництва" (Хмельницький, 1995, 1997); на міжнародній НПК "Чорнобиль: екологія, природа, суспільство" (Умань, 1996); на V Української екологічної НПК "Проблеми охорони навколишнього середовища у виробництві і використанні мінеральних добрив" (Черкаси, 1996); на III, IV Української за участю зарубіжних представників НПК з автоматичного управління "Автоматика-96, -97" (Севастополь, 1996, Черкаси, 1997); I Всеукраїнській конференції «Теоретичні та прикладні аспекти соціоекології» (Львів, 1996), на НПС "Застосування експресних методів при виконанні екологічних досліджень" (Київ, 1996); на IV міжнародній НПК "Сучасні інформаційні та енергозберігаючі технології життєзабезпечення людини"

(Севастополь, 1998); на республіканському семінарі "Стан і перспективи розвитку метрологічного забезпечення вимірювання складу і властивостей речовин" (Київ, 1999); на науково-технічній конференції "Датчики, прилади та системи 2005 (ДПС, 2005)" (Ялта, 2005), I, II Міжнародній НПК «Інформаційні технології в освіті, науці і техніці» (Черкаси, 2012, 2014), X, XII, XIII, XIV Міжнародній науково-технічній конференції «Приладобудування: стан і перспективи» (Київ, 2011, 2013, 2014, 2015), науково-технічній конференції «Інформатика, математика, автоматика. ІМА» (Суми, 2014, 2015, 2016, 2017), Науково-технічній конференції «Фізика. Електроніка. Електротехніка, ФЕЕ::2015» (Суми, 2015), Всеукраїнській науково-практичній інтернет-конференції молодих учених «Метрологічні аспекти прийняття рішень в умовах роботи на техногенно небезпечних об'єктах» (Харків, 2016), VI Всеукраїнській науково-практичній Інтернет-конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку (ТЕБ-2016)» (Ірпінь, 2016), 10th International Conference "Environmental Engineering" (Vilnius, 2017).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи викладено в 61 друкованій праці, а саме: 16 статтях у фахових виданнях (чотири, з яких у закордонних виданнях), 3-х статтях у збірниках наукових праць, 24 тезах доповідей на науково-технічних всеукраїнських та міжнародних конференціях (одна Scopus, WoS) та 18 патентах України на корисні моделі.

Структура й обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації складає 183 сторінок, в тому числі 148 сторінок основної частини, 62 рисунки, 3 таблиці. Список використаних джерел містить 126 найменувань

РОЗДІЛ 1

СТАН ПРЕДМЕТА ДОСЛІДЖЕННЯ І ФОРМУЛЮВАННЯ ВИРШЕНОЇ ПРОБЛЕМИ

1.1 Методи і засоби контролю параметрів технологічних процесів

Постійно зростаюче число хімічних аналізів технологічних процесів в самих різних сферах діяльності - медицині, фармацевтиці, промисловості, службах контролю навколишнього середовища - викликає потребу в повній автоматизації аналітичного контролю за рахунок використання комп'ютерної техніки.

Основні цілі, які переслідує автоматизація хімічного аналізу, такі:

- можливість виконання великого числа аналізів за обмеженого часу.
- значне зниження витрат на оплату праці персоналу. Автоматичні аналізатори можуть обслуговуватися меншим числом працівників більш низької кваліфікації. Однак економія коштів буде спостерігатися лише в тому разі, якщо число виконуваних аналізів досить велике.

- можливість виконання складних і багатостадійних аналітичних операцій.

- скорочення часу аналізу, зокрема, за рахунок одночасного виконання декількох однотипних дій чи скорочення часу між виконанням окремих стадій методики. Часто автоматизація аналізу призводить до особливо значного виграшу в часі, якщо в ході виконання методики не потрібно встановлення хімічної рівноваги між реагуючими речовинами.

- запобігання забруднень проби сторонніми речовинами з навколишнього середовища при визначенні слідів шляхом використання роботів-маніпуляторів, здатних працювати в лабораторіях, спеціально призначених для аналізу особливо чистих речовин.

- підвищення точності результатів за рахунок виключення суб'єктивних джерел похибки. Автоматизація аналізу дозволяє підвищити точність за рахунок

скорочення часу аналізу і поліпшення організації всього аналітичного процесу в цілому.

- збільшення ефективності отримання інформації за рахунок автоматизованого збору та обробки даних.

Як правило, всі методики аналізу так чи інакше включають в себе ряд однотипних, повторюваних дій, які називаються основними операціями - пробопідготовка, відбір певної кількості проби, розтин проби, поділ, концентрування, додавання реагентів, перемішування розчинів, вимір, градування, обробка результатів вимірювання, представлення результатів.

Збір, зберігання, обробка і представлення даних виконуються головним чином за допомогою комп'ютера.

Фізико-хімічні методи аналізу (ФХМА) засновані на використанні залежності фізичних властивостей речовин від їх хімічного складу. При використанні ФХМА для отримання інформації про хімічний склад речовини досліджуваній зразок піддають дії будь-якого виду енергії. Залежно від виду енергії в речовині відбувається зміна енергетичного стану складових його частинок (молекул, іонів, атомів), що виражається в зміні тієї чи іншої властивості. Реєструючи зміну цієї властивості як аналітичний сигнал, отримують інформацію про якісний і кількісний склад досліджуваного об'єкта або про його структуру.

Найбільше практичне застосування мають оптичні, хроматографічні та потенціометричні методи аналізу.

Дискретний аналіз

Аналізатори працюють за дискретним принципом, обробляючи кожну пробу окремо.

Розглянемо дискретний спосіб автоматизації аналізу на прикладі операції змішування реагентів. Для цього можна заздалегідь приготувати необхідні розчини і при кожному визначенні відміряти і змішувати їх певні порції. Можна також змішувати окремі, заздалегідь приготовані, порції реагентів. В обох випадках

змішування зазвичай здійснюють безпосередньо в вимірювальному первинному перетворювачі інформації.

Процес автоматичного дозування і змішування порцій розчинів схематично показаний за допомогою образно-знакової моделі на рис. 1.1 на прикладі іонометричного визначення. Навіть якщо перемішування розчинів буде неповним, стандартизація умов автоматичного змішування дозволяє отримувати правильні результати.



Рисунок 1.1 - Образно-знакова модель первинного перетворювача інформації для автоматичного іонометричного аналізу

Транспортна система працює по заздалегідь заданій програмі і керується від комп'ютера.

Переваги дискретних аналізаторів полягають у наступному.

- Простота механізації стандартних методик.

- Гнучкість, можливість більш швидкого, ніж при використанні безперервних аналізаторів, зміни програми роботи, послідовності тривалості окремих операцій.

- Зменшення витрат реагентів в порівнянні з безперервними аналізаторами.

Основним недоліком дискретних аналізаторів є порівняно низька надійність в роботі через високу складність механічного пристрою.

Безреактивний аналіз

Застосування дискретних аналізаторів дозволяє не тільки механізувати послідовність операцій, що виконуються вручну, але і повністю виключити або, принаймні, звести до мінімуму деякі з них. В першу чергу це відноситься до операцій дозування і змішування розчинів. Весь аналіз можна виконати на одній тестовій платівці, яка складається з послідовності шарів пористих матеріалів (мембран), просочених розчинами необхідних реагентів. Переміщення розчину проби від шару до шару здійснюється самопливом, під дією дифузії або сили тяжіння. В окремих шарах можуть здійснюватися всі необхідні стадії пробопідготовки, розділення, проведення хімічних реакцій і вимірювання.

Подібним чином можна проводити не тільки процеси дифузійного транспорту і мембранного поділу компонентів розчину, але і фільтрування, селективну адсорбцію, стабілізацію реагентів, уповільнення процесів хімічної взаємодії, маскування та інші хімічні реакції, в тому числі за участю декількох реагентів. Такі тестові пластинки широко використовуються в кінетичних, особливо ферментативних методах аналізу.

Мініатюрні тестові пластинки можуть служити одноразовими хімічними сенсорами (первинними перетворювачами інформації).

Існують одноразові потенціометричні первинні перетворювачі інформації (одноразові іон-селективні електроди). Їх застосовують в медицині для визначення різних іонів біологічних рідин. Образно-знакова модель пристрою одноразового іон-селективного електрода для визначення калію [73] наведена на рис. 1.2.

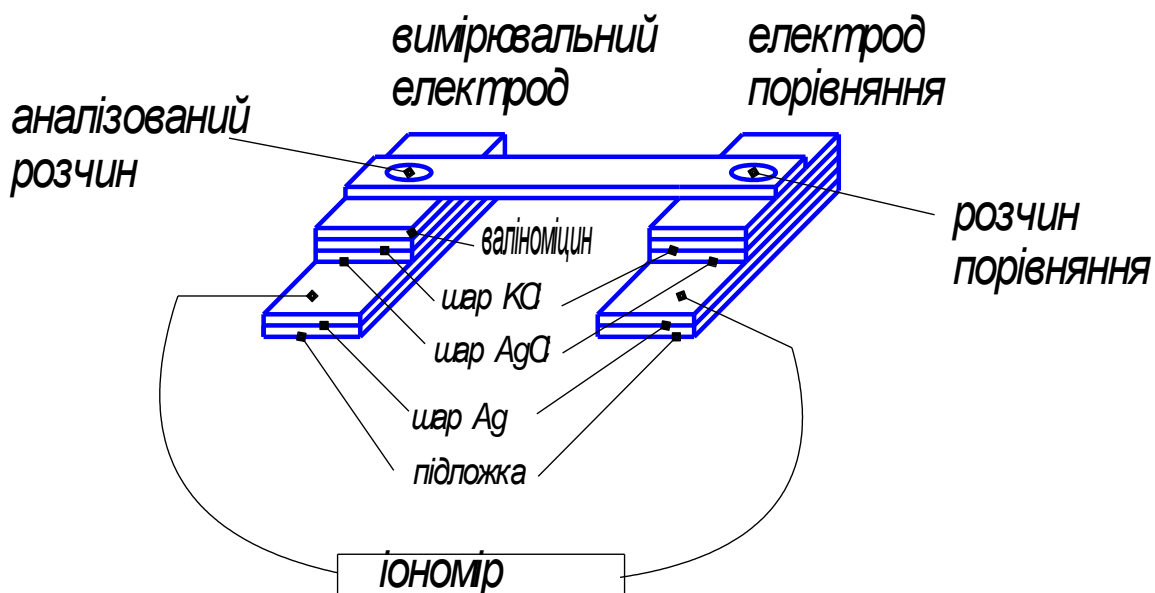


Рисунок 1.2 - Образно-знакова модель визначення калію в сироватці крові за допомогою одноразового іон-селективного електрода

Образно-знакова модель складається з двох ідентичних іон-селективних електродів - для аналізованого розчину і розчину порівняння з відомою концентрацією калію. Електролітичний контакт між обома електродами здійснюється за допомогою смужки вологого паперу. Концентрацію калію в уже згадуваному розчині знаходять, вимірявши різниця потенціалів між електродами. Переваги таких мініатюрних засобів клінічної діагностики полягають у наступному:

- Дешевизна пристрою.
- Відсутність необхідності періодичного поновлення іон-селективних мембран.
- Відсутність забруднення мембрани в результаті адсорбції білків з плазми крові і пов'язаної з цим зниження чутливості.

Очевидним недоліком будь-якого одноразового первинного перетворювача інформації є неможливість його повторного використання.

Безперервний аналіз

Безперервні аналізатори працюють за принципом аналізу в потоці. Розчин проби, буферу і всіх необхідних реагентів вводять в потік рідини, перемішують і

реєструють аналітичний сигнал за допомогою відповідного первинного перетворювача інформації. Розрізняють проточні методи аналізу з використанням і без використання сегментації потоку. Для сегментації використовують бульбашки повітря, що вводяться в потік рідини з визначеною періодичністю. Методи з сегментацією потоку називаються методами безперервного проточного аналізу (БПА), а без сегментації – методами проточно-інжекційного аналізу (ПІА).

Безперервний проточний аналіз (БПА)

Метод безперервного проточного аналізу запропонував Л.Т. Скеггс в 1958 р. Аналізований розчин подається за допомогою перистальтичного насоса в безперервний потік рідини, що містить реагент і буфер, і змішується з ним в змішувальній спіралі. Отриману суміш в ряді випадків піддають додатковим операціям, наприклад, термостатування або діаліз. Продукт реакції визначають в проточному осередку за допомогою відповідного первинного перетворювача інформації. Щоб зменшити розмивання зони продукту реакції внаслідок дифузії, потік рідини сегментують за допомогою періодичного введення бульбашок повітря. Образно-знакова модель пристрою безперервного проточного аналізатора показано на рис. 1.3.

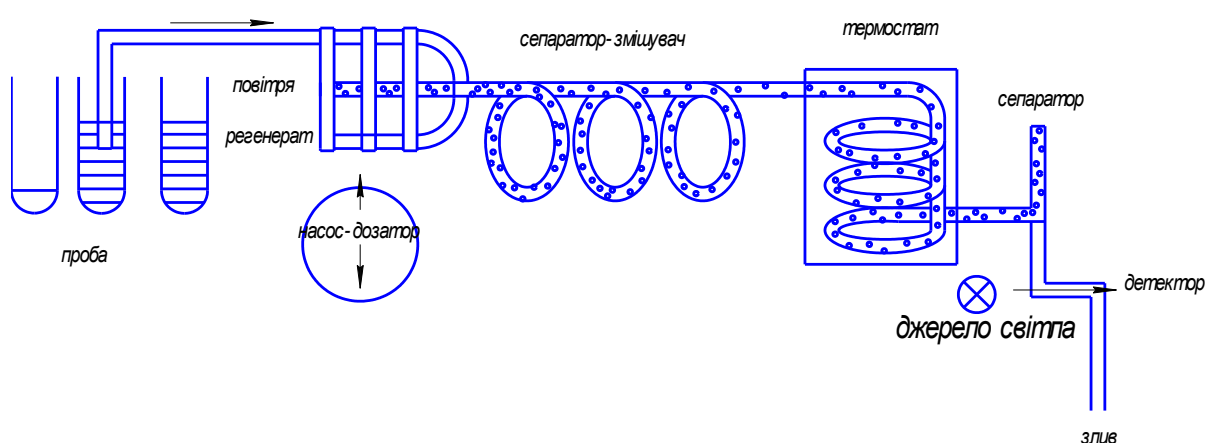


Рисунок 1.3 - Образно-знакова модель безперервного проточного аналізатора з сегментацією потоку бульбашками повітря (згідно Скеггса)

Перед детектуванням з потоку рідини видаляють бульбашки повітря за допомогою сепаратора. Можливо і детектування безпосередньо в сегментованому потоці. Перешкоди з боку бульбашок в цьому випадку усувають за допомогою електронних пристроїв.

У БПА аналізаторах застосовують і багатоканальні насоси, керує ними декількома потоками реагентів. Пристрої для безперервного проточного аналізу дозволяють автоматизувати багато операцій хімічного аналізу: дозування розчину проби, поділ компонентів, розведення, додавання реагентів, перемішування, термостатування, витримка (інкубація) розчинів, вимір, обробку та представлення результатів. Часто використовують методи детектування: флуориметрію, фотометрію полум'я, потенціометрію з використанням іон-селективного електродів.

Аналіз невідомого зразка можна поєднати з градуванням, вводячи в аналізатор порції розчинів проби і стандартних розчинів в порядку, що чергується.

Застосування багатоканальних насосів дозволяє виконувати одночасно аналіз декількох проб або аналіз однієї проби на кілька компонентів. У механічному відношенні пристрій БПА-аналізаторів досить простий, тому він надійний в роботі.

Недоліком методу є можливість забруднення розчинів в результаті тривалого руху по рідинній системі. Переобладнання БПА аналізаторів для вирішення іншої задачі здійснити складніше, ніж у випадку дискретних аналізаторів або при використанні технології ПІА. БПА аналізатори пристосовані лише для виконання безлічі серійних аналізів; виробляти окремі нерегулярні аналізи з їх допомогою неможливо або недоцільно.

Проточно-інжекційні аналіз (ПІА)

Подальшим розвитком проточних методів стало створення в 1974 р Пунгором і, незалежно, Ружичкою методу проточно-інжекційного аналізу. В цьому методі певний обсяг проби, близько 100 мкл, вводять в ламінарний несементований безперервний потік рідини (носія або розчину реагенту) і здійснюють детектування приблизно через 30 с. Вперше потік рідини створювали самопливом, під дією сили тяжіння. Потім для цієї мети стали застосовувати вискоефективні рідинні насоси.

За своєю будовою проточно-інжекційний аналізатор подібний з вискоефективним рідинним хроматографом без розподільної колонки, представлений образно-знаковою моделлю на рис. 1.4.

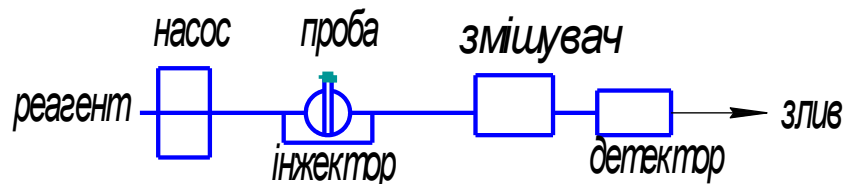


Рисунок 1.4 - Образно-знакова модель рідинних потоків в одноканальному проточно-інжекційному аналізаторі

У ПІА зазвичай використовують перистальтичні насоси з круговим рухом притискних роликів. Вони дозволяють регулювати швидкість потоку в межах від 0,0005 до 40 мл/хв. Для введення проби використовують вентилі, аналогічні вживаним у вискоефективній рідинній хроматографії. Об'єми введеного розчину проби зазвичай складають від 10 до 30 мкл.

Перемішування розчинів реагентів і проби відбувається під дією конвекції і дифузії. Повного перемішування при цьому зазвичай не досягається, і сигнал має форму піка, а не плато, представленого за допомогою знакової моделі на рис. 1.5.

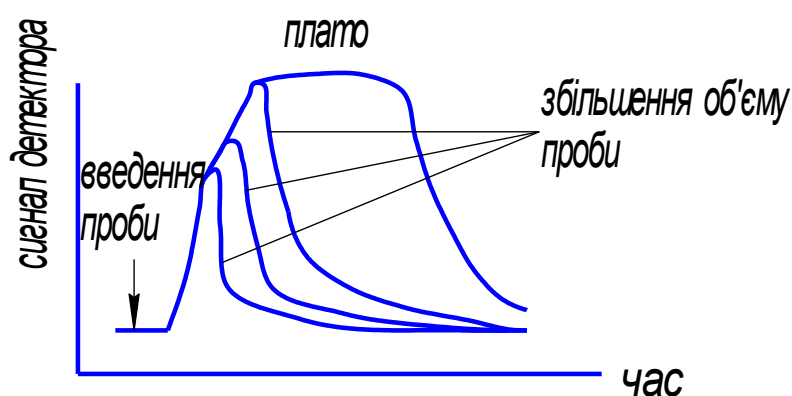


Рисунок 1.5 - Знакова модель впливу обсягу проби на форму і величину сигналу ПІА

Зазвичай детектування проводиться іонометричним методом. Визначати зміст речовини можна як за площею, так і по висоті піку. Відповідним способом необхідно проводити і градування. У методі ПІА не потрібно повного завершення реакції, тому продуктивність методу дуже висока - до 100 і більше аналізів за годину (рис. 1.6).

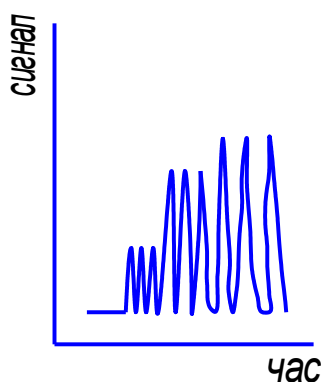


Рисунок 1.6 - Знакова модель сигналів детектора при ПІА проби зі збільшенням концентрації. Кожну пробу аналізували три раз

У рідинних системах для ПІА використовують дуже вузькі трубопроводи з діаметром, зазвичай не перевищуючим 0,5 мм. Швидкість потоку необхідно встановлювати дуже точно, щоб забезпечити відтворюване розмивання зон внаслідок дифузії. Розмивання зон характеризується величиною дисперсії D . Вона дорівнює відношенню концентрації аналізованого розчину C_0 до концентрації C в максимумі піку:

$$D = \frac{C_0}{C} \quad (1.1)$$

Дисперсія, що дорівнює одиниці, відповідає сигналу, що має форму плато (рис. 1.5). Це можливо лише в разі, якщо в потоці не відбувається ні перемішування зони продукту реакції з навколишньою рідиною, ні розведення аналізованого розчину. Однак, якщо реагент не міститься в потоці носія, а вводиться додатково, то

розведення виявляється неминучим. Таким чином величини дисперсій в ПІА завжди більше одиниці. При збільшенні як довжини змішувальної спіралі, так і швидкості потоку дисперсія зростає. При цьому внаслідок конвекції і дифузії змінюється також форма піка (з вихідної прямокутної вона стає розмитою) і збільшується його ширина (рис. 1.7).

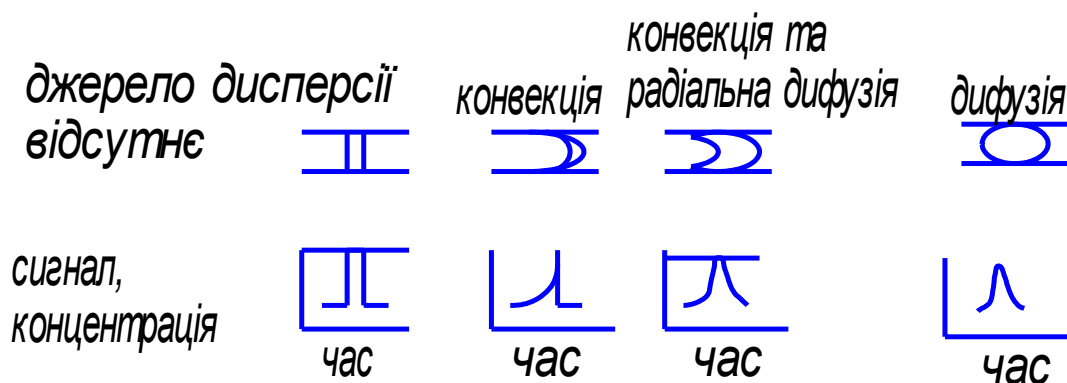


Рисунок 1.7 - Знакові моделі впливу конвекції і дифузії на концентраційний профіль зони визначаємого компонента і форми сигналу детектора

В ході подальшого розвитку ПІА стало можливим додаткового зменшити об'єми введеної проби. Отримали розповсюдженні інші методи детектування - потенціометричний з використанням ІСЕ, атомно-емісійний з ІСП, атомно-абсорбційний. Перенесення звичайної методики хімічного аналізу в проточно-інжекційні варіант, як правило, вимагає спеціального додаткового дослідження. Безпосередньо в ході проточно-інжекційного аналізу можна здійснити безліч видів пробопідготовки, таких як, встановлення рН, розсіювання під дією УФ - або мікрохвильового опромінення, діаліз, відгонка, екстракція, іонний обмін, розведення і т.д.

В цілому метод ПІА краще для виконання невеликих серій аналізів, оскільки в ПІА переналаштування обладнання для виконання іншої методик простіше, ніж в БПА. Для виконання ж великий серії стандартних аналізів, а також досягнення максимально можливої автоматизації процесу краще виконувати БПА. Цей метод більш продуктивний зважаючи на можливості виконання одночасних паралельних

аналізів за допомогою багатоканальних аналізаторів. Часто метод БПА виявляється і чутливішим, ніж ППА, оскільки сегментація потоку бульбашками повітря зменшує дисперсію й розмивання піків. Однак при використанні попереднього концентрування метод ППА по чутливості може перевершити БПА.

У літературі представлені наступні класифікаційні ознаки проточно-інжекційних систем: коефіцієнт дисперсії зразка [354, 477], кількість детекторів [332], підходи до управління потоком розчину носія [363, 376, 397], тип використовуваних реакторів [392, 685, 603, 515, 288, 355], тип проведення хімічної реакції [378, 376], вид розведення, який заснований на розрізі зони проби [351], тип детектора [288], метод інжектування проби [336, 194, 288, 192], тип змішувача [515].

Порівняльні переваги і недоліки БПА та ППА можна поділити наступним чином:

1. Конструктивно ППА простіше БПА в основному завдяки відсутності необхідності вводити і видаляти з потоку бульбашки повітря.

2. Продуктивність аналізу в ППА приблизно вдвічі вище, ніж в БПА, і приблизно в два рази менше витрата проби і реагентів.

3. Чутливість детектування вище в БПА, оскільки проба не розбавляється в проточній системі носієм.

4. У БПА вище також точність і правильність результатів і результати менше залежать від коливань обсягу проби внаслідок краще вираженого концентраційного профілю в детекторі при рівноважному стані і можливості усереднення даних по всій горизонтальній ділянці реєстрованої кривої. Остання операція вимагає, природно, більш складної математичної обробки результатів.

5. Завдяки сегментації потоку дифузійне розмивання зон в БПА набагато менше, що знижує ймовірність злиття зон в потоці. Істотною перевагою цього методу є можливість аналізу в тих випадках, коли для визначення потрібно порівняно великий час перебування в проточній системі, особливо при необхідності попереднього відділення визначаємого компонента.

6. Перевага ППА полягає в можливості застосовувати носії, що містять всі необхідні реагенти, і генерувати реагенти кулонометричним методом безпосередньо в потоці носія.

Таким чином, ППА найбільш придатний для експресного аналізу простих за складом об'єктів, в той час як переваги БПА найбільш повно реалізуються при аналізі більш складних проб.

Центрифужний аналіз

Методи проточного аналізу - БПА та ППА - дозволяють, як правило, здійснювати лише послідовний аналіз проб. Якщо час аналізу досить великий як, наприклад в кінетичному методі, то ця обставина не дозволяє досягти високої продуктивності. Тому розроблені спеціальні аналізатори, призначені для одночасного аналізу цілої серії проб. Змішування розчинів усіх проб з розчином реагенту в них проводиться одночасно.

Конструктивно паралельний аналізатор влаштований у вигляді центрифуги. Тримач для проб має форму диска і має безліч гнізд, розміщених по периметру.

Перед початком аналізу відсіки заповнюють відповідними розчинами, а потім на короткий час приводять диск в обертання зі швидкістю близько 350 обертів в хвилину за допомогою центрифуги. При цьому під дією відцентрової сили розчини в кожному гнізді одночасно перемішуються і надходять у вимірювальний осередок. Іноді для прискорення перемішування використовують потік повітря. Після цього в кожному осередку можливо виміряти швидкість хімічної реакції за допомогою фотометричної індикації будь-яким доступним способом - методом фіксованого часу або по нахилу початкової ділянки кінетичної кривої.

Такі аналізатори особливо часто використовують для визначення ферментів. На відміну від традиційного варіанту ферментативних методів, що застосовується для визначення субстратів, тут вивчають залежність швидкості реакції від концентрації ферменту, а не субстрату.

1.2 Системи автоматичного контролю технологічних процесів

Аналітичний контроль виробничих процесів передбачає постійне стеження за зміною різних фізичних і хімічних параметрів з плином часу - в потоці рідини, газу або сипучого матеріалу, в ході хімічної реакції. Необхідно буває і безпосередній аналіз твердих зразків. Як правило, хімічні компоненти об'єктів виробничого аналізу бувають відомі заздалегідь. Отже основний зміст виробничого аналізу становить кількісний аналіз. Завдання якісного аналізу досить обмежені і зводяться головним чином до встановлення самого факту появи в уже згадуваному об'єкті будь-якої нової, невідомої речовини.

Вимоги до методів аналізу промислового виробництва полягають у наступному.

- Методи виробничого аналізу повинні бути досить експресними, тобто виконуватися за короткий час.

- Для виконання аналізу слід використовувати значно більш прості в порівнянні з аналітичною лабораторією методиками, а також просте і компактне обладнання.

- Показники точності результатів повинні бути досить високими - особливо в тих випадках, коли мова йде про визначення досить дорогих продуктів.

- Використовувана апаратура повинна мати підвищену стійкість в експлуатації по відношенню до впливу таких типових виробничих факторів, як вібрація, запиленість, електричні і магнітні поля.

- Виконання методик аналізу має бути здійснено безпосередньо силами виробничого персоналу, який, як правило, в області аналітичної хімії має меншу кваліфікацією, ніж фахівці.

- Особливі вимоги пред'являються до пробовідбору і пробопідготовки. Найчастіше лабораторні прийоми, що застосовуються для цих цілей, перенести в виробничі умови вкрай важко. Об'єкти аналізу можуть мати вельми високу температуру, перебувати під високим тиском, представляти собою пересичені розчини,

суспензії з великою кількістю зернистих або волокнистих часток, хімічно агресивні середовища або радіоактивні матеріали.

У виробничому аналізі застосовують весь методичний арсенал аналітичного приладобудування, починаючи від методик, які виконуються безпосередньо на місці виробництва, і закінчуючи тими, які виконуються в спеціалізованих лабораторіях.

Способи здійснення виробничого аналізу

Існує безліч способів організації і виконання виробничих аналізів. Серед них способи, які умовно можна назвати «в лабораторії», «на місці», «на лінії», «в потоці», а також «безконтактний».

Спосіб аналізу «в лабораторії» (рис.1.8) з організаційної точки зору нічим принципово не відрізняється від уже відомої процедури виконання лабораторних аналізів. Пробу відбирають з виробничого потоку, і відсилають в централізовану лабораторію, де її і аналізують будь-якими доступними методами.



Рисунок 1.8 - Образно-знакова модель способу аналізу «в лабораторії» та на місці

Такий спосіб зазвичай застосовується тоді, коли необхідні методи, які вимагають складного вартісного обладнання. В цьому випадку спосіб аналізу «в лабораторії» вигідний економічно, оскільки дороге обладнання постійно завантажено. Висока кваліфікація фахівців, які проводять аналіз, методична коректність виконуваних процедур і використання обладнання, перевіреного метрологічними службами, гарантують достовірність отриманих результатів.

Недоліком же такого способу є значна тривалість аналізу. Виконання аналізу можна прискорити, якщо для транспортування проб використовувати пневматичне обладнання, однак це пов'язано з додатковими витратами. Аналізи в лабораторних умовах, як правило, проводять лише при запуску нового виробництва, відпрацювання технологічного регламенту і в ході виробничих досліджень.

Спосіб аналізу «на місці» істотно наближений до умов виробництва. У цьому випадку також відбирають пробу дослідного матеріалу, проте аналіз виконують вже безпосередньо в виробничому приміщенні за допомогою достатньо простого обладнання. Перевагами такого способу являються скорочення часу аналізу, збільшення можливостей для контролю за ходом виробничого процесу та використання більш простої і дешевої апаратури. Однак на практиці реалізувати такий спосіб аналізу не завжди можливо.

Спосіб «на лінії» (рис.1.9) передбачає вже безпосередній аналіз технологічного продукту. Відбір, підготовка і транспортування проби до вимірювального приладу здійснюються автоматично. Набір параметрів, що вимірюються способом «на лінії», не обмежується лише хімічною (якісною і кількісною) інформацією, але може включати і різноманітні фізичні величини, а також сумарні, узагальнені характеристики. Аналіз «на лінії» можна виконувати як дискретно, так і безперервно.

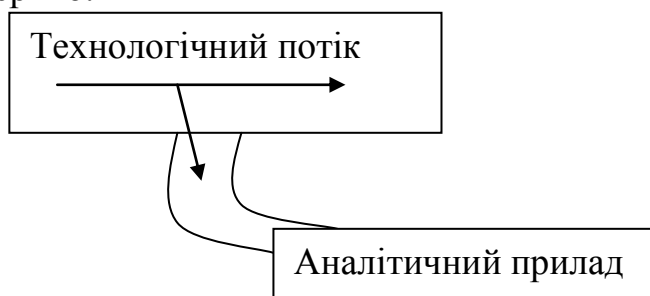


Рисунок 1.9 - Образно-знакова модель способу аналізу «на лінії»

Дискретний аналіз «на лінії». Деяку частину речовини автоматично відбирають з технологічного потоку через визначені проміжки часу і вводять в

вимірювальний прилад за допомогою інжекції. Серед використовуваних методів аналізу переважає проточно-інжекційний аналіз. Проточно-інжекційний аналіз легко піддається автоматизації за допомогою різних засобів. У проточно-інжекційному варіанті можна реалізувати безліч традиційних методик аналізу розчинів хімічними та фізико-хімічними методами.

Час виконання аналізу досить малий, а продуктивність висока. Точнісні показники результатів аналізу, як правило, цілком достатні для вимог виробництва. Якщо методика проточно-інжекційного аналізу потребує додаткових операцій - екстракції, хроматографічного розділення, діалізу - то їх також можна здійснити в автоматизованому режимі в потоці. Дискретний аналіз «на лінії» в принципі дозволяє повністю автоматизувати аналітичний процес і виключити втручання оператора.

Безперервний аналіз «на лінії» (рис.1.10). В цьому випадку деяка частина речовини з виробничого потоку протікає через вимірний осередок безперервно.

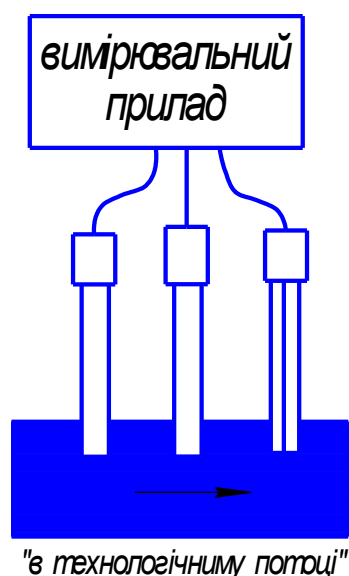


Рисунок 1.10 - Образно-знакова модель безперервного аналізу «на лінії»

Обидва способи здійснення аналізу «на лінії» мають один і той же недолік: аналізу піддається лише деяка окрема частина технологічного потоку. Однак можливий аналіз і безпосередньо «в потоці». Для цього в виробничий потік вводять

спеціальні зонди, наприклад, виготовлені на основі хімічних сенсорів, і безперервно або періодично реєструють їх показання. Здійсненню аналізу «в потоці» сприяє велика різноманітність типів хімічних сенсорів і широке коло вирішених з їх допомогою задач. На жаль, багато хто з розроблених на даний момент хімічних сенсорів не задовольняють всім вимогам виробничого аналізу. Тому часто доводиться обмежуватися виміром лише деяких, найбільш простих, але в той же час часто і найбільш важливих, параметрів. Серйозну проблему представляє собою «старіння» сенсорів, погіршення їх характеристик з плином часу.

«Безконтактний» спосіб (рис.1.11) здійснення виробничого аналізу передбачає відсутність безпосереднього фізичного дотику сенсора з аналізованим об'єктом. Однак в цьому випадку до того ж відпадає і проблема забруднення сенсора, отруєння його компонентами технологічного потоку. Прикладами «безконтактного» аналізу можуть служити ультразвукові дослідження для отримання інформації нехімічного характеру. Цей неруйнівний спосіб аналізу часто здійснюється дистанційно.



Рисунок 1.11 - Образно-знакова модель «безконтактного» способу

1.3 Основні принципи побудови систем автоматичного контролю параметрів технологічної води

Системою автоматичного контролю (САК) називають сукупність функціонально-пов'язаних пристроїв, яка поряд з вимірюванням забезпечує все необхідне інформаційне обслуговування контрольованого об'єкта, що включає

автоматичний збір, виявлення, передачу, запам'ятовування, реєстрацію і обробку вимірювальної інформації.

САК застосовують як автономно (для вимірювання параметрів рухомих об'єктів, промислових установок, зовнішнього середовища, біологічних і медичних об'єктів), так і в складі різних автоматизованих інформаційних комплексів, створених на основі інтеграції вимірювальної та обчислювальної техніки [1].

Основним завданням САК є контроль співвідношення між поточним (вимірним) станом об'єкта і встановленої «нормою поведінки» за відомою математичною моделлю об'єкта [2].

Узагальнена структурна схема САК представлена в [2]. Для кожної САК характерні вимірювальні, керуючі, інтерфейсні, обробні модулі. Для кожної конкретної САК кількість модулів, їх склад, функції та зв'язку між ними встановлюються в процесі проектування.

Для аналізу якості технологічної води одним з основних модулів є модуль первинного вимірювального перетворювача, що складається з систем відбору, підготовки, транспортування і вимірювання.

Автоматизовані вимірювальні комплекси (АВК) для аналізу якості технологічної води вирішують такі питання контролю і управління технологічними процесами:

- попередження аварійних ситуацій за допомогою вузлів захисту, блокування і попереджувальної сигналізації;
- здійснення заданого технологічного режиму роботи апаратури з використанням локальних САК складу технологічної води, температури окремих параметрів, тиску окремого обладнання;
- зведення до мінімуму відхилення від технологічного регламенту і простою обладнання, викликаного недостовірністю або несвоєчасністю інформації, що надходить до технологічного оператора;
- відображення поточної інформації про стан технологічного процесу за допомогою показуючих і реєструючих приладів для подальшого аналізу і вдосконалення обладнання і регламенту роботи комплексу.

Основний недолік таких систем автоматизації в тому, що функціонування первинних перетворювачів не ґрунтується на виконанні заздалегідь відомих закономірностей. АВК реалізують наступні етапи:

- одержання вихідної вимірювальної інформації в результаті взаємодії первинних вимірювальних перетворювачів (хімічних датчиків) з об'єктом вимірювання;
- перетворення вимірювальної інформації із заданою і гарантованою точністю;
- зіставлення сигналів вимірювальної інформації з розмірами загальноприйнятих одиниць виміру, оцінка та їх подання.

Сучасні САК набувають характеру штучного інтелекту, за рахунок нових додаткових властивостей використання апаратного і програмного забезпечення [2]. Досить часто при контролі якості технологічної води, щоб отримати інформацію про параметри об'єкта, необхідно провести комплексні вимірювання, а значення вимірюваної величини отримати розрахунковим шляхом на основі відомих функціональних залежностей.

В роботі [2] рекомендують доцільно розглядати САК - в структурному і функціональному розумінні. Структурна частина САК відображає об'єднання різних підсистем і використання засобів обчислювальної техніки. Функціональна частина - характеризує збільшення числа функцій виконуваної системою, однак першість в ній відводиться вимірювальним функціям (датчикам).

Проточно-інжекційний аналіз (ПІА) має переваги: висока продуктивність, достовірність результатів, легкість автоматизації, яка робить його найбільш поширеним підходом до розробки приладового забезпечення автоматизації контролю та ідентифікації параметрів технологічних процесів в різних галузях народного господарства України.

В цілому ПІА базується на наступних загальних принципах [10]:

- введення мікропроб (зразка) в ламінарний потік носія;
- стабільний рух зони зразка в системі, що супроводжується протіканням різних фізико-хімічних процесів (змішування, хімічну взаємодію і т.д.);

- строгий контроль дисперсії (розмивання і розведення) введеного зразка в процесі руху його через систему, яка визначається геометричними і гідродинамічними параметрами;

- постійна часу перебування зразка в системі;

- безперервне вимірювання фізичної величини та вимірювання перехідного аналітичного сигналу (в нерівноважних умовах).

В якості образно-знакової моделі вимірювального модуля розуміємо її структурну схему, що включає хімічні датчики, що входять в інформаційний тракт системи і використовуємо також допоміжне обладнання з виділенням в системі пристроїв, що виконують певні самостійні функції і допускають автономне їх використання.

Декомпозиція (роз'єднання) системи на функціональні самостійні пристрої дозволяють проектувати і виготовляти різні за призначенням САК (різні хімічні датчики) з однієї і тієї ж номенклатури пристроїв, вибираючи відповідні композиції.

Послідовність розташування пристроїв в різних САК може бути різною, функції декількох пристроїв можуть бути суміщені. Характерним для моделі вимірювального модуля є наявність функціональних зв'язків як типових в системах різного призначення і технічного втілення.

Справді САК є небагато, в більшості систем використовується механізація окремих операцій. Проте, в останні роки в зв'язку з інтенсивним впровадженням в аналітичне приладобудування мікроелектроніки і засобів обчислювальної техніки у багатьох промислово розвинених країнах розроблені автоматизовані системи та прилади. Так, в роботі [78] описана автоматизована аналітична вимірювальна система з використанням іон-селективного електродів і мікроЕОМ.

Система містить інформаційно-обчислювальний комплекс (рис.1.12), орієнтований на вирішення завдань зі збору та обробки даних, що надходять від різних пристроїв, і управління їх функціонуванням в реальному масштабі часу. Образно-знакова модель системи представлена на рис. 1.12.

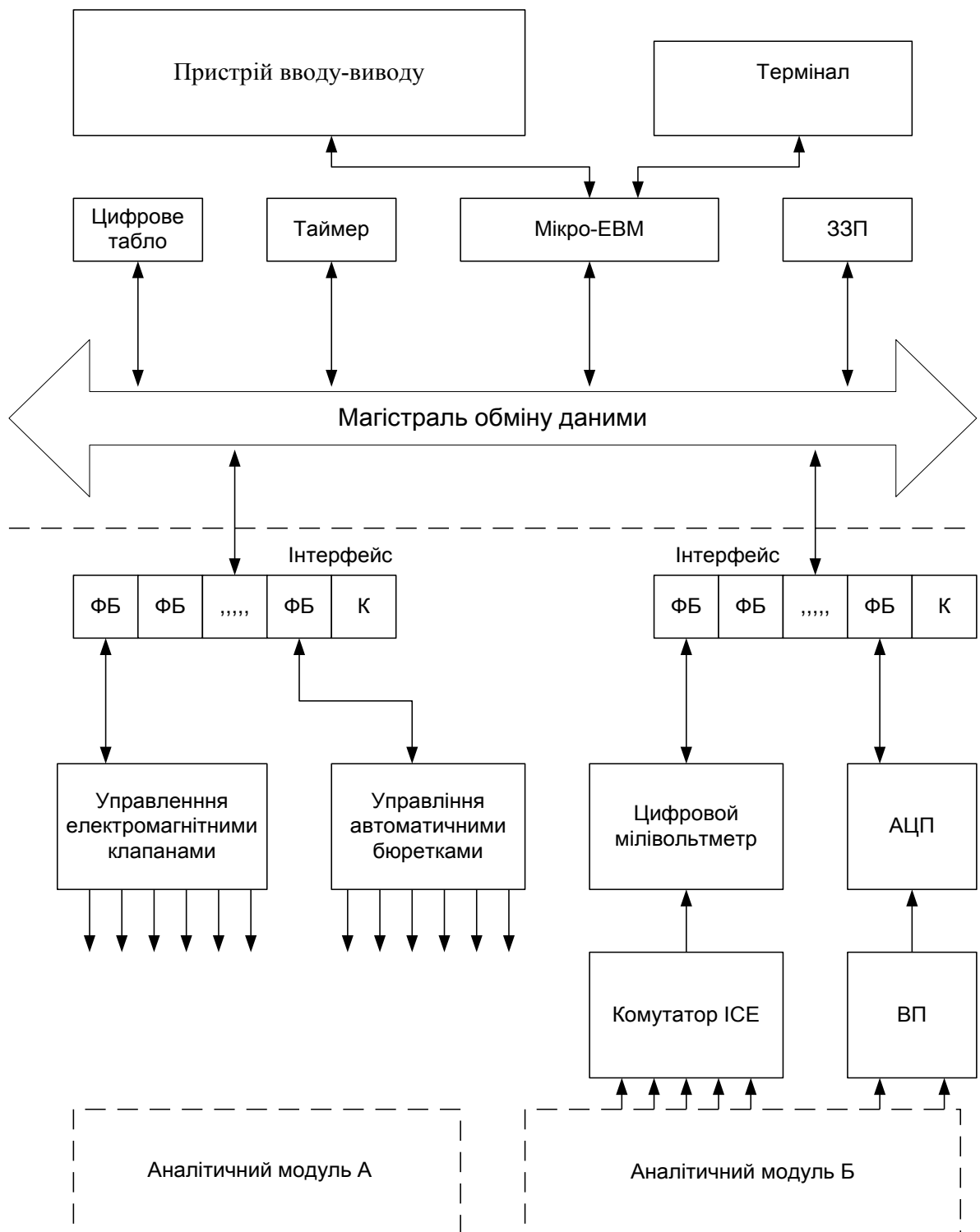


Рисунок 1.12 - Образно-знакова модель системи: ЗЗП - зовнішній пристрій; ФБ - функціональний блок; К - контролер; ВП - високоомний перетворювач

Система містить функціональні модулі обробки даних: інформаційно-керуючих і аналітичний, що має два варіанти (А) для дискретного та (Б) для безперервного аналізів.

Модуль обробки даних базується на мікро-ЕОМ

Периферійне обладнання складається з друкувального пристрою.

На рисунку вище штриховий лінії зображені пристрої модуля обробки даних, нижче - пристрої інформаційно-керуючого модуля.

Програмне забезпечення має модульну структуру і складається з керуючої програми, набору програм для виконання функціональних операцій, драйверних програм, набору стандартних програм з бібліотеки ЕОМ. Постійно зберігається в ОЗУ лише керуюча програма, інші знаходяться в ЗПП і зчитуються в ОЗУ тільки під час виконання конкретного завдання виміру, обробки або управління. Керуюча програма забезпечує збір та обробку даних від зовнішніх джерел в реальному масштабі часу, управління функціонуванням зовнішніх пристроїв, реєстрацію результатів.

Набір програм для виконання функціональних операцій призначений для реалізації окремих операцій, пов'язаних з рішенням локальних задач: градування електродної пари, контроль введення початкових умов і т.д.

Драйверні програми обслуговують зовнішні пристрої: автоматичні бюретки, вимірювальні пристрої та ін.

Інформаційно-керуючий модуль містить 8-канальний аналоговий комутатор ІСЕ, високоомний перетворювач (ВП), кодоімпульсний АЦП, цифровий вольтметр типу з роздільною здатністю 0,1 мВ, блок управління електромагнітними клапанами, блок управління автоматичної бюретки, двохкоординатний самописець. Модуль дозволяє працювати в двох режимах: ІСЕ-ВП-АЦП-вихід на пристрої обробки та подання інформації; ІСЕ-комутатор ІСЕ-цифровий високоомний вольтметр-вихід на пристрої обробки та подання інформації.

Аналітичні модулі дозволяють здійснювати аналіз рідких зразків дискретними або безперервними методами або поєднанням методів. При дискретному аналізі використовується модуль А, що включає дозуючі пристрої, автоматичні бюретки, приймачі для окремих проб зразків, механічні та магнітні мішалки, електродні пари (ІСЕ-електроди порівняння). Аналітичні операції дозування розчинів, їх перемішування, введення стандартних добавок виконується

окремо для кожного визначного іонного компонента в окремому приймачі. Можлива одночасна робота з кількома приймачами (до восьми).

При безперервному аналізі використовується модуль Б, що містить блок електромагнітних клапанів, багатоканальний перистальтичний насос, блок термостабілізації і перемішування розчинів, проточні електрохімічні осередки з електродними парами. Операції дозування розчинів, введення стандартних добавок і зразків виконуються за допомогою насоса і блоку електромагнітних гідравлічних клапанів. Можлива робота з декількома проточними клапанами (до восьми).

Перед початком роботи оператор вводить в пам'ять ЕОМ початкові умови: атомні маси визначених компонентів, концентрації використовуваних стандартних розчинів, кількість необхідних точок градування, нижню границю визначної концентрації. Після натискання клавіші «Старт» всі наступні операції виконуються автоматично. Визначаються градувальні характеристики, концентрація іонних компонентів в пробах. Результати визначень виводяться на табло і цифродрук в заданих одиницях (мг/л, мг-екв/л і ін.) При дискретному аналізі зміна зразка проводиться вручну, в безперервному аналізі введення зразків проводиться автоматично за допомогою пробовідбірника.

В роботі [75] описана мікропроцесорна система для потенціометричних вимірювань з використанням іон-селективних електродів (рис.1.13). Для елімінування матричних ефектів використовується метод добавок. Результати вимірювань обробляються із застосуванням модифікованого методу Грана. Функціонування системи показано на прикладі визначення змісту фторид-іона в зубній пасті. При використанні фторид-селективного електрода модифіковане рівняння Нернста представляється у вигляді:

$$K[F^-] = 10^{\frac{E'_F - E}{S}},$$

де K - константа пропорційності;

$$E'_F = E_F^0 + m ;$$

m - довільна константа;

E - вимірне значення ЕРС електродної пари;

E_F^0 - стандартний потенціал;

S - крутизна градуйованого графіка.

Функцію ЕРС електродної системи в залежності від величини стандартної добавки можна лінеаризувати, якщо нанести на графік значення величини, як функцію V_g :

$$(V_0 + V_g) \cdot 10^{\frac{(E_F^0 - E)Q}{V_0}},$$

де V_0 - обсяг вимірюваної проби;

V_g - обсяг стандартної добавки.

Результат вимірювання отримували використовуючи точку перетину прямої лінії і негативній частині осі, на якій відкладені значення V_g . Образно-знакова модель системи представлена на рис. 1.13.

В якості індикаторного електрода використовували фторид-селективний електрод «Orion» моделі 94-09.

Добавки з кроком 0,1 мл отримували шляхом подачі стартових імпульсів з інтервалом 1 с на схему управління автоматичної бюреткою.

Сигнали від мілівольтметра TTL-рівня з позитивною логікою в двійково-десятичному форматі прямо подаються до паралельних портів мікро-ЕОМ.

Мікро-ЕОМ складається з трьох плат: центрального процесора, плати пам'яті і розширювачів введення-виведення, плати арифметичного процесора.

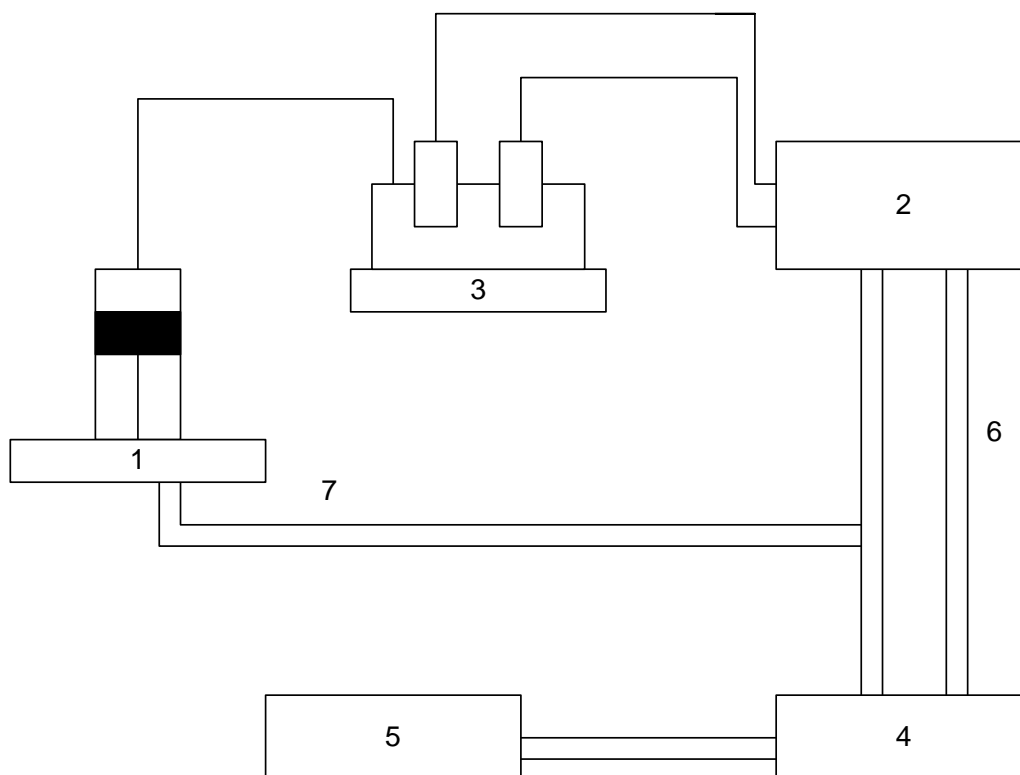


Рисунок 1.13 - Образно-знакова модель титратора з мікро-ЕОМ: 1 - бюретка; 2 - мілівольтметр; 3 - мішалка; 4 - мікро-ЕОМ; 5 - термінал; 6 - шина даних; 7 - шина управління

Розроблено проста автоматична система (рис.1.14), яка використовує мікро-ЕОМ НР-85 для програмованого потенціометричного титрування [77]. Схема системи представлена на рис. 1.14.

Система включає цифровий рН-метр типу ОР-208 з точністю $\pm 0,1$ мВ і цифровим виходом; автоматичну бюретки з точністю $\pm 0,001$ мл типу АВU-12; мікро-ЕОМ НР-85 з ПЗУ і інтерфейсним блоком. Система забезпечує передачу даних і керуючих команд між експериментальним обладнанням і мікро-ЕОМ. Система використовується в кислотно-основному титруванні з застосуванням скляного і каломельного електродів. Точність - 0,2 %.

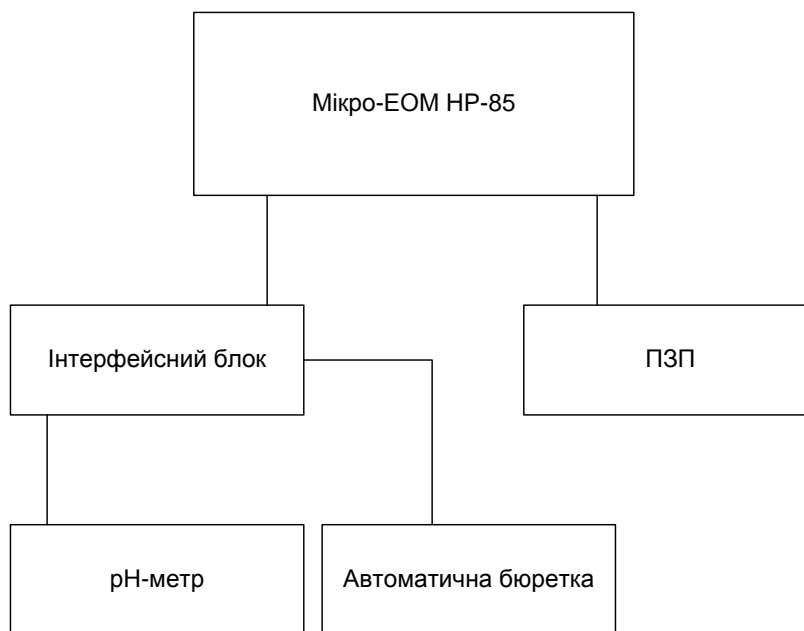


Рисунок 1.14 - Образно-знакова модель автоматизованої системи для програмованого потенціометричного титрування

1.4 Узагальнення результатів аналізу. Обґрунтування напрямків дослідження

Проведений аналіз наукових публікацій та досліджень із розробки комп'ютеризованих систем автоматичного контролю технологічної води. Виконані теоретичні дослідження довели, що в таких системах спостерігається використання стандартного обладнання, що впливає на ефективність застосування елементів для пристроїв даних систем.

Найважливіший технологічний параметр цих систем - склад переробних матеріалів, тому вимірювальний аналітичний контроль є обов'язковим елементом будь-якої САК технологічної води, що здійснюється безпосередньо у виробничому потоці.

Використання безперервного аналізу дає можливість автоматизувати вимірювальний контроль та підвищити продуктивність аналізу до 700 вимірювань на годину.

Розроблені вимірювальні модулі при проектуванні САК якості води показали, що для досягнення заданої точності вимірювання необхідно до складу

первинного вимірювального перетворювача ввести додаткові пристрої і розробити відповідне програмне забезпечення.

Якість технологічної води визначається комплексом її хімічних компонентів та фізичних властивостей, які зумовлюють придатність води для певних видів водокористування. До основних чинників, які впливають на якість технологічного процесу, можна віднести склад води, тиск та температуру в технологічних установках і агрегатах та інші.

На даний момент автоматичний оперативний контроль технологічних параметрів у КСАК здійснюється з недостатньою точністю, а для деяких технологічних процесів взагалі не реалізується.

Висновки, які дозволяють намітити основні напрямлення досліджень, є наступними:

1. Для оцінки впливу застосування іон-селективних електродів на якість контролю технологічної води нагальною є розробка методів виготовлення моделей первинних перетворювачів інформації для проточно-інжекційних комп'ютеризованих систем автоматичного контролю технологічної води.

2. Доведена необхідність удосконалення методів розрахунку характеристик первинних перетворювачів, елементів для пристроїв комп'ютеризованих систем автоматичного контролю технологічної води;

3. Вказано на необхідність розробки математичних моделей комп'ютеризованих систем автоматичного контролю технологічної води для оцінки і прогнозування технічних та метрологічних характеристик іонометричних та п'єзоелектричних первинних перетворювачів.

РОЗДІЛ 2

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПОБУДОВИ КОМП'ЮТЕРИЗОВАНИХ СИСТЕМ АВТОМАТИЧНОГО КОНТРОЛЮ ПАРАМЕТРІВ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ ВОДИ

2.1 Модель процесу вимірювання в потоці

У практиці контролю параметрів рідких середовищ хіміко-технологічних процесів і якості технологічної води широке застосування знаходять вимірювання в проточно-інжекційному методі аналізу [3].

На аналітичний сигнал проточно-інжекційного аналізу впливають два фактори - фізична дисперсія зони зразка в потоці носія (реагенту) та хімічний процес утворення детектуючих частинок.

Ширину зони висловимо в величинах невизначеності часу u_t або невизначеності об'єму u_v , які пов'язані між собою таким рівнянням:

$$u_v = \omega \cdot u_t, \quad (2.1)$$

де ω - об'ємна швидкість потоку.

Загальна ширина зони з Гаусовським профілем дорівнює $4u_t$.

Сумарне розмивання зони визначається внеском всіх компонентів вимірювального модуля САК. Отже загальна невизначеність в системі з послідовно з'єднаних вузлів виражається як адитивна величина:

$$u_{t\Sigma}^2 = \sum_i u_{ti}^2. \quad (2.2)$$

Основним джерелом розширення зони є розмивання речовини в сполучних трубопроводах, ефективний робочий об'єм і динаміка роботи детектора, а також робота електронної схеми і реєструючого приладу.

Розмивання речовини в прямому, вузькому і довгому трубопроводі радіуса r і довгою l описується рівнянням:

$$u_t^2 = \frac{t_R \cdot r^2}{24D} \quad (2.3)$$

$$u_v^2 = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot l \cdot \omega}{24D} \quad (2.4)$$

де t_R - час перебування визначальної речовини в трубопроводі;

D - коефіцієнт дифузії речовини.

В скручених в спіраль трубопроводах розмивання менше завдяки наявності вторинного потоку рідини.

Рівняння 2.3 і 2.4 досить точно описують розмивання в трубопроводах тільки при великих часах перебування речовини і досить вузьких трубопроводах. В іншому випадку обчислені значення виявляються завищеними.

Внесок ефективного обсягу детектора можна приблизно висловити як:

$$u_v = k \cdot V_c \quad (2.5)$$

де V_c - об'єм проточного детектора;

k - константа пропорційності, значення якої варіюється від 0,3 до 1,0.

Розширення, яке викликається функціонуванням електронної схеми вимірювального пристрою, постійно в часі і зазвичай може бути оцінений виходячи з постійної часу підсилювача:

$$u_t = C.$$

$$u_v = \omega \cdot C.$$

Таким чином, загальна невизначеність об'єму описується за формулою:

$$u_v^2 = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot l \cdot \omega}{24D} + k^2 \cdot V_c^2 + \omega^2 \cdot C^2. \quad (2.6)$$

Для зменшення розмивання зон швидкість потоку повинна бути невисокою, з'єднувальні трубопроводи - короткими і вузькими, обсяг детектора - малим і відгук електронної схеми - швидким.

Крім зазначених основних вимог до проточних детекторів є додаткові параметри, вплив яких на ефективність роботи і застосовність проточних КСАК і детекторів слід враховувати. Так, сигнал детектора повинен в мінімальному ступені залежати від швидкості потоку і температури. Детектор проточного типу повинен бути селективним до визначеного речовини.

Максимальна швидкість аналізу f (число проб на годину) становить для проточно-інжекційного методу аналізу:

$$f = \frac{3600}{4u_t} = \frac{900}{u_t}. \quad (2.7)$$

Розвиток проточно-інжекційного аналізу базується на досягненнях аналітичного приладобудування і комп'ютерних компонентів і систем.

Проточно-інжекційні аналіз відкриває широкі можливості для розробки гнучких і високопродуктивних САК якості технологічної води.

В роботі досліджені концентраційні профілі проби при русі її через змішувачі (трубопроводи) різних типів. Вплив числа витків змішувача і відносини діаметра витка до діаметру трубопроводу на форму сигналу представлені в [109].

Раніше автор запропонував, при проектуванні вузлів ІВС проточно-інжекційного типу, класичні циліндричні трубопроводи замінювати змішувачами з плоским каналом кінцевого розміру [4].

Інтегральна форма закону збереження маси речовини описується за формулою [110]:

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \rho(x) dV = 0,$$

де ρ - щільність речовини;

(x_1, x_2, x_3) - координати точки

Ω - довільний об'єм системи

dV - диференціал об'єму ($dV = dx_1 + dx_2 + dx_3$).

Рух рідини в трубопроводі задамо трьома координатами $x_i = g_i(x_1^0, x_2^0, x_3^0)$, $i = 1, 2, 3, \dots$, якими визначимо в момент часу t при $t = t_0$ розташування точки (x_1^0, x_2^0, x_3^0) .

Висловимо початкові координати через поточні $x_i^0 = h(x_1, x_2, x_3, t)$.

Перейдемо від координат (x_1, x_2, x_3) до координат (x_1^0, x_2^0, x_3^0) :

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \rho(x_1, x_2, x_3) dV = \frac{d}{dt} \int \rho(x_1^0, x_2^0, x_3^0) J dV.$$

де J - якобіан перетворення.

$$J = \frac{D(x_1, x_2, x_3)}{D(x_1^0, x_2^0, x_3^0)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial x_1^0} & \frac{\partial x_1}{\partial x_2^0} & \frac{\partial x_1}{\partial x_3^0} \\ \frac{\partial x_2}{\partial x_1^0} & \frac{\partial x_2}{\partial x_2^0} & \frac{\partial x_2}{\partial x_3^0} \\ \frac{\partial x_3}{\partial x_1^0} & \frac{\partial x_3}{\partial x_2^0} & \frac{\partial x_3}{\partial x_3^0} \end{vmatrix}.$$

Робимо зворотний перехід від координат (x_1^0, x_2^0, x_3^0) до координат (x_1, x_2, x_3) :

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} J \rho(x_1^0, x_2^0, x_3^0) dV = \int_{\Omega} \frac{d}{dt} [J \rho(x^0)] dV = \int_{\Omega} \frac{d}{J dt} [J \rho(x)] dV = \int_{\Omega} \frac{1}{J} \left[J \frac{d\rho}{dt} + \rho \frac{dJ}{dt} \right] dV.$$

При диференціюванні визначників отримуємо:

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{D\left(\frac{dx_1}{dt}, x_2, x_3\right)}{D(x_1^0, x_2^0, x_3^0)} + \frac{D\left(x_1, \frac{dx_2}{dt}, x_3\right)}{D(x_1^0, x_2^0, x_3^0)} + \frac{D\left(x_1, x_2, \frac{dx_3}{dt}\right)}{D(x_1^0, x_2^0, x_3^0)}.$$

Приймаємо $\frac{dx_i}{dt} = U_i$. При підстановці отримуємо:

$$\frac{1}{J} \frac{dJ}{dt} = \frac{D(U_1, x_2, x_3)}{D(x_1^0, x_2^0, x_3^0)} + \frac{D(x_1, U_2, x_3)}{D(x_1^0, x_2^0, x_3^0)} + \frac{D(x_1, x_2, U_3)}{D(x_1^0, x_2^0, x_3^0)} = \frac{dU_1}{dt} + \frac{dU_2}{dt} + \frac{dU_3}{dt} = \operatorname{div} U.$$

З урахуванням рівності отримуємо:

$$\int_{\Omega} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \operatorname{div} U \right] dV = 0.$$

Розпишемо похідну за часом:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial x_1} U_1 + \frac{\partial \rho}{\partial x_2} U_2 + \frac{\partial \rho}{\partial x_3} U_3.$$

Наводимо рівняння до виду:

$$\int_{\Omega} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho U) \right] dV = 0.$$

Закон збереження маси для одновимірної течії рідини в трубопроводі набирає вираз:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(U_1 \rho)}{\partial x_1} = 0.$$

Закон збереження кількості руху описується в вигляді [110]:

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} (\rho U) dV = F ,$$

$$\text{де } F = \int_{\Omega} F_V dv + \int_S F_S dS ,$$

F_V - сили, зумовлені силовими полями,

F_S - сили, що діють на одиницю поверхні.

Інтегральна форма закону збереження кількості руху набуває вигляду:

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} (\rho U) dV = \int_{\Omega} F_V dv + \int_S F_S dS .$$

Векторне рівняння з системи трьох рівнянь, що відображають закон збереження кількості руху по кожній координаті (x_1, x_2, x_3):

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} (\rho U_I) dV = \int_{\Omega} F_{V_I} dv + \int_S F_{S_I} dS ,$$

$$\text{де } U_I = \frac{dx_I}{dt} , I = 1, 2, 3 \dots$$

Диференціюючи інтеграл по змінюється обсягом:

$$\int_{\Omega} \left[\frac{\partial(\rho U_I)}{\partial t} + \text{div}(\rho U_I U) - F_{V_I} \right] = \int_S F_{S_I} dS .$$

З огляду на вираз $\int_S F_{S_I} dS = \int_{\Omega} \text{div} F_{S_I} dV$ наведемо до виду диференціальну форму

запису закону збереження кількості руху:

$$\int_{\Omega} \left[\frac{\partial(\rho U_I)}{\partial t} + \text{div}(\rho U_I U) - F_{V_I} - \text{div} F_{S_I} \right] dV = 0 .$$

Для одновимірного випадку (всі складові крім осі x_1 рівні 0) закон набуває вигляду:

$$\int_{\Omega} \left[\frac{\partial(\rho U_1)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho U_1^2) - F_{V_1} \right] dV = \int_S F_{S_1} dS,$$

$$\frac{\partial(\rho U_1)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho U_1^2)}{\partial x_1} = F_{V_1} + \frac{\partial F_{S_1}}{\partial x_1}.$$

В якості об'єму Ω вибираємо трубопроводи різної конфігурації, вирізані з потоку двома перпендикулярними до осі перетинами, віддаленими одна від одної на відстані Δx_1 . Приймаємо Δx_1 величиною малою:

$$\Delta x_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \int_{S_0} \rho dS + \frac{\partial}{\partial x_1} \int_{S_0} (\rho U_1^2) dS \right] = 0,$$

$$\Delta x_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \int_{S_0} (\rho U_1) dS + \frac{\partial}{\partial x_1} \int_{S_0} (\rho U_1^2) dS - \int_{S_0} F_{V_1} dS \right] = \int_S F_{S_1} dS,$$

де S_0 - площа поперечного перетину трубопроводу,

d – гідравлічний діаметр трубопроводу.

З огляду на те, що величини ρ і F_{V_1} постійні по перетину і v - середня швидкість потоку по перетину трубопроводу, висловлюємо:

$$\int_{S_0} \rho U_1 dS = \rho v S_0, \quad \int_{S_0} \rho U_1^2 dS = k \rho v^2 S_0.$$

отримуємо:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial x_1} = 0$$

$$S_0 \Delta x_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho v) + \frac{\partial(\beta \rho v^2)}{\partial x_1} - F_{V_1} \right] = \int_S F_{S_1} dS,$$

де β - коефіцієнт що враховує профіль швидкості потоку по перетину труби, для ламінарної течії $\beta = 5/4$.

силу F_{V_1} визначаємо через рівняння сил тяжіння:

$$F_{V_1} = -\rho g \sin \varphi ,$$

силу F_S , діючі на поверхню об'єму, обумовлюються складовими: F_{S_p} - різниця тиску на підставі трубопроводу і F_{S_τ} - тертя обсягу стінки.

$$\int_S F_{S_1} dS = \int_S (F_{S_p} + F_{S_\tau}) dS = S_0 [P(x) - P(x + \Delta x)] - S_\Delta \tau ,$$

де S_Δ - бокова поверхня трубопроводу,

τ - дотичне напруження тертя на стінки трубопроводу, $\tau = \frac{\lambda}{8} \rho v^2$,

λ - коефіцієнт опору.

Обмежуємо ряд Тейлора двома членами і отримуємо:

$$\int_S F_{S_1} dS = -S_0 \Delta x_1 \left[\frac{\partial \rho}{\partial x_1} + \frac{\lambda}{8} \rho v^2 \right] .$$

Записуємо вираз:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{\partial(\rho v)}{\partial x_1} \\ -\frac{\partial P}{\partial x_1} &= \frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \frac{\partial(P \rho v^2)}{\partial x_1} + \rho g \sin \varphi + \frac{\lambda}{2d} \rho v^2 . \end{aligned}$$

Співвідношення між швидкостями зміни щільності і тиску набуває вигляду:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{C^2} \frac{\partial P}{\partial t} ,$$

де C - швидкість звуку в рідині.

Для нестисливої рідини, коли ρ і v уздовж трубопроводу постійні, доданок $\frac{\partial(\beta\rho v^2)}{\partial x_1} = 0$. Виходячи з цього, математична модель руху рідини в лінійному трубопроводі набирає вигляду:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial P}{\partial t} &= C^2 \frac{\partial(\rho v)}{\partial x_1} \\ -\frac{\partial P}{\partial x_1} &= \frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \frac{\lambda}{2d} \rho v^2 \end{aligned}$$

Приймаємо $\frac{\lambda v}{2d} = 2a = \text{const}$. Лінеаризуємо вираз:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial P}{\partial t} &= C^2 \frac{\partial(\rho v)}{\partial x_1} \\ -\frac{\partial P}{\partial x_1} &= \frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + 2a\rho v \end{aligned}$$

Приймаємо що в системі відсутні інерційні сили:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial P}{\partial t} &= C^2 \frac{\partial(\rho v)}{\partial x_1} \\ -\frac{\partial P}{\partial x_1} &= 2a\rho v \end{aligned}$$

Приймаємо масову витрату рідини $M = S\rho v$ та отримуємо:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial P}{\partial t} &= C^2 \frac{\partial M}{\partial x_1} \\ -\frac{\partial P}{\partial x_1} &= 2a \frac{M}{S} \end{aligned}$$

приймаємо: $\frac{C^2}{S} = K_0$ і $\frac{2a}{S} = K_1$ та отримуємо:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial P}{\partial t} &= K_0 \frac{\partial M}{\partial x_1} \\ -\frac{\partial P}{\partial x_1} &= K_1 M \end{aligned} .$$

При статистичному режимі роботи лінійного трубопроводу приймаємо

$-\frac{\partial P}{\partial x_1} = K_1 M$, $K_1 = \frac{\lambda v}{2dS}$ і отримуємо:

$$\begin{aligned} -\partial P &= \frac{M \lambda \rho v S \partial x}{2dS \rho S} \\ -\partial P &= \frac{M^2 \lambda \partial x}{2dS^2 \rho} \end{aligned} .$$

Беремо до уваги площі поперечного перерізу трубопроводів, для циліндричного $S = \frac{\pi d^2}{4}$ та отримуємо:

$$-\partial P = \frac{8 \lambda M^2 \partial x}{\pi^2 d^5 \rho} .$$

Проінтегруємо вираз:

$$-\int_{P_H}^{P(x)} dP = \int_0^x \frac{8 \lambda M^2}{\pi^2 d^5 \rho} dx .$$

Отримуємо для циліндричного трубопроводу:

$$P(x) = P_H - \frac{8 \lambda M^2 x}{\pi^2 d^5 \rho} .$$

Гідравлічний параметр трубопроводів різного перетину:

$$d = \frac{4S}{\dot{I}},$$

де Π - змочений периметр.

Для рівностороннього трикутного трубопроводу:

$$S = \frac{a^2\sqrt{3}}{4}, \quad \dot{I} = 3a, \quad d = \frac{a\sqrt{3}}{3}.$$

Для квадратного трубопроводу:

$$S = a^2, \quad \dot{I} = 4a, \quad d = a.$$

Для епіциклоїдального трубопроводу:

$$S = \pi \cdot r^2 \cdot \left(3 + 2\frac{r}{R}\right), \quad \dot{I} = \left| \frac{4r \cdot (R+r)}{r+2r} \cdot \sin \frac{R \cdot \varphi}{2r} \right|.$$

Коефіцієнт гідравлічного опору визначається за формулою Альтшуля:

$$\lambda = 0.11 \left(\frac{K \dot{V}}{d} + \frac{68}{\text{Re}} \right)^{0.25}.$$

Число Рейнольдса визначається за формулою

$$\text{Re} = \frac{4M}{\rho \pi d \nu},$$

де ν - кінематична в'язкість рідини.

Згідно математичних моделей процесу перенесення рідини в трубопроводах різного перетину зробимо оптимізаційний вибір конструкції найбільш оптимального

трубопроводу по розширенню зони, по об'ємній витраті рідини і з урахуванням законів збереження маси і кількості руху. Вихідні дані і результати розрахунку наведені в Додатку А.

2.2 Модель вимірювального ланцюга з переносом

При роботі з іон-селективними електродами основне завдання полягає в тому, щоб по можливості точно виміряти ЕРС електродного вимірювального ланцюга. Для цього необхідний вимірювальний прилад з досить високою, але з електрохімічної точки зору доцільною точністю. На рисунку представлена електричний ланцюг з іон-селективним електродом в парі з електродом порівняння, тобто вимірювальний ланцюг з переносом [8]. В якості вимірювальної різниці потенціалів є гальванічний потенціал $\Delta\phi_4$.

$\Delta\phi_1$ – гальвані-потенціал на межі поділу фаз двох різних металів в місці зіткнення срібного дроту з мідним дротом вимірювального ланцюга, залежить від температури.

$\Delta\phi_2$ – рівноважний гальвані-потенціал на межі поділу фаз: внутрішній розчин / внутрішній напівелемент порівняння.

$\Delta\phi_3$ – рівноважний гальвані-потенціал на внутрішньому кордоні розділу фаз іон-селективної мембрани.

$\Delta\phi_4$ – гальвані-потенціал на зовнішньому кордоні розділу фаз іон-селективної мембрани.

$\Delta\phi_5$ – рівноважний гальвані-потенціал на межі поділу фаз напівелемент електрода порівняння / розчин сольового містка.

$\Delta\phi_6$ – гальвані-потенціал в місці зіткнення двох металів.

R_{E1} – опір провідності внутрішнього розчину.

R_{E2} – опір вимірювального розчину.

R_{E3} – опір розчину сольового містка

R_M – опір активної фази.

Еквівалентна електрична схема ЕРС вимірювального ланцюга з переносом представлена на рисунку 2.1.

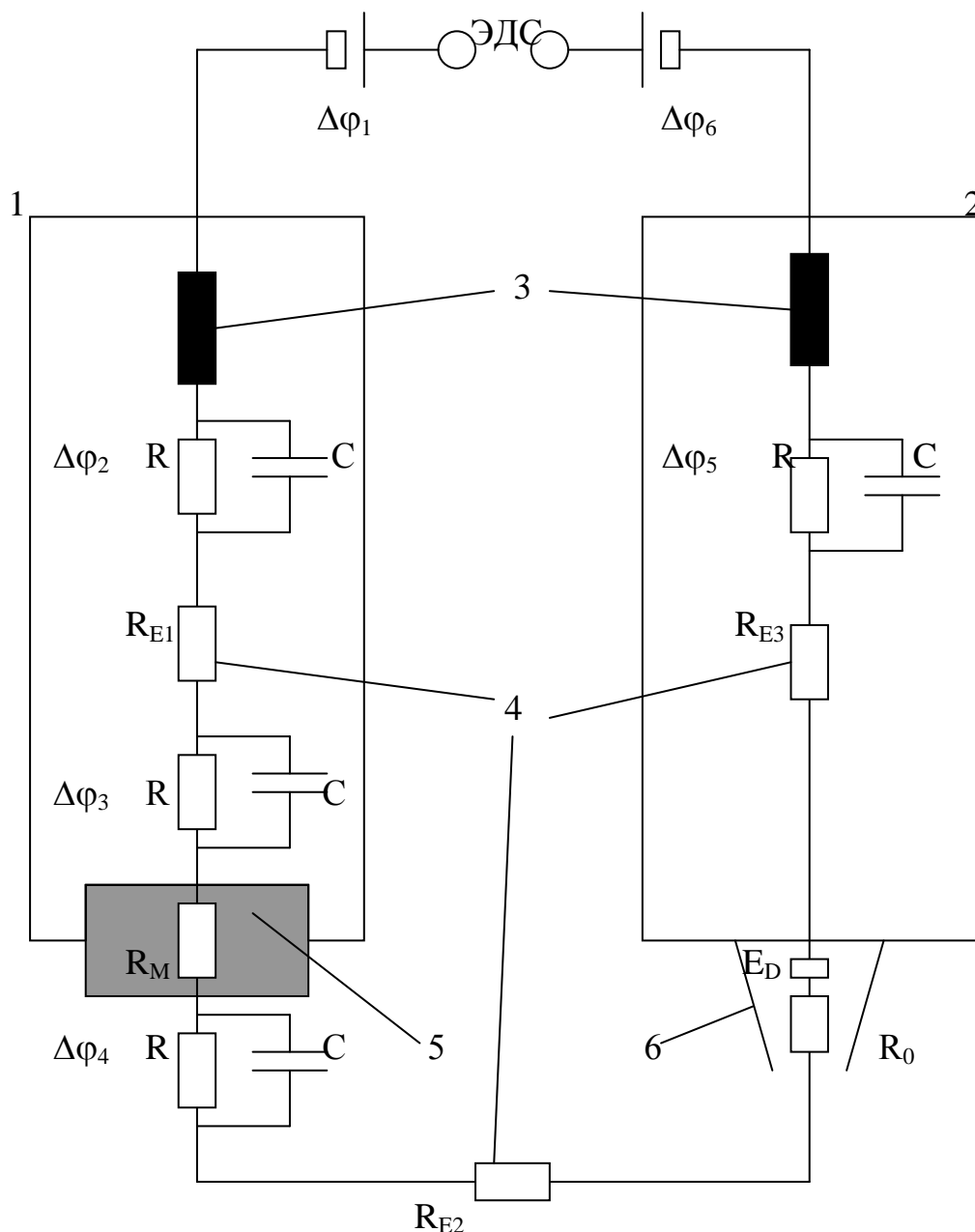


Рисунок 2.1 - Образно-знакова модель еквівалентної електричної схеми ЕРС вимірювального ланцюга з переносом 1 - вимірювальний електрод, 2 - електрод порівняння, 4 - провідність, 5 – іон-чутлива мембрана, 6 - діафрагма сольового містка

При використанні різних типів проточних датчиків необхідно розробити спрощені їх еквівалентні електричні схеми.

Спрощена образно-знакова модель електричного кола вимірювання потенціалу проточного щілинного планарного детектора з селективною мембраною представлена на рис. 2.2.

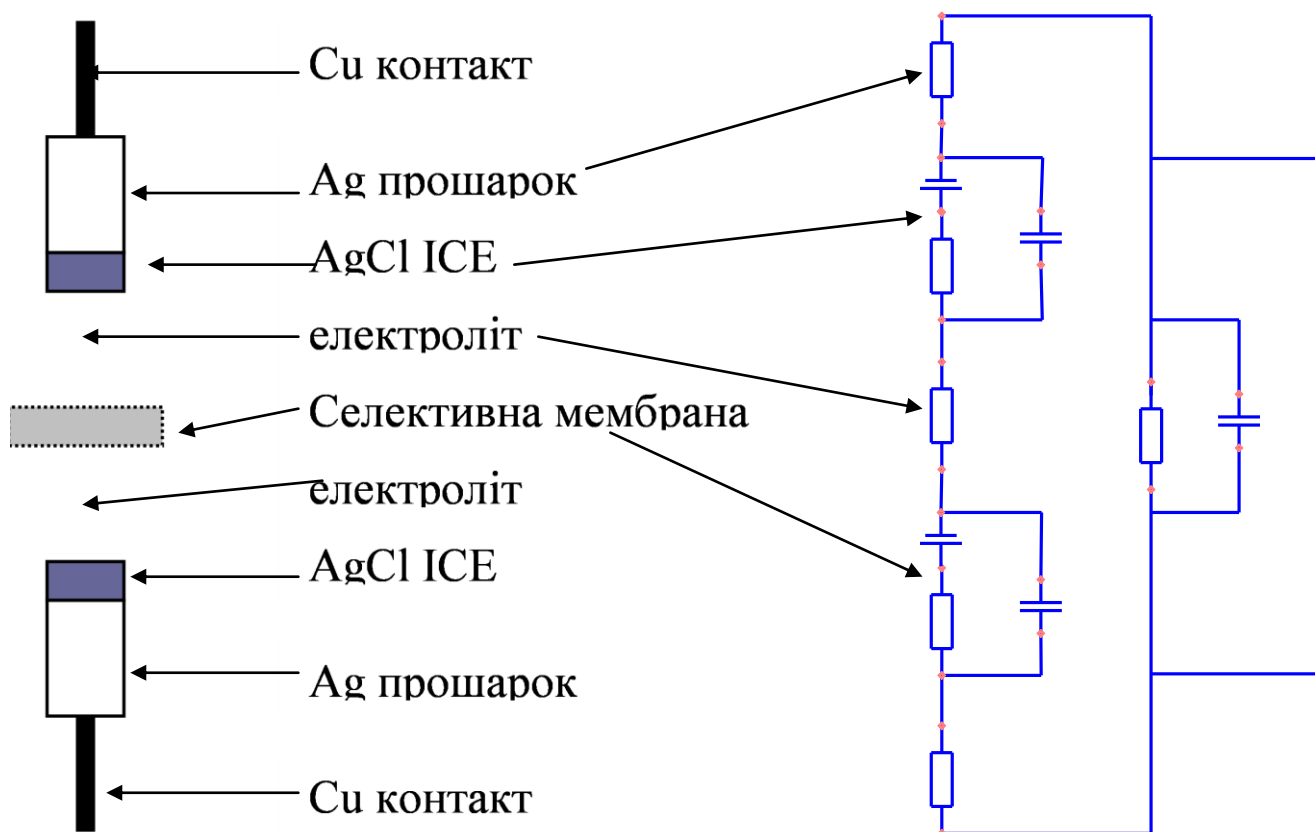


Рисунок 2.2 - Образно-знакова модель електричного кола вимірювання потенціалу проточного щілинного планарного детектора з селективною мембраною

Введення додаткових ємностей та потенціалу в схему електричного кола дозволяє вимірювати гальвані-потенціал між двома електродами за відсутності сили струму. Безпосереднє підключення виводів вимірювального електроду та електроду порівняння до вимірювального приладу необхідно проводити з підключенням високоомного вхідного підсилювача у якого вхідний опір був би в 1000 разів більший на опір самих електродів.

2.3 Методика проведення активного експерименту

Тверді мембранні іон-селективні електроди виготовляються з гомогенних і гетерогенних матеріалів [8,9]. В якості гомогенних матеріалів використовують монокристали, затверділі розплави солей, спресовані в таблетки порошкоподібні солі або керамічні матеріали, які отримують спіканням або пресуванням при високій температурі, окиснованадієві і окисновольфраміві бронзи, стехіометричні з'єднання з катіонним розупорядкуванням (типу галогенідів і халькогенідів Ag) [74], нестехіометричні з'єднання з високим власним розупорядкуванням (типу $-Al_2O_3$) [74], з'єднання з високою концентрацією аніонних вакансій, які реалізуються за рахунок домішкового розупорядкування (типу стабілізованого Zr_2) [74]. Гетерогенні матеріали - це порошкоподібні опади малорозчинних солей, які впроваджуються в інертну матрицю. Ще один вид твердих мембран, який розробляється на сучасному етапі - це іон-селективні польові транзистори, принцип дії яких описаний в роботі [106].

До основних способів виготовлення твердих іон-селективних електродів відносять:

- пресування під тиском - 2500 кг / cm^2 при температурі 1000-1100 °С протягом 20-30 годин, 1400-20000 атм. при температурі 150-200 °С, 250-300 кг / cm^3 , 120 кгс / cm^2 при температурі 120 ± 5 °С протягом 90 хвилин, 120-130 кг / cm^2 в умовах вакууму 10^{-2} - 10^{-3} мм.рт.ст. при температурі 800-1000 °С протягом 1,5-2 годин, 50,5 кг / mm^2 , 10 атм. / cm^2 при температурі 500 °С, 7,5 т / cm^2 при 150 °С протягом декількох годин, 9000 кг / cm^2 протягом 3 хвилин при відпалі 25- 180 °С, 20 т / cm^2 при кімнатній температурі протягом 24 годин, 3000-5000 кгс / cm^2 при 90-210 °С протягом 5-15 хвилин [76,79,80];

- анодна поляризація - 0,75 А / dm^2 , 400 Кл / dm^2 , 0,2 А / dm^2 протягом 30 хвилин і 0,3 А / dm^2 протягом 10 хвилин, 0,21-0,25 В імпульсна синусоїдальна напруга протягом 10-15 секунд [81-83];

- катодна поляризація - 0,5-0,6 А / dm^2 , 300-360 Кл / dm^2 , -0,25 - -0,21 В імпульсна синусоїдальна напруга на протязі 50-60 секунд [84-85];

- вакуумне напилення - швидкість напилення 0,5 нм / с при температурі 200-350 °С , 4000 А / хв при температурі 1700 ° С на впродовж 2 годин і при температурі 2000 °С протягом 5 хвилин [86-87],

- змішування з матеріалом - полістирол, епоксидний і силіконовий компаунд, парафін, політетрафторетілен, графіт і полістирол, фторопластова емульсія, каучук, полівінілхлорид, прищеплений сополімер на полімерній основі з акрилонітрилом, клей БФ [99].

Формування електродноактивного елемента іон-селективного електрода проведемо на прикладі хлорсрібного електрода згідно знакової моделі методу (рис.2.4).

При розрахунку товщини нанесення шару AgCl на срібну основу використовуємо закон Фарадея:

$$m = k \cdot q = k \cdot I \cdot t ,$$

де m - маса речовини, що виділяється на електроді, кг;

k - коефіцієнт пов'язаний з атомарний масою речовини A , $k = \frac{1}{F} \frac{A}{n}$;

q - електричний заряд, Кл;

I - сила постійного струму, що протікає через розчин, А;

t - час проходження реакції, с;

F - число Фарадея, $9,648 \cdot 10^4$ Кл / моль;

n - валентність іона.

Маса електродноактивної речовини, що наноситься на електродний матеріал пов'язана з геометрією самого електрода:

$$m = S \cdot h \cdot \rho ,$$

де S - площа поперечного перерізу поверхні електрода, м²;

h - висота (товщина) нанесеного шару електродноактивного матеріалу, м;

ρ - щільність матеріалу, $\text{кг} / \text{м}^3$.

Товщина електродноактивного матеріалу впливає на загальний опір іон-селективного електрода. Чим більша товщина, тим більший опір іон-селективного електрода, а це впливає на характеристики самого іон-селективного електрода, такі як: час відгуку збільшується, необхідність збільшення вхідного опору вимірювального пристрою (а він досягає декількох ГОм).

Застосовуючи формули 2.1, 2.2 зробимо розрахунок товщини нанесення електродноактивного матеріалу AgCl на іон-селективного електрода круглого перетину за формулою:

$$h = \frac{4A \cdot I \cdot t}{\pi \cdot d^2 \cdot \rho \cdot F \cdot n}.$$

Для порівняння електричних характеристик іон-селективного електрода проводимо розрахунки і нанесення електродноактивного матеріалу на два типи електродів:

- заново розроблений автором гетерогенний електрод 2-го роду $d = 3,3$ мм, $U = 4$ В, $I = 1,5525 \cdot 10^{-3}$ А·с;
- срібний дріт зі стандартного електрода заводського виготовлення $d = 1,8$ мм; $U = 1$ В; $I = 7,56 \cdot 10^{-2}$ А·с.

Товщина іон-селективного електрода по першому типу $h_1 = 0,05 \cdot 10^{-6}$ м, а по другому - $h_2 = 6,43 \cdot 10^{-6}$ м. Щільність струму $i_{01} = 1,8 \cdot 10^{-2}$ А / мм^2 , а $i_{02} = 2,4$ А / мм^2 .

При оптимізації товщини нанесення електродноактивного матеріалу автор рекомендує використовувати час нанесення по формулі:

$$t = \frac{S \cdot \rho \cdot F \cdot h}{A \cdot I}.$$

Наприклад, для отримання електродноактивного матеріалу іон-селективного електрода по першому типу з товщиною 1 мкм і $I = 10^{-5}$ А час, необхідний для

нанесення є 3200 с. З приростом сили струму до $I = 10^{-3}$ А час нанесення зменшується до 32 с.

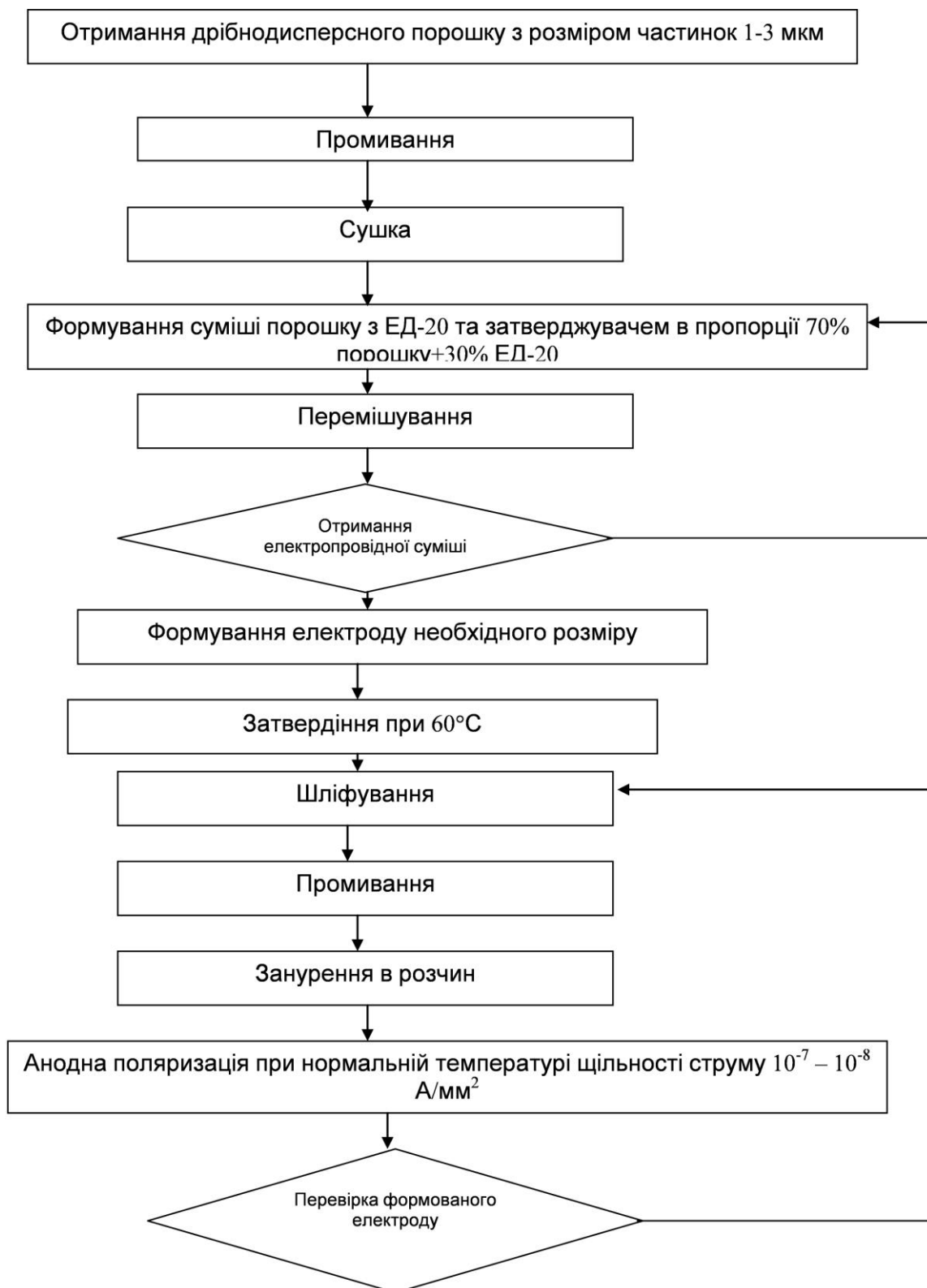


Рисунок 2.3 – Знакова модель методу виготовлення іон-селективного електроду

В порошок срібла з розміром частинок 1-3 мкм, ретельно промитий і висушений, додавали епоксидну смолу типу ЕД-20 з затверджувачем у співвідношенні 70 % срібла і 30 % ЕД-20 по масі, ретельно перемішували до отримання електропровідної суміші. Формували отриману суміш в електрод необхідного розміру і виробляли затвердіння суміші при 60 °С. Після затвердження поверхню електрода шліфували і промивали дистильованою водою. Електрод занурювали в 0,1 М розчин КСl і анодно поляризували при щільності струму $1,16 \cdot 10^{-7}$ А/мм² при нормальній температурі. В процесі поляризації об'єм електродноактивної речовини електрода збільшується в порівнянні з об'ємом металу і відбувається утворення щільного шару електродноактивної речовини в порах матриці, що володіє властивостями непроникної для електроліту мембрани.

Щільність струму вибирали таким, щоб утворилася щільна мембрана, а наявність мембрани говорить лінійна залежність $U(t)$ при постійній силі струму.

Отриманий електрод володіє наступними характеристиками - товщина мембрани δ_M близько 10 мкм, опір мембрани R 1,3 МОм.

Виготовляли електроди з даного способу [31] із застосуванням порошку срібла і використанням 0,1 М розчину KI, KBr, Na₂S, а також порошку свинцю і 0,1 М розчину K₂CrO₄. Результати наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Результати отримані при розв'язанні образно-знакової моделі

вихідний метал	використовуваний розчин	Отриманий склад мембрани	R, МОм	δ_M , мкм
Ag	KCl, 0,1 М	AgCl	1,3	10
	KI, 0,1 М	AgI	1	10
	KBr, 0,1 М	AgBr	0,5	10
	Na ₂ S, 0,1 М	Ag ₂ S	1,4	10
Pb	K ₂ CrO ₄ , 0,1 М	PbCrO ₄	0,2	10

В якості порошку використовували мідь, алюміній, золото, платину, олово та інші метали, які утворюють при високих концентраціях розчинів і анодної

поляризації важкорозчинні сполуки, які є електродноактивною частиною мембранного іон-селективного електрода.

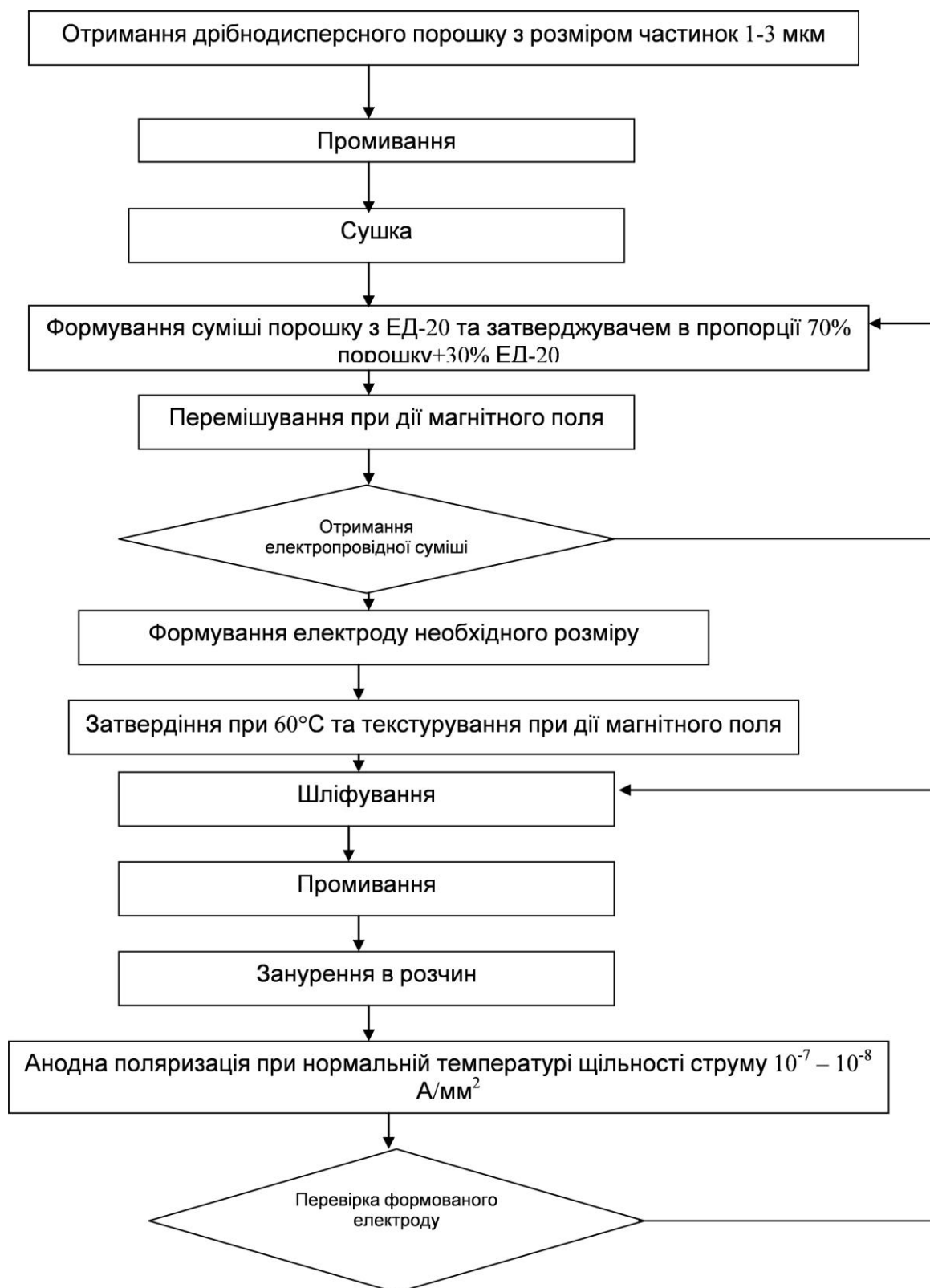


Рисунок 2.4 – Знакова модель методу виготовлення іон-селективного електроду

В порошок нікелю, ретельно промитий і висушений, додавали епоксидну смолу типу ЕД-20 з затверджувачем у співвідношенні 70 % нікелю і 30 % ЕД-20, ретельно перемішували до отримання електропровідної суміші (рис.2.5). Формували отриману суміш в електрод необхідного розміру і виробляли затвердіння при 60 °С при дії магнітного поля. Після затвердіння поверхню електрода шліфували і промивали дистильованою водою. Електрод занурювали в 0,1 М розчин Na_2S і анодно поляризували при щільності струму $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ А} / \text{мм}^2$ при нормальній температурі. В процесі поляризації об'єм електродноактивної речовини електрода збільшується в порівнянні з об'ємом металу і відбувається утворення щільного шару електродноактивної речовини в порах матриці, що володіє властивостями непроникної для електроліту мембрани. Отриманий електрод володіє наступними характеристиками - товщина мембрани близько 10 мкм, опір мембрани 1,6 МОм, склад мембрани - NiS.

Виготовляли електроди з даного способу [32] із застосуванням порошку заліза, кобальту та використанням розчинів високої концентрації для отримання різних важкорозчинних сполук, які є електродноактивною частиною мембранного іон-селективного електрода.

В якості твердого сполучного діелектрика використовували полістирол, силіконовий компаунд, парафін, політетрафторетілен, графіт і полістирол, фторопластову емульсію, каучук, полівінілхлорид, щеплений сополімер на полімерній основі з акрилонітрилом, клей БФ.

На рис. представлені залежності часу нанесення електродноактивного матеріалу з AgBr , AgCl , AgI , Ag_2S при постійній силі струму 10 мкА, а також представлена оптимізація вибору сили струму для нанесення мембрани з AgCl , Ag_2S і PbCr_2O_7 . При малій щільності струму утворення щільного шару електродноактивної речовини в порах матриці, що володіє властивостями непроникною для електроліту мембрани відбувається повільно без відшарувань, при збільшенні щільності струму утворення щільного шару відбувається швидко і виникає можливість відшарування електродноактивної речовини. Скачки на

лінійних ділянках виникають за рахунок різких зменшень місцевих опорів пів матриці.

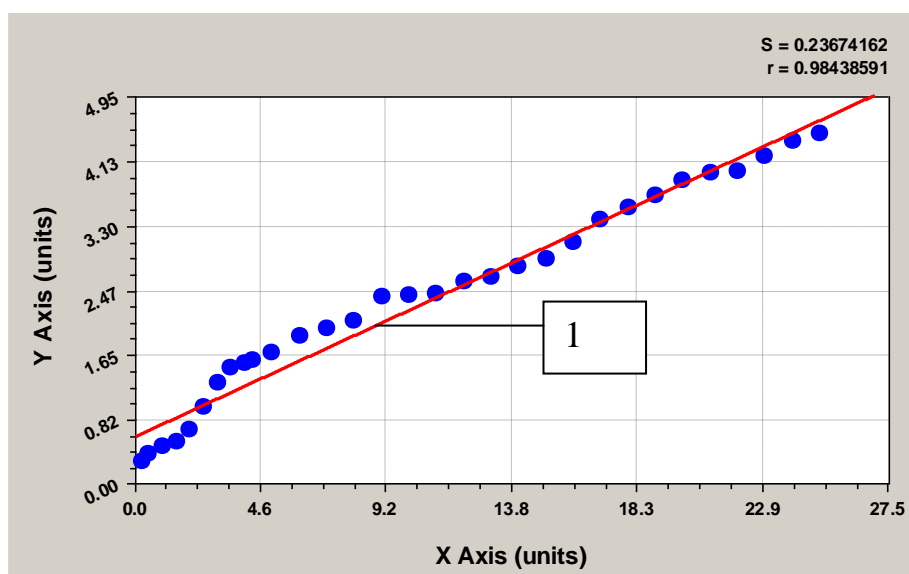


Рисунок 2.5 – Знакова модель залежності часу нанесення електроактивного матеріалу з AgBr при постійній силі струму 10 мкА (лінійна модель: $y=a+bx$ з коефіцієнтами даних: $a=0.60657078$ та $b=0.16199003$, стандартна помилка $S=0.2367416$ та коефіцієнт кореляції: $r=0.9843859$)

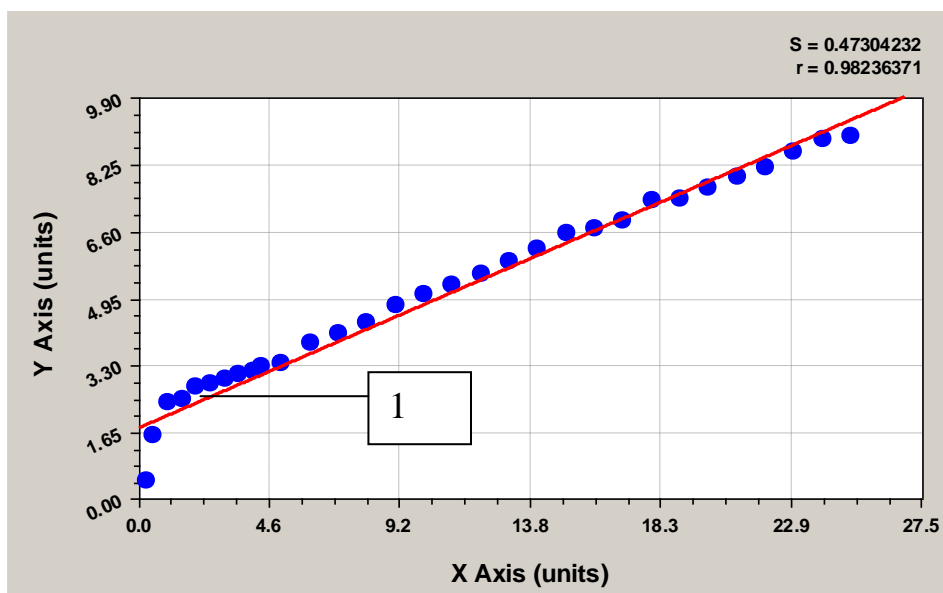


Рисунок 2.6 – Знакова модель залежності часу нанесення електроактивного матеріалу з AgI при постійній силі струму 10 мкА (лінійна модель: $y=a+bx$ з коефіцієнтами даних: $a=1.7751784$ та $b=0.30408618$, стандартна помилка $S=0.4730423$ та коефіцієнт кореляції: $r=0.9823637$)

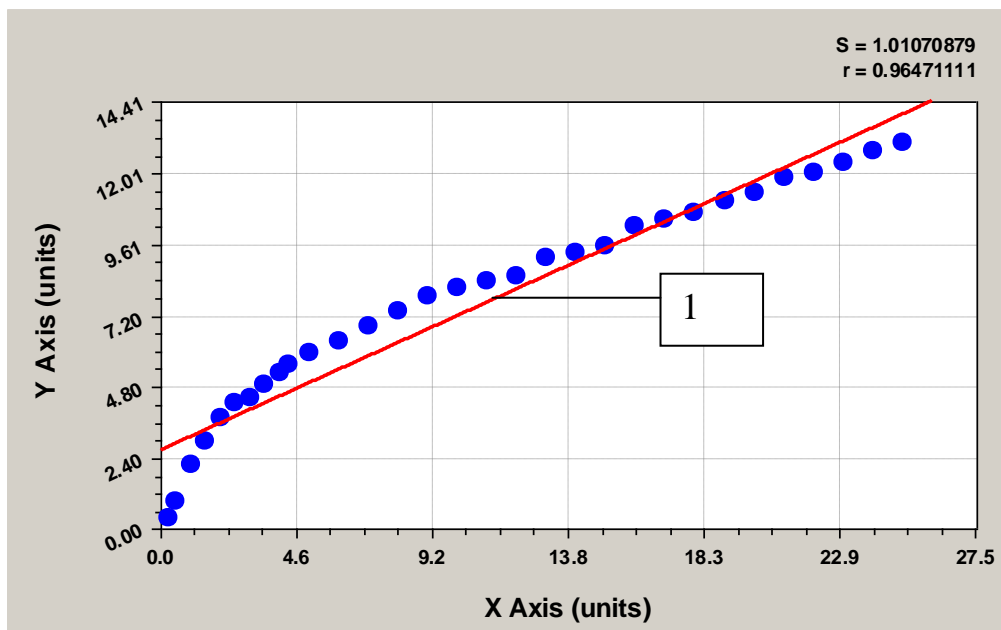


Рисунок 2.7 – Знакова модель залежності часу нанесення електродноактивного матеріалу з AgCl при постійній силі струму 10 мкА (лінійна модель: $y=a+bx$ з коефіцієнтами даних: $a = 2.6988417$ та $b = 0.45307974$, стандартна помилка $S=1.0107088$ та коефіцієнт кореляції: $r=0.9647111$)

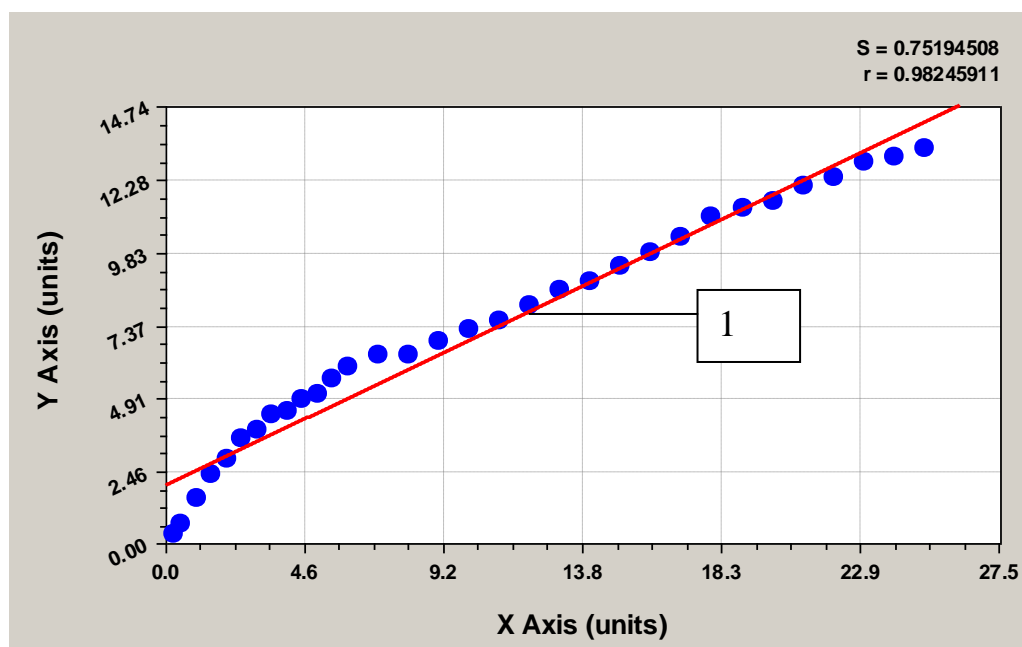
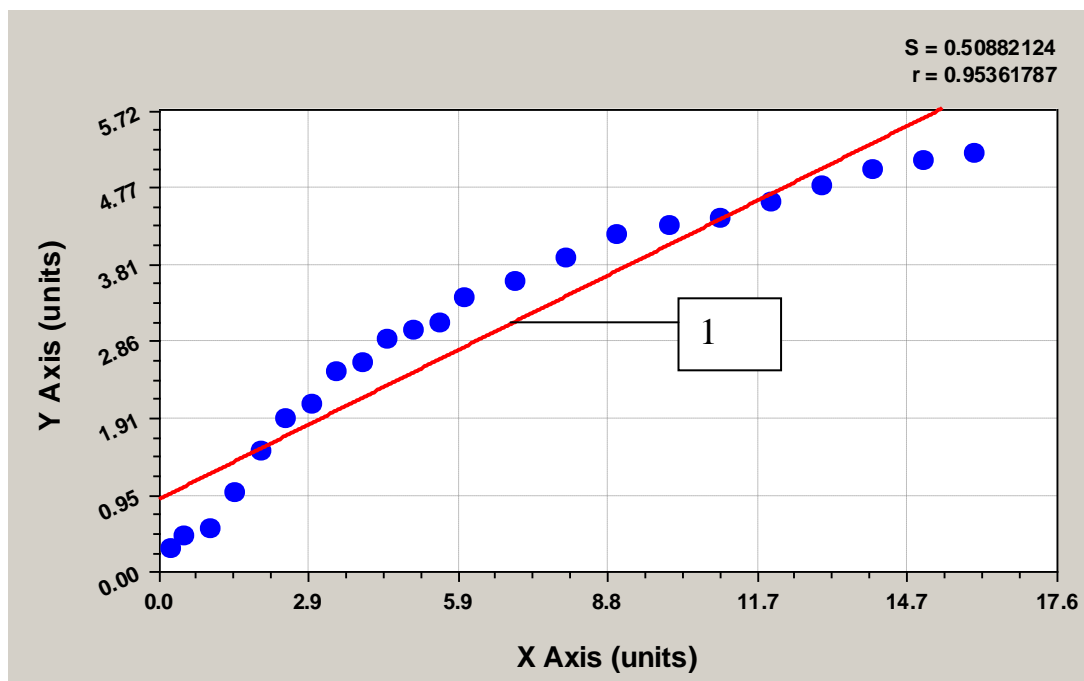
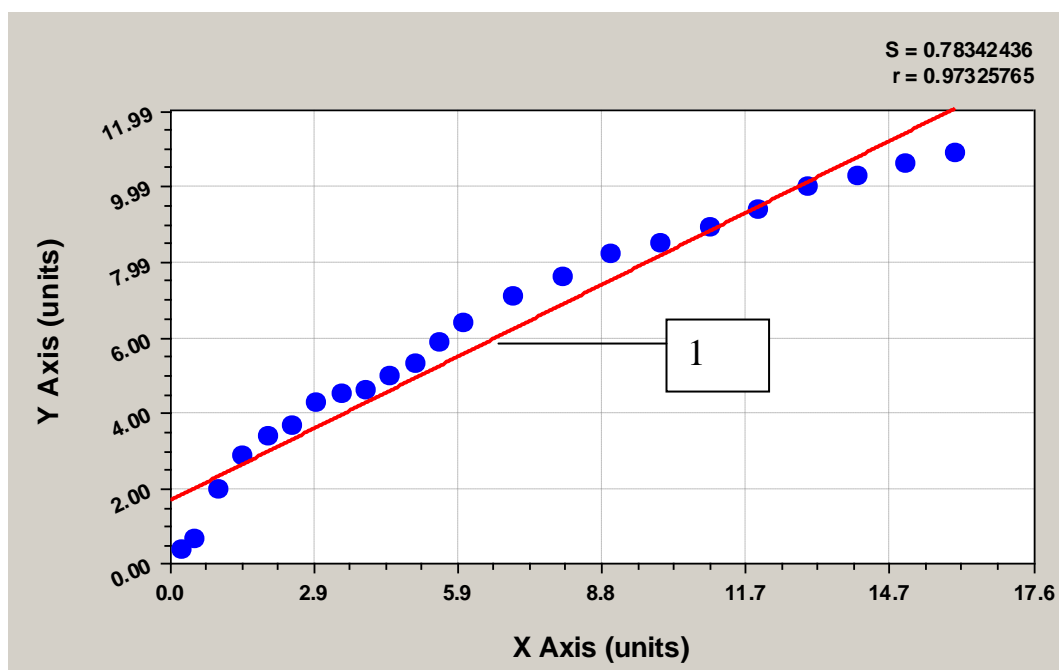


Рисунок 2.8 – Знакова модель залежності часу нанесення електродноактивного матеріалу з Ag₂S при постійній силі струму 10 мкА (лінійна модель: $y=a+bx$ з коефіцієнтами даних: $a=1.9909987$ та $b=0.49001324$, стандартна помилка $S=0.7519451$ та коефіцієнт кореляції: $r=0.9824591$)

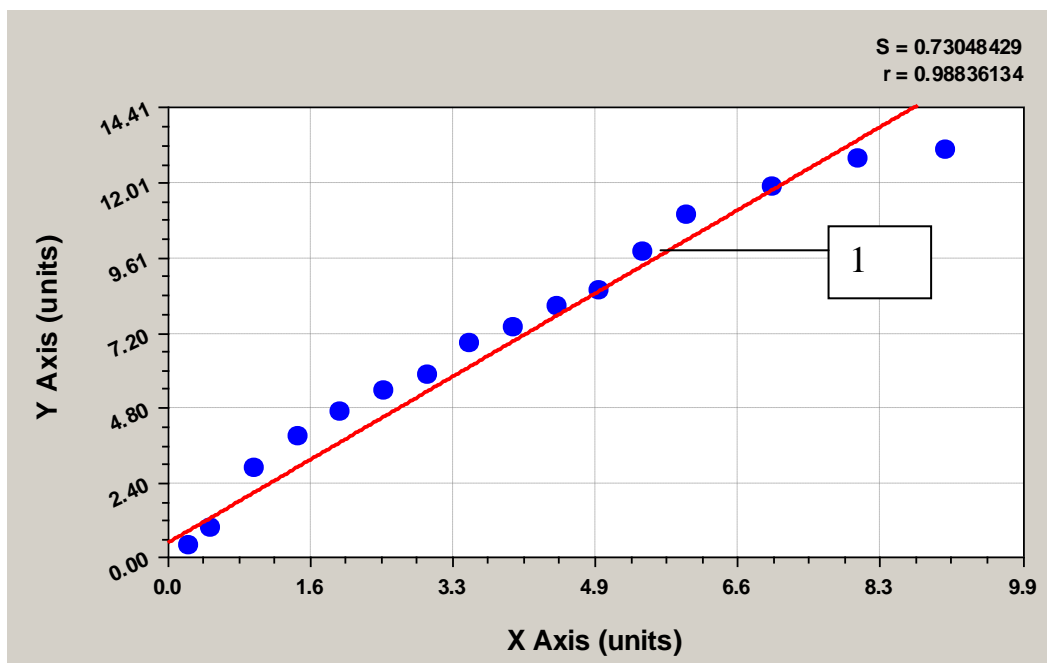


Лінійна модель: $y=a+bx$ для 6 мкА з коефіцієнтами даних: $a=0.90896838$ та $b=0.31497412$, стандартна помилка $S=0.5088212$ та коефіцієнт кореляції: $r=0.9536179$

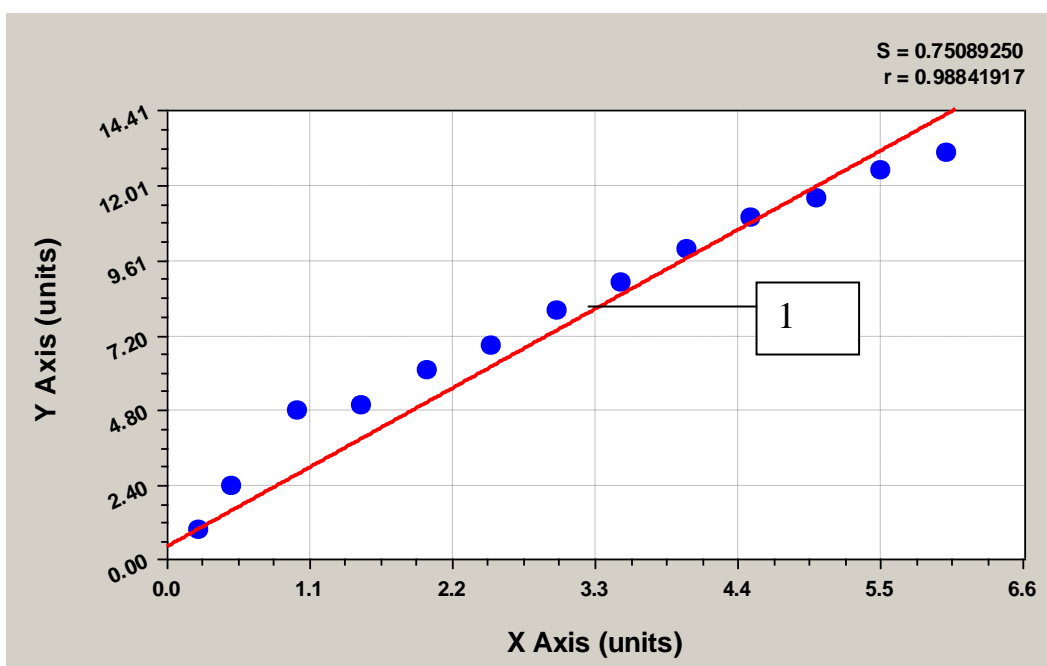


Лінійна модель: $y=a+bx$ для 10 мкА з коефіцієнтами даних: $a=1.6898547$ та $b=0.64858015$, стандартна помилка $S=0.7834244$ та коефіцієнт кореляції: $r=0.9732577$

Рисунок 2.9 - Знакові моделі вибору сили струму для нанесення мембрани з AgCl

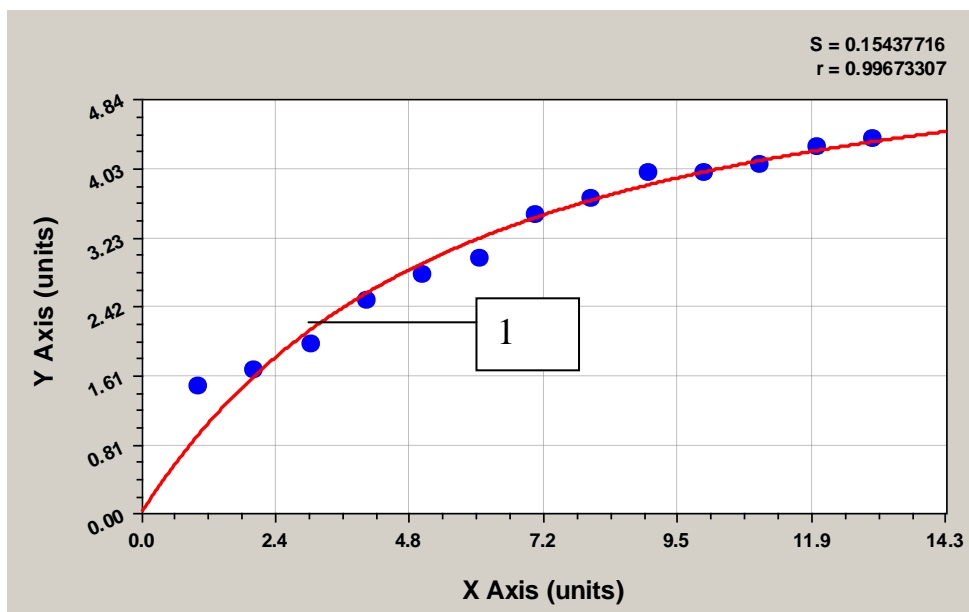


Лінійна модель: $y=a+bx$ для 20 мкА з коефіцієнтами даних: $a=0.48414094$ та $b=1.6155038$, стандартна помилка $S=0.7304843$ та коефіцієнт кореляції: $r=0.9883613$

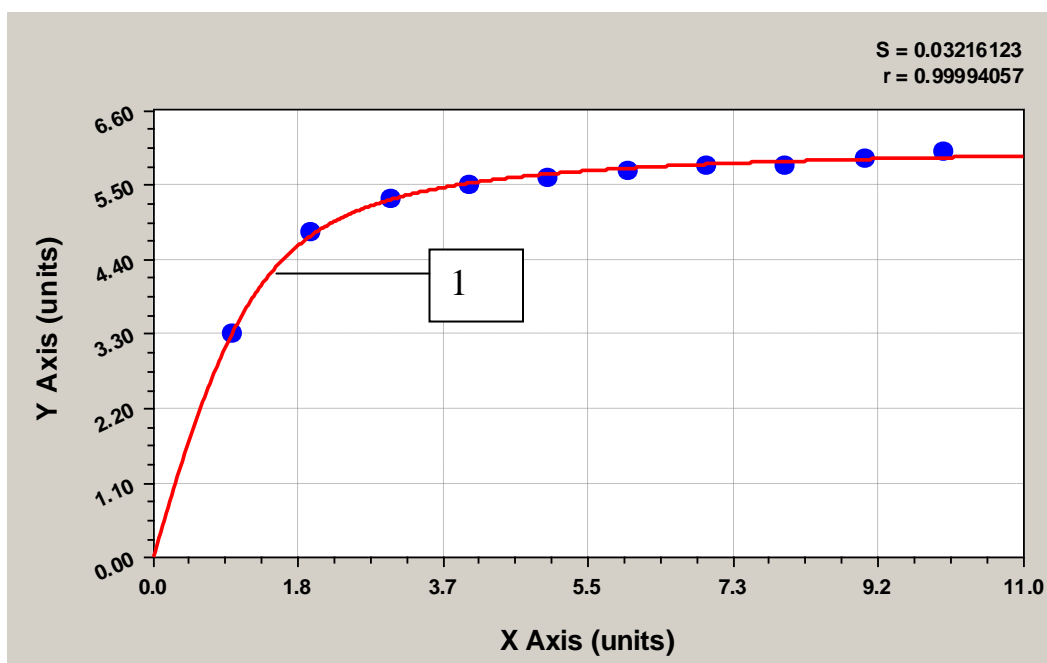


Лінійна модель: $y=a+bx$ для 30 мкА з коефіцієнтами даних: $a=0.43816545$ та $b=2.3129689$, стандартна помилка $S=0.7508925$ та коефіцієнт кореляції: $r=0.9884192$

Рисунок 2.10 - Знакові моделі вибору сили струму для нанесення мембрани з AgCl

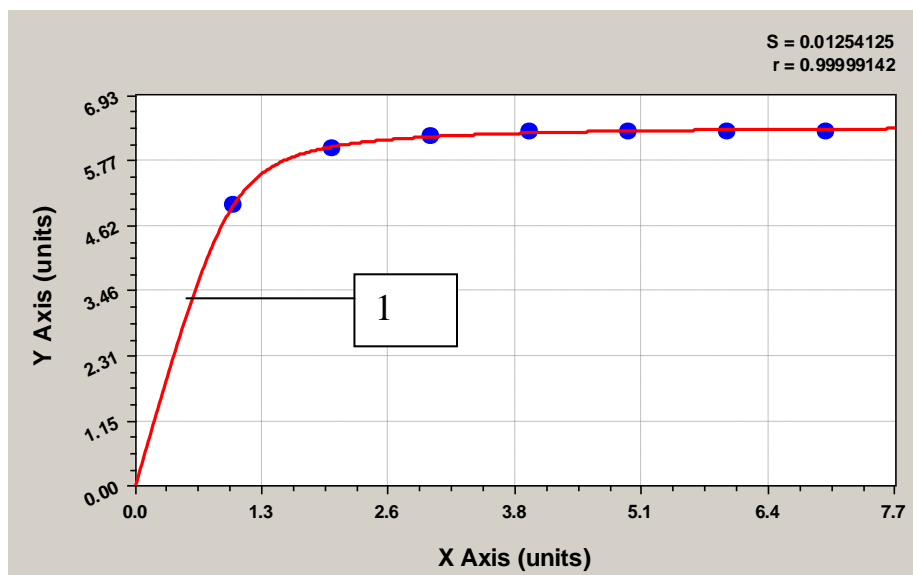


Гіперболічна модель: $y=a+b \cdot x-\sqrt{(c+b \cdot x)^2+d^2}$ при 10 мкА з коефіцієнтами даних: $a=17.1757$, $b=2.9253185$, $c=11.116766$, $d=13.055542$, стандартна помилка $S=0.1543772$ та коефіцієнт кореляції: $r=0.9967331$

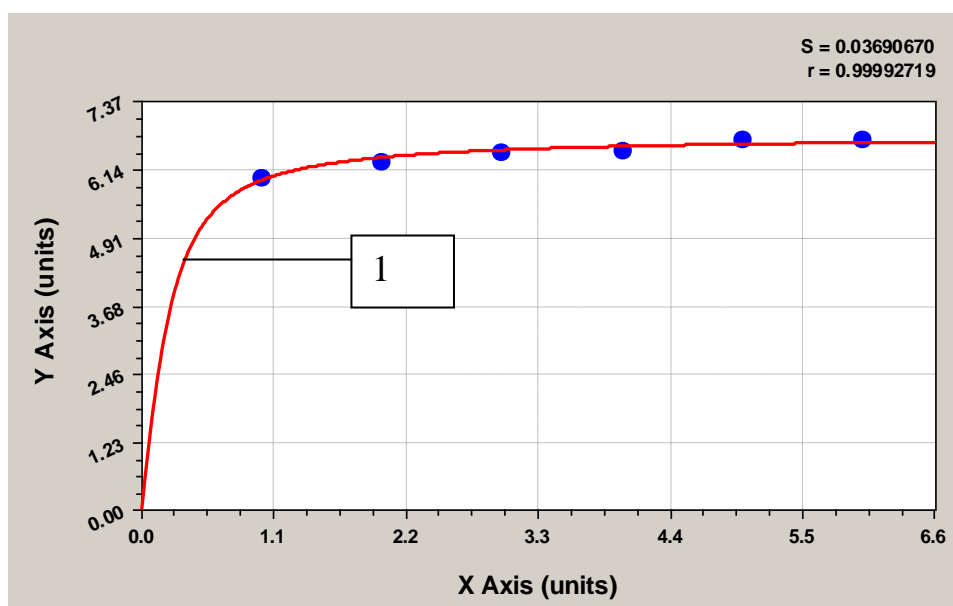


Гіперболічна модель $y=a+b \cdot x-\sqrt{(c+b \cdot x)^2+d^2}$ для 20 мкА з коефіцієнтами даних: $a=3.8881194$, $b=2.6494187$, $c=-2.2223434$, $d=3.1906403$, стандартна помилка $S=0.0321612$ та коефіцієнт кореляції: $r=0.9999406$

Рисунок 2.11 - Знакові моделі вибору сили струму для нанесення мембрани з Ag_2S

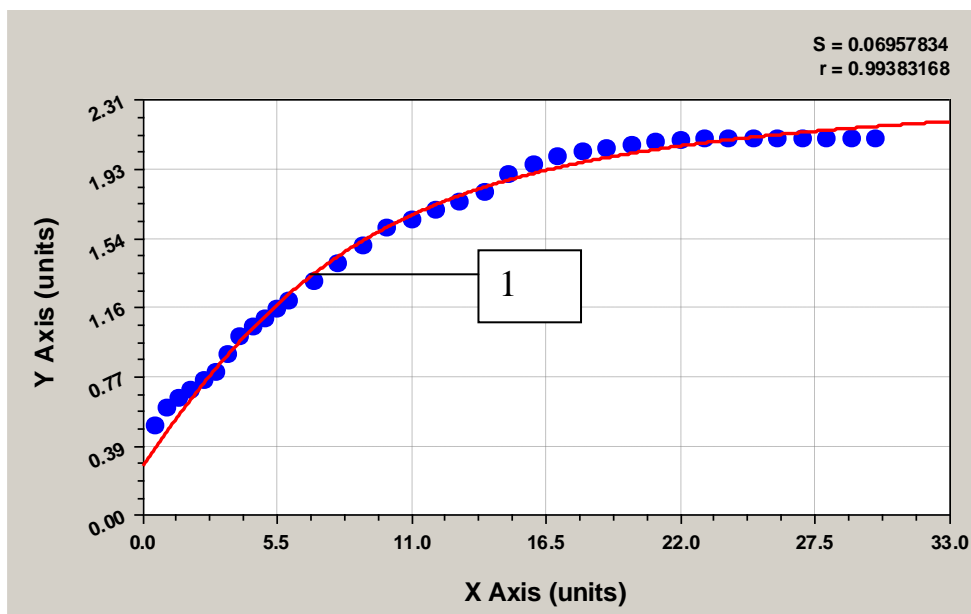


Гіперболічна модель $y = a + b \cdot x - \sqrt{(c + b \cdot x)^2 + d^2}$ для 30 мкА з коефіцієнтами даних: $a = 3.433001$, $b = 3.3281577$, $c = -2.967938$, $d = 1.7253417$, стандартна помилка $S = 0.0125412$ та коефіцієнт кореляції: $r = 0.9999914$

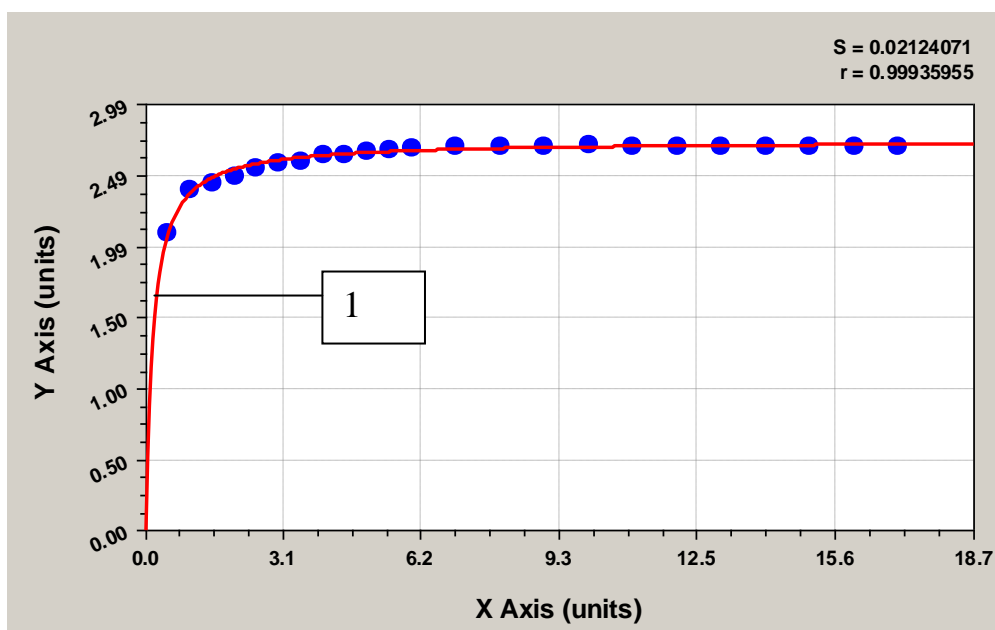


Гіперболічна модель $y = a + b \cdot x - \sqrt{(c + b \cdot x)^2 + d^2}$ для 40 мкА з коефіцієнтами даних: $a = 5.2419053$, $b = 16.796097$, $c = -1.5196459$, $d = 5.0168821$, стандартна помилка $S = 0.0369067$ та коефіцієнт кореляції: $r = 0.9999272$

Рисунок 2.12 - Знакові моделі вибору сили струму для нанесення мембрани з Ag_2S

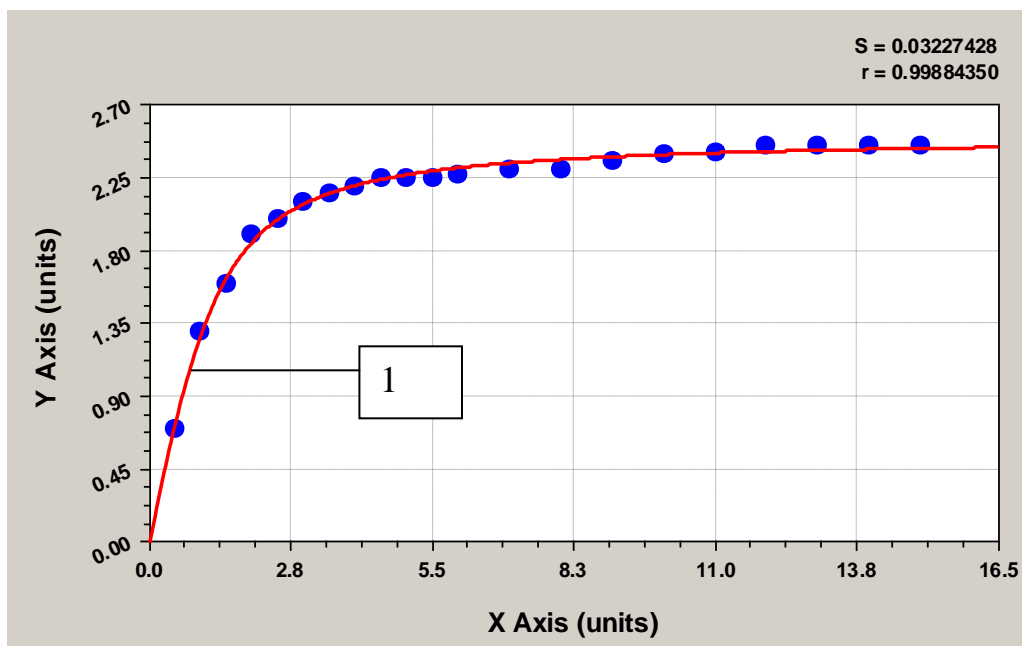


Гіперболічна модель: $y=a+b \cdot x-\sqrt{(c+b \cdot x)^2+d^2}$ при 10 мкА з коефіцієнтами даних: $a=1.8718136$, $b=0.14739483$, $c=-0.57044396$, $d=1.4872989$, стандартна помилка $S=0.0695783$ та коефіцієнт кореляції: $r=0.9938317$

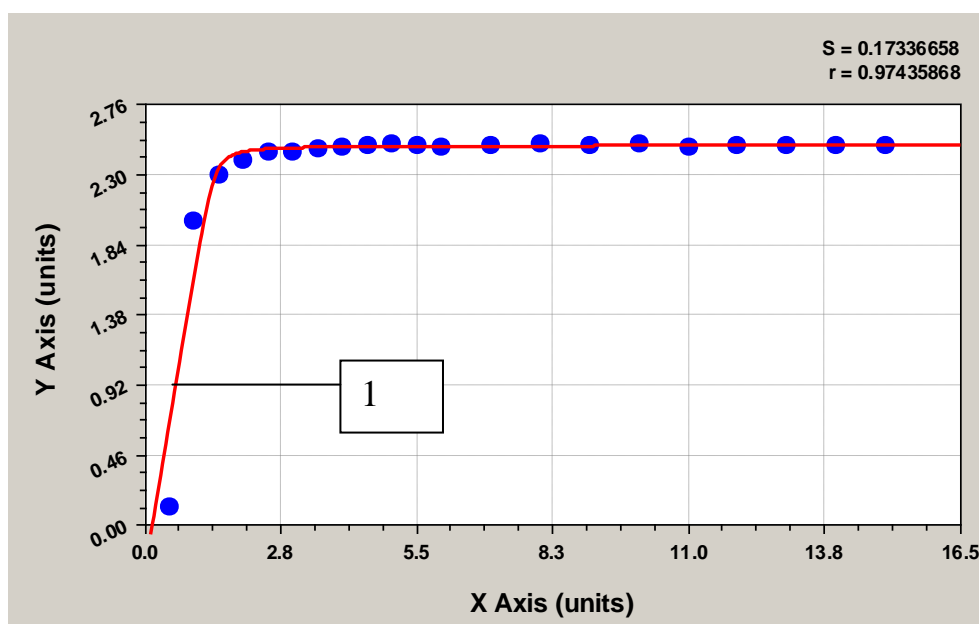


Гіперболічна модель $y=a+b \cdot x-\sqrt{(c+b \cdot x)^2+d^2}$ для 40 мкА з коефіцієнтами даних: $a=14.323431$, $b=84.626022$, $c=11.584474$, $d=8.4229315$, стандартна помилка $S=0.0212407$ та коефіцієнт кореляції: $r=0.9993595$

Рисунок 2.13 - Знакові модель вибору сили струму для нанесення мембрани з PbCr_2O_7



Гіперболічна модель $y=a+b \cdot x-\sqrt{(c+b \cdot x)^2+d^2}$ для 20 мкА з коефіцієнтами даних: $a=1.7110518$, $b=1.1370332$, $c=-0.78798695$, $d=1.5322472$, стандартна помилка $S=0.0322743$ та коефіцієнт кореляції: $r=0.9988435$



Гіперболічна модель $y=a+b \cdot x-\sqrt{(c+b \cdot x)^2+d^2}$ для 30 мкА з коефіцієнтами даних: $a=1.1169049$, $b=0.99325367$, $c=-1.3778451$, $d=0.22727619$, стандартна помилка $S=0.1733666$ та коефіцієнт кореляції: $r=0.9743587$

Рисунок 2.14 - Знакові модель вибору сили струму для нанесення мембрани з PbCr_2O_7

Після кожного нанесення електродноактивної речовини електрод відшліфовували, промивали дистильованою водою і по-новому наносили шар.

Порівняльні характеристики електродів

Параметр електрода	Аналог	Прототип	За розробленою моделлю
Температура нагріву матеріалу електрода	100-350°C, спікання при 500°C	600-700°C, охолодження при 450°C	затвердіння при 60°C
Щільність струму	10 мА/см ²	-	1·10 ⁻⁷ -1·10 ⁻⁸ А/мм ²
Товщина прошарку	1,5 мм	0,15-0,3 мм	10 мкм
Опір електрода	-	-	1,6 МОм
Час виготовлення	3,5 години	4 хвилини	20 хвилин

2.4 Побудова системи автоматичного контролю на основі проточно-інжекційного іонометричного методу

Розвиток проточно-інжекційного методу аналізу базується на успіхах у розвитку аналітичного приладобудуванні, комп'ютерних компонентів і систем. На рис. 2.15 приведена узагальнена образно-знакова модель САК на основі проточно-інжекційного іонометричного методу [3].

В роботі [88] представлена блок-схема вимірювального модуля елементарної проточно-інжекційної САК, яка складається з наступних вузлів:

- Насосної системи, що забезпечує введення розчинів в САК і створення регулярного потоку рідкого носія і розчинів реагентів з фіксованою швидкістю;
- Пристроїв відбору проби і введення її в рухливий потік носія;
- Аналітичного модуля, основу якого складає потікорозподільний пристрій - сукупність індивідуальних мікротрубопроводов, які з'єднані між собою і вузлами введення проби (дозатором), детектором, резервуарами розчинів реагентів, а також змішувачами і реакторами проточного типу;

- Детектора з проточним осередком;
- Блоку управління, обробки даних і видачі результатів.

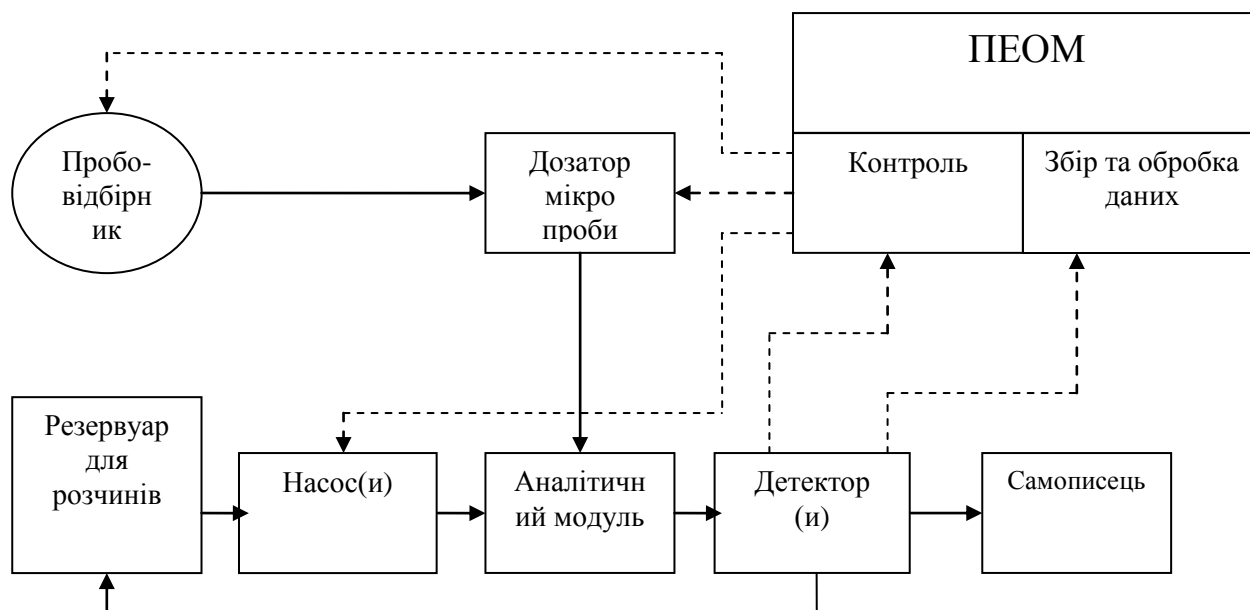


Рисунок 2.15 – Узагальнена образно-знакова модель проточно-інжекційної КСАК

На сучасному етапі розробки проточно-інжекційних іонометричних САК [89] можна виділити три їх основні групи:

1. Вузькоспеціалізовані САК, призначені для вимірювання обмеженого числа компонентів в конкретних об'єктах.
2. Універсальні лабораторні САК широкого профілю, призначені головним чином, для проведення лабораторних аналізів і досліджень.
3. САК призначені для аналітичного контролю в технологічних лініях при управлінні виробничими процесами.

Розроблена образно-знакова модель компютеризованої системи автоматичного контролю технологічної води проточно-інжекційного іонометричного виду (рис. 2.16).

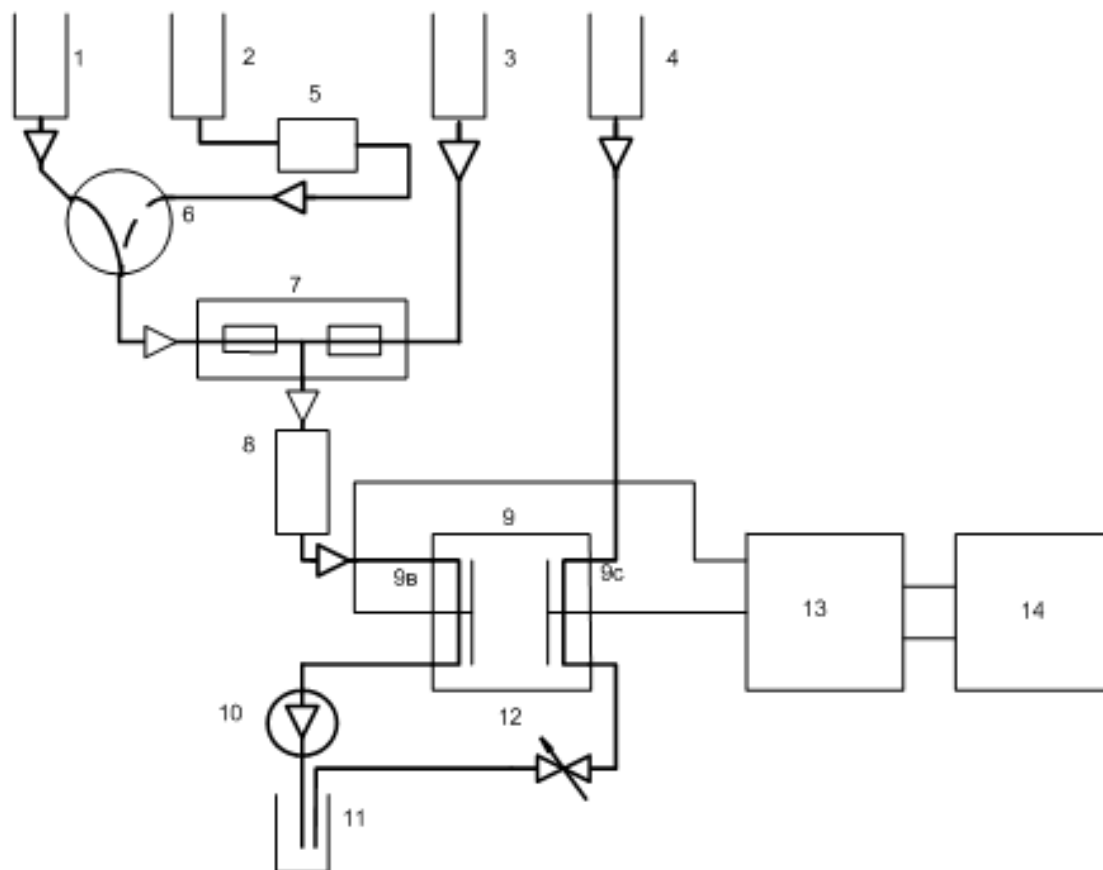


Рисунок 2.16 – Образно-знакова модель комп'ютеризованої системи інжекційного іонометричного методу аналізу

В образно-знаковій моделі інжекційного аналізу можуть перед вимірами в проточному щілинному детекторі додатково здійснювати фільтрування проби в потоці між ємністю з пробєю 2 та пристроєм пробопідготовки 5.

В якості ємності зі стандартним розчином визначаемого елементу 4 може використовуватися ємність зі стандартним розчином із гранично-допустимою концентрацією (ГДК) або її кратною величиною визначаемого елементу.

В якості двоходового крана 6 може використовуватися електромагнітний клапан.

В якості вузла співвідношення розчинів 7 може використовуватися щілинний поточний пристрій з різним відношення розчинів проби та фонового електроліту, який може коригуватися довжиною, висотою та шириною, або формою площини поперечного перерізу щільового каналу.

В якості детектора 9 можуть використовуватися електрохімічні проточні щільні перетворювачі та їх поєднання.

В якості насоса 10 може використовуватися перистальтичний або електромагнітний насос, або може бути виконаний у вигляді шприцевого насоса.

В якості клапана 12 для зменшення витрат стандартного розчину може використовуватися електромагнітний клапан.

В якості допоміжного вимірювального пристрою 13 можуть використовуватися ЕОМ, самописець. ЕОМ (мікроконтролер, мікропроцесор) може використовуватися в якості управляючого пристрою для роботи пристрою пробопідготовки 5, двоходового крана 6, насосу 10 та проводити зняття інформації, обробку даних та оптимізацію проведення експерименту з проточного щільового детектора 9 та виводити інформацію на екран або на самописець з роздрукуванням та документуванням вимірів.

Образно-знакова модель здійснюється наступним чином. Через пристрій пробопідготовки 5, двоходовий кран 6, вузол співвідношення розчинів 7 в реакційний змішувач 8 за допомогою насоса 10 подають послідовно пробу. Для цього двоходовий кран послідовно робить з'єднання гідравлічної лінії, утвореної каналом багатходового крану 6 і детектором 9, зі своїми входами, по одному з яких подається проба. Для забезпечення перемішування проби і фонового електроліту, а також для забезпечення протікання реакції один з каналів вузла співвідношення розчинів сполучений з ємністю з фоновим електролітом 3, який є інертним по відношенню до проби. Для промивання дистильованою водою двоходовий кран 6 переводять в стан, коли гідравлічна лінія, утворена каналом багатходового крану 6 і детектором 9, сполучена з цим каналом, дистильована вода з фоновим електролітом прокачується через реакційний змішувач 8. Після закінчення реакцій в реакційному змішувачі 8 продукти реакції з місткості 1 та 3 через детектор 9 поступають на злив 11. Для цього один з каналів багатходового крану 6 використовується як промивний і сполучений з ємністю для зливу 11. Детектор 9 робить виміри (реєструє аналітичний сигнал), на підставі даних яких робиться обчислення результату, наприклад за допомогою обробки інформації, виконаного у

вигляді ЕОМ. У разі потреби тривалих вимірів (наприклад, при дослідженні кінетики реакцій) можлива зупинка насоса 10 на час проведення вимірів.

У разі потреби пробопідготовки перед вимірами в детекторі 9 між ємністю з пробєю 2 та двоходовим краном розміщують пристрій пробопідготовки 5.

Розроблено пристрій ультразвукової пробопідготовки у вигляді порожнистого циліндра, всередині якого розміщений капіляр діаметром 0,8-1,2 мм, по якому проба надходить у вимірювальний блок КСАК (рис.2.17). Оптимальні параметри ультразвукової дії на потік технологічної води, що рухається, склав 20-22 кГц з інтенсивністю до 2 Вт/см². При невеликих швидкостях потоку до 10 мкл/с похибка виміру зменшилася на 0,2 % за рахунок зменшення ультразвуком впливових величин.

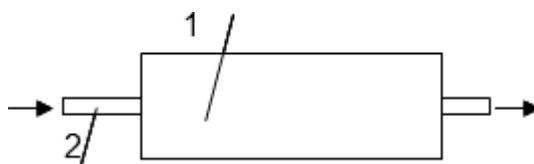


Рисунок 2.17 – Образно-знакова модель пристрою ультразвукової пробопідготовки: 1 – проточний реактор з випромінювачем протяжного типу, 2 – циліндрична гідравлічна лінія проточної КСАК

Застосування ультразвукової пробопідготовки безпосередньо в потоці дозволило розширити застосування проточно-інжекційного аналізу і скоротити час на контроль якості технологічної води.

Розроблена САК працює в наступних режимах:

- Проточний. Прямі методи іонометрії з вимірюванням потенціалу в потоці. Використовується для автоматичних контролюючих, слідкуючих і сигналізуючих ІВС контролю якості технологічної води.
- Проточний з зупинкою потоку. Прямі методи іонометрії з вимірюванням потенціалу при зупинці потоку. Використовується для побудови градуовального графіка, калібрування і перекалібрування іон-селективного електрода.

- Метод стандартних добавок. Стандартна добавка певного об'єму вводиться в потік носія. Використується коли точно відомий об'єм висококонцентрованої проби

- Метод стандартних багаторазових добавок. Приріст і зменшення концентрації потенціал-визначного іона при добавці стандартного розчину даного іона. Використовується для більш точної побудови градувального графіка на ділянці нелінійної залежності.

- Інжекційно-імпульсний. Проба вводиться в потік імпульсами.

- Часо-імпульсний. Проба вводиться в потік в часі через 1 сек. Зі збільшенням часу введення проби збільшується її концентраційний пік. Розроблені дві модифікації методу: до насичення піку і насичений повний пік.

- Різницевий або порівняльний. Використовуємо замість стандартного розчину концентрацію потенціал-визначного іона, рівну гранично-допустимій концентрації або її кратну величину.

Розроблена образно-знакова модель САК (рис.2.18) лабораторного типу контролю якості технологічної води.

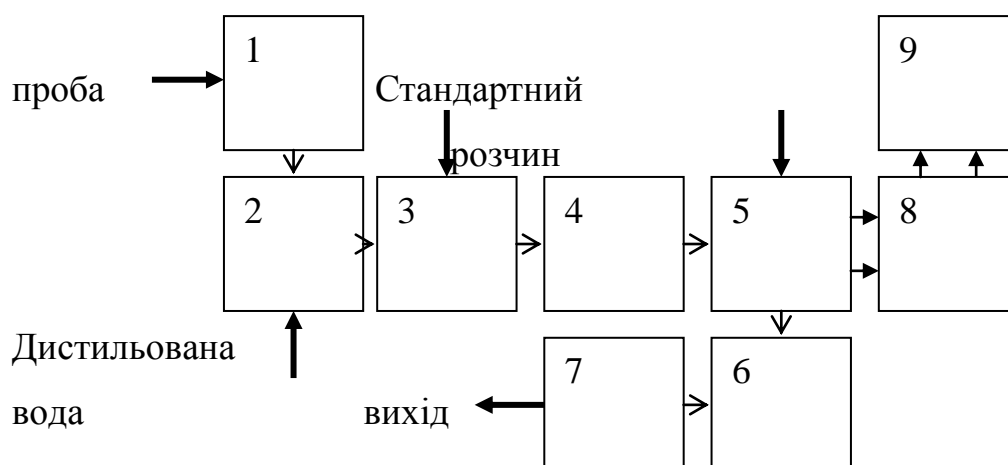


Рисунок 2.18 – Образно-знакова модель проточно-інжекційної іонометричної САК: 1 Фільтруюче пристрій; 2 Дозуючий пристрій; 3 Аналітичний модуль; 4 Реактор; 5 Детектор; 6 Пристрій для згладжування пульсацій; 7 Насосна система; 8 Вимірювальний пристрій (іономір); 9 Вторинний вимірювальний пристрій (самописець, ЕОМ)

САК працює наступним чином. Проба через фільтруючий пристрій надходить у дозуючий пристрій і далі в аналітичний модуль. Аналітичний модуль має два входи, в один з яких надходить проба, а в інший надходить фоновий електроліт. На виході аналітичний модуль має необхідне співвідношення початкових концентрацій проби і фонового електроліту. Необхідність регулювання співвідношення досягається оптимізаційним вибором геометричних і конструкторських параметрів аналітичного модуля. Проба з фоновим електролітом далі надходить в реактор, де відбувається хімічна реакція під час якої відбувається перемішування проби і фонового електроліту. Тип реактора і його характеристики вибираються згідно з загальними вимогами до САК.

Розчин далі надходить в детектор, де відбувається вимір потенціал-визначного іона. Сигнал з детектора надходить на входи первинного вимірювального пристрою і далі вторинного вимірювального пристрою. Якщо детектор має конструкцію з двома каналами, то на виході вимірювального каналу знаходиться пристрій для згладжування пульсацій і насосна система. В якості насосної системи використовували перистальтичний насос НП-1М і заново розроблену автором конструкцію електромагнітного насоса.

На рис. 2.19 представлена образно-знакова модель вузькоспеціалізованої САК для визначення строго відомих елементів в технологічній воді.

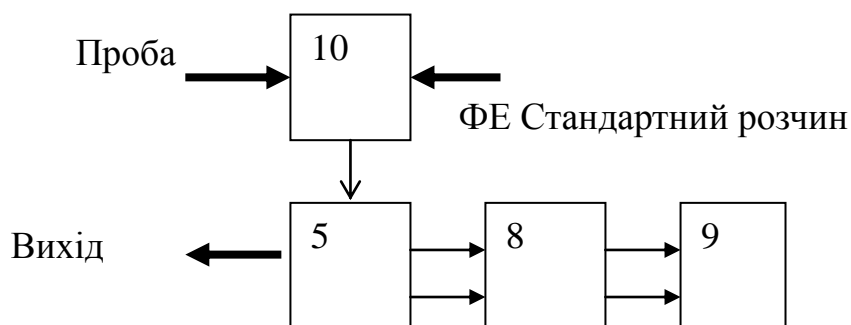


Рисунок 2.19 – Образно-знакова модель проточно-інжекційної іонометричної САК з попередніми насиченням реагенту: 10 – попередній насичувач (позначення на рисунку)

Може встановлюватися на виході технологічного процесу вимірюючи концентрації стічних вод. В даній моделі САК втілений метод стандартної добавки реагенту на збільшення або зменшення концентрації потенціал-визначного компонента.

САК працює наступним чином. Проба, відфільтрована від суспензій, надходить разом з фоновим електролітом в попередній насичувач, в якому відбувається насичення потенціал-визначного іона. Насичений розчин надходить в канал детектора, в якому реєструється сигнал пропорційний концентрації потенціал-визначного іона. САК застосовується, коли заздалегідь відома мала концентрація потенціал-визначного іона, і вже не визначається детектором.

На рис. представлена образно-знакова модель САК переносного типу (рис. 2.20) для контролю скидів технологічної води, аварійних ситуаціях, контролю забруднення технологічними скидами підприємств.

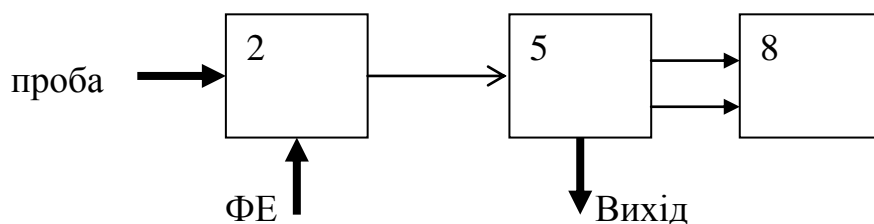


Рисунок 2.20 - Образно-знакова модель проточно-інжекційної іонометричної САК портативного типу (позначення на рисунку)

Розроблена схема портативної проточно-інжекційної САК працює наступним чином. В якості дозуючого пристрою 2 використовували мікрошприц - дозатор, який точно відградуваний в одиницях об'єму і який виконує роль реактора. Шприцом відбирається відфільтрована природна або стічна вода певного обсягу, а також необхідний об'єм фонового електроліту або буферного розчину. Усередині шприца відбувається хімічна реакція за умови необхідності її проходження. Далі шприцом аналізований розчин вводиться в проточний детектор, який підключений до портативного переносного вимірювального пристрою. Під час реєстрації сигналу

на шкалі вимірювального пристрою вихідний канал детектора закритий, а це дає можливість збільшення часу перебування аналізованого розчину в проточній системі. Дана САК апробована на вимір фторид-іонів в природних водах Черкаського регіону, а також рекомендована для впровадження в роботу агростанцій для локального контролю внесення мінеральних добрив на поля, а також для контролю стічних вод підприємств хімічного комплексу України.

Висновки до розділу 2

В результаті дослідження образно-знакових моделей, а також проведення експериментальних досліджень іонометричних перетворювачів та комп'ютеризованих систем автоматичного контролю технологічної води встановлено, що:

- зменшення невизначеності розмивання зони в вимірювальному модулі систем автоматичного контролю зменшується за рахунок виникнення вторинного потоку при застосуванні епіциклоїдально-гвинтового змішувача в 10 разів по порівнянню з циліндричним;

- побудова образно-знакової моделі первинного перетворювача шляхом введення ємностей та потенціалу дає можливість оптимізувати умови роботи вимірювального модуля і системи автоматичного контролю в цілому з метою зменшення похибки вимірювання;

- розробка методу виготовлення іонселективних електродів з немагнітних металів з твердим зв'язуючим діелектриком в якості первинних перетворювачів систем автоматичного контролю дає можливість збільшити чутливість і селективність до потенціал-визначальних іонів, зменшити похибки вимірювання, зменшити час аналізу за рахунок зменшення товщини мембрани;

- розробка методу виготовлення іонселективних електродів з феромагнітних металів з твердим зв'язуючим діелектриком в якості первинних перетворювачів систем автоматичного контролю дає можливість за рахунок текстурування у

магнітному полі, додатково збільшити електропровідність суміші та покращити якість контролю технологічної води;

- розробка образно-знакових моделей вимірювального модуля дає можливість використовувати їх в якості вузлів систем автоматичного контролю якості технологічної води на різних етапах хіміко-технологічних виробничих процесах;

- розробка образно-знакової моделі комп'ютеризованої системи проточно-інжекційного іонометричного методу аналізу за рахунок введення перед вимірами в детекторі пробопідготовку та фільтрацію проби в один з каналів вузла співвідношення розчинів через двоходовий кран і допоміжне обладнання, з подачею проби з реагентами в реакційний змішувач дало спрощення способу, підвищення точності і достовірності аналізу;

- розробка ультразвукової пробопідготовки за рахунок введення в технологічні середовища ультразвукових коливань з частотою 20-22 кГц та інтенсивністю до 2 Вт/см^2 дало спрощення методу, зменшення тривалості пробопідготовки, збільшення точності і достовірності аналізу в потоці шляхом виконання ультразвукового випромінювача у вигляді порожнистого циліндричного п'єзокерамічного елемента та розміщення в порожнині циліндра гідравлічної лінії системи автоматичного контролю якості технологічної вод.

РОЗДІЛ 3

РОЗРОБКА АПАРАТНО-ПРОГРАМНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ КОМПЮТЕРИЗОВАНИХ СИСТЕМ АВТОМАТИЧНОГО КОНТРОЛЮ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ ВОДИ

3.1 Апаратне забезпечення системи автоматичного контролю технологічної води на основі проточно-інжекційного іонометричного методу

Як зазначено в розділі 1 до основних вузлів вимірювального модуля САК технологічної води відносяться дозуюча, насосна, детектуюча системи і аналітичний модуль. Кожен вузол має свої функції, вимоги і накладає на конструкцію і гідравлічну схему вимірювального модуля САК свої обмеження. Розглянемо нижче основні вимоги та конструкції вузлів проточно-інжекційних іонометричних САК.

При розробці проточно-інжекційних іонометричних САК класично [90-92] висувуються основні вимоги до насосної системи:

- Безперервне прокачування розчинів носія і реагентів через аналітичний модуль і детектор у відповідних об'ємних відносинах з фіксованою швидкістю;
- Забезпечення суворої сталості швидкості і рівномірності потоку, включаючи моменти введення проби і проходження нею через детектор;
- Підтримка діапазону швидкості 0,4 - 3,0 мл / хв.
- По можливості низький робочий опір, не більш 0,1 МПа;
- Мініатюризація, технологічність, невисока вартість, зручність в експлуатації, можливість роботи під контролем комп'ютера.

Цим вимогам відповідають перистальтичні і електромагнітні насоси. Недоліками перистальтичних насосів є виникнення пульсацій [93-95], необхідність використання гнучких трубок з інертних і механічно міцних матеріалів, перегрів редуктора при тривалих роботах (автоматичний режим), закручування і затягування трубок в отвір редуктора. Усунення пульсацій перистальтичного насоса автор пропонує розміщенням перед насосом згладжуючого пристрою, яким являється силіконова трубкою довжиною 100-200 мм. Електромагнітний насос не має цих

недоліків і тому автор використовує його при розробці мініатюрних проточно-інжекційних іонометричних аналізаторів.

Образно-знакові моделі електромагнітних насосів наведені на рис. 3.1.

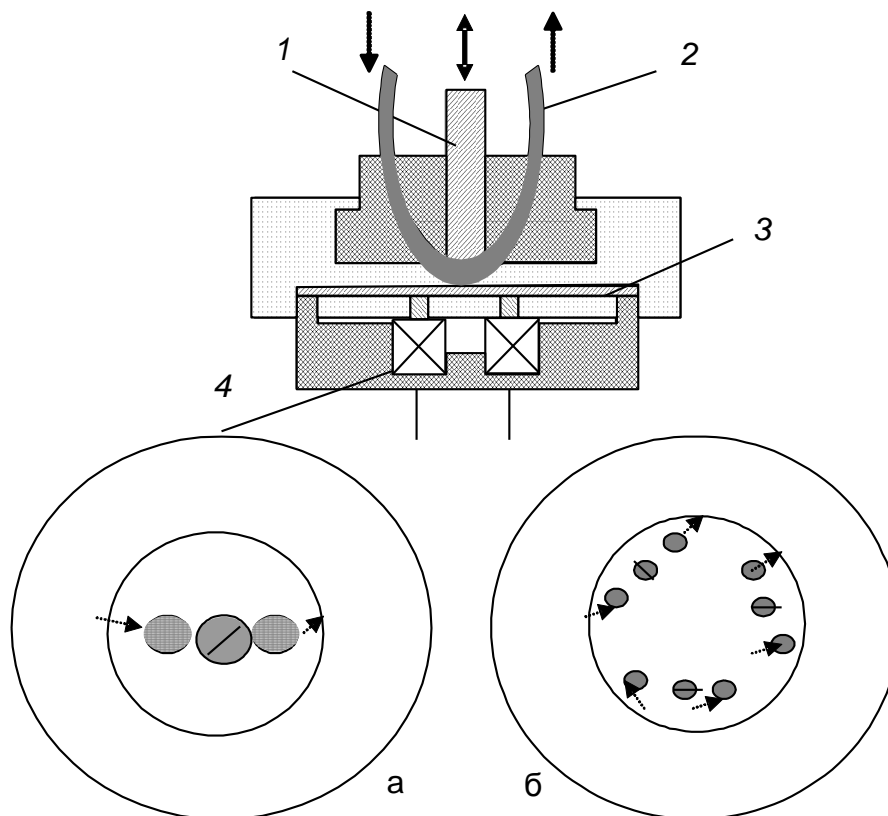


Рисунок 3.1 - Образно-знакові моделі електромагнітних мембранних насосів - а) одноканальний, б) трьохканальний: 1 - регулюючий гвинт; 2 - гнучка трубка (силікон); 3 - мембрана, виготовлена з феромагнітного матеріалу; 4 - котушки індуктивності з намоткою тонкого дроту встановленої на магнітопровід

Електромагнітний насос - постійний магніт, між полюсними наконечниками якого розміщена мембрана. При передачі електричних коливань в котушках насоса протікає змінний струм, що створює змінне магнітне поле. Дане магнітне поле змінює магнітний потік протікаючи через витки обмотки, намотаною на магнітопровід. При зміні магнітного поля змінюється магнітний опір системи, що діє на мембрану насоса і змушує її коливатися. Регулюючий гвинт з феромагнітного матеріалу притискає еластичну трубку до мембрани. Постійний магніт виконує роль закриваючого клапана, тобто в притиснутому вигляді рідина через насос не

протікає. Регулюючим гвинтом проводиться регулювання зазору, що пропорційно пов'язаний з витратами насоса. За рахунок різниці гідравлічних опорів на вході і виході насоса проходить перекачування рідини через насос.

На рис. 3.2-3.5 показаний багатопараметричний раціональний вибір основних характеристик електромагнітного насоса.

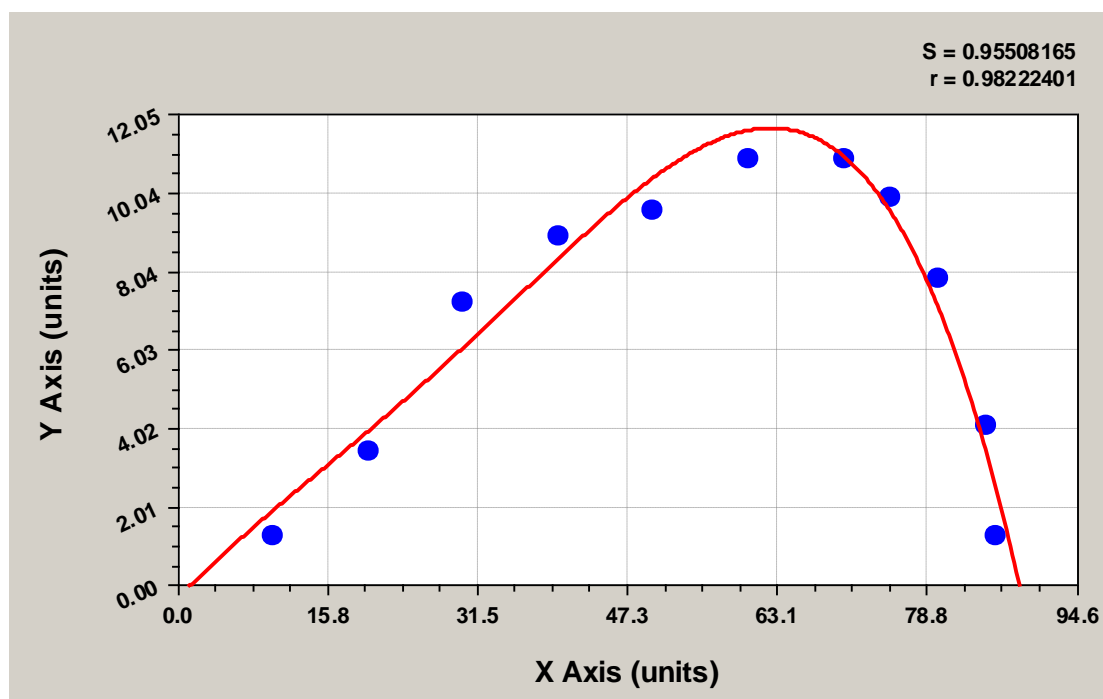


Рисунок 3.2 - Знакова модель залежності подачі насоса від частоти живлення при постійній напрузі живлення $U = 5$ В (поліноміальна модель 4 порядку: $y=a+bx+cx^2+dx^3...$ з коефіцієнтами даних: $a=-0.34463266$, $b=0.26032881$, $c=-0.004588589$, $d=0.00014532488$, $e=-1.4263396e-006$, стандартна помилка $S=0.9550817$ та коефіцієнт кореляції: $r=0.9822240$)

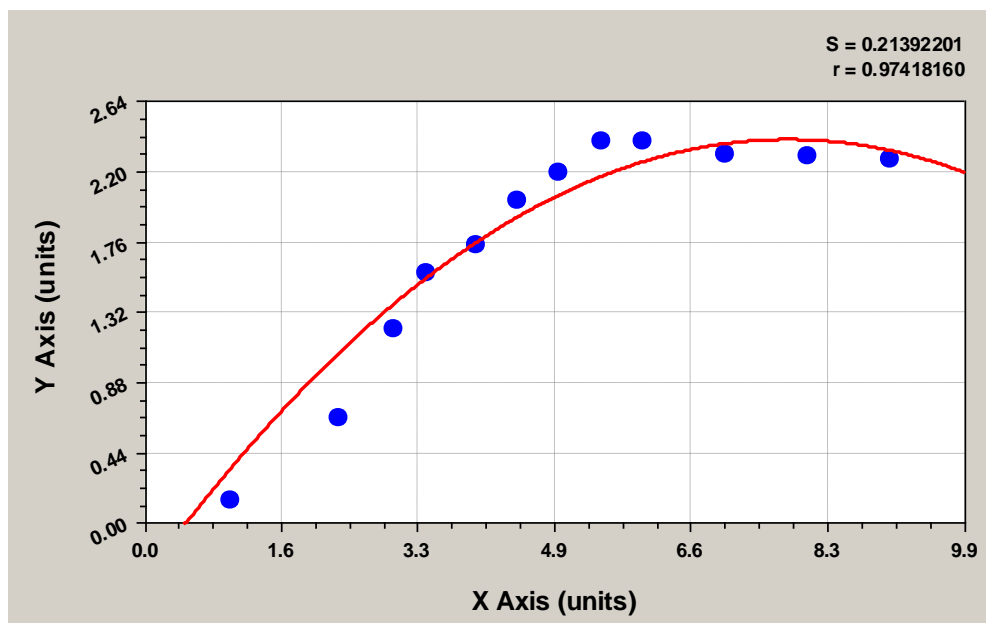


Рисунок 3.3 - Знакова модель залежності подачі насосу від напруги живлення при постійній частоті живлення $f = 50$ Гц (квадратична модель: $y=a+bx+cx^2$ з коефіцієнтами даних: $a=-0.33258121$, $b=0.70478681$, $c=-0.04538725$, стандартна помилка $S=0.2139220$ та коефіцієнт кореляції: $r=0.9741816$)

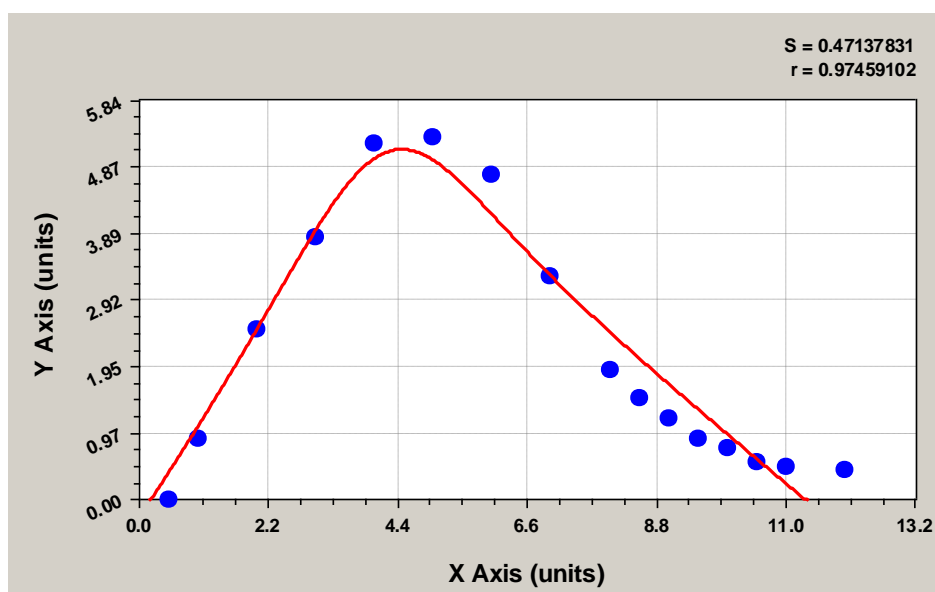


Рисунок 3.4 - Знакова модель залежності подачі насосу від зазору трубки при постійній нарузі живлення $U = 5$ В (модель подвійної лінії Бекона Воттса: $y=a+b*(x-d)-c*(x-d)*\tanh((x-d)/e)$ з коефіцієнтами даних: $a=5.0885279$, $b=0.27673489$, $c=0.99532297$, $d=4.2374199$, $e=1.5838299$, стандартна помилка $S=0.4713783$ та коефіцієнт кореляції: $r=0.9744937$)

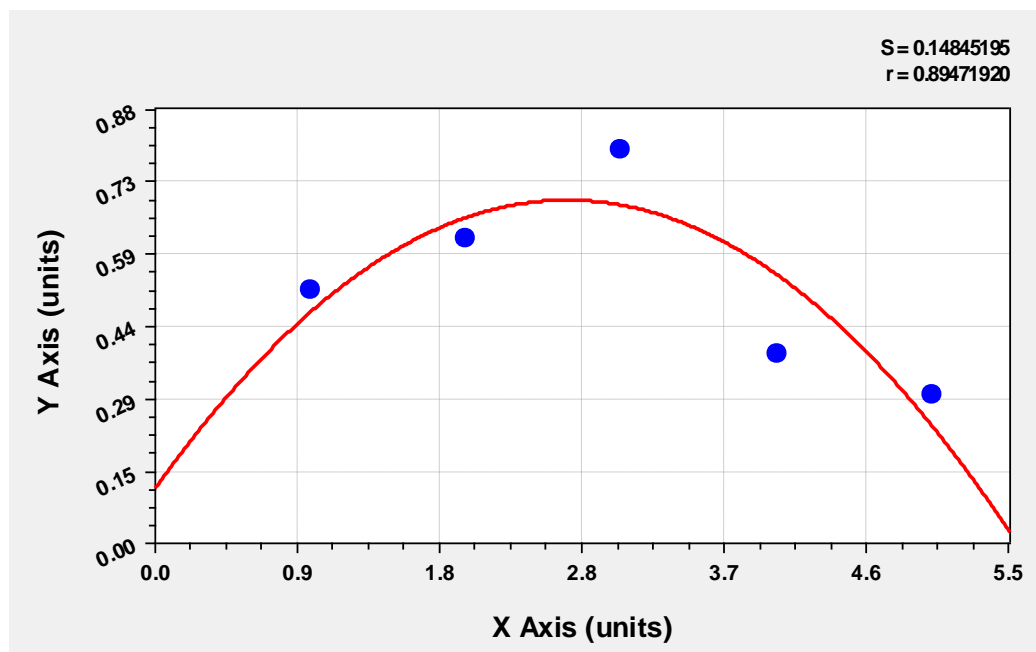


Рисунок 3.5 - Знакова модель залежності подачі насосу від змінного опору при постійній напрузі живлення $U = 5$ В (квадратична модель: $y=a+bx+cx^2$ з коефіцієнтами даних: $a=0.11178378$; $b=0.44043803$; $c=-0.082997104$, стандартна $S=0.1484519$ та коефіцієнт кореляції: $r=0.8947192$)

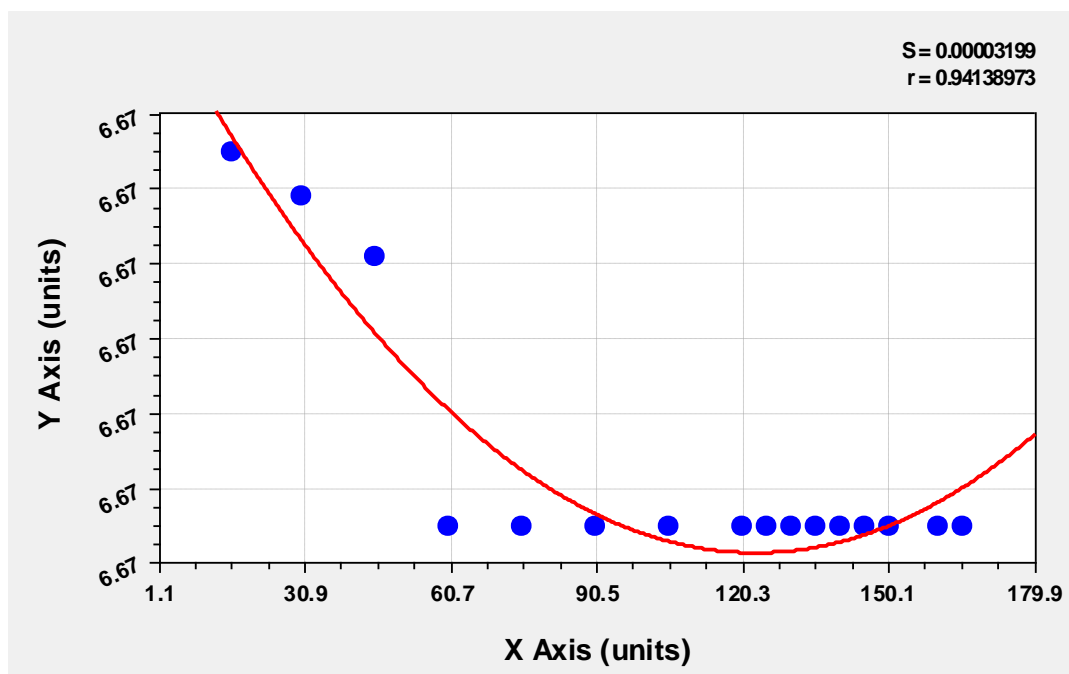


Рисунок 3.6 - Знакова модель стабільності подачі насосу при напрузі живлення $U = 5$ В та температурі розчину $T=35$ °С (квадратична модель: $y=a+bx+cx^2$ з коефіцієнтами даних: $a=6.6703482$; $b=-5.9661745e-006$; $c=2.4301799e-008$, стандартна $s=0.0000320$ та коефіцієнт кореляції: $r=0.9413897$)

Основні вимоги до дозуючих систем [96]:

- забезпечення високої надійності роботи;
- точність і рівномірність введення реагентів в систему;
- незалежність роботи від зовнішніх чинників;
- відсутність впливу роботи дозатора на роботу інших вузлів системи;
- забезпечення заданого гідравлічного напору;
- максимальний робочий тиск не повинен перевищувати 0,3 МПа;
- технологічність і простота конструкції, мініатюрність, блочно-модульний тип конструкції.

модульний тип конструкції.

При розробці мініатюрних проточно-інжекційних іонометричних САК можливо використовувати мініатюрні типи кранів-дозаторів планарного типу або використовувати розроблену автором конструкцію насоса, що може виконувати роль насоса-дозатора.

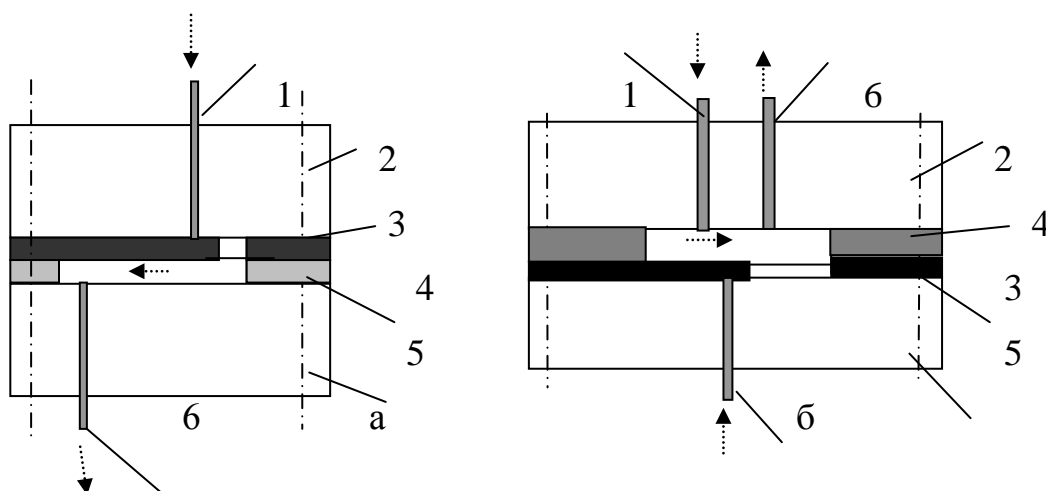


Рисунок 3.7 - Образно-знакові моделі планарних дозаторів: а)

одноканальний; б) двоканальний: 1 - вхідний капіляр; 2 - верхня панель; 3 - дозуюча прокладка, забезпечує дозування необхідним обсягом проби; 4 - прокладка, забезпечує геометричні параметри робочого об'єму дозатора; 5 - нижня панель; 6 - вихідний капіляр

Аналітичний модуль – поточкорозподільний пристрій САК, що складається з вузла співвідношення розчинів, реактора-змішувача і сукупності трубопроводів [97].

Для оптимізації вибору конструктивних параметрів вузла співвідношення розчинів (ВСР) необхідно провести розрахунок співвідношень опорів плоского і циліндричного капілярів, тобто необхідно розрахувати продуктивність вузла з'єднання розчинів γ .

Об'ємні витрати рідини в плоскому $V_{\text{ПК}}$ і циліндричному $V_{\text{ЦК}}$ капілярах визначаються з формул:

$$V_{\text{ЦК}} = \frac{\pi \cdot d^4 \cdot \Delta P_{\text{ЦК}}}{128 \cdot \mu \cdot L_{\text{ЦК}}} \quad (3.1)$$

$$V_{\text{ПК}} = \frac{a \cdot h^3 \cdot \Delta P_{\text{ПК}}}{8\mu \cdot L_{\text{ПК}}} \quad (3.2)$$

де d - діаметр циліндричного капіляра, м;

$\Delta P_{\text{ЦК}}$, $\Delta P_{\text{ПК}}$ - гідравлічний опір циліндричного і плоского капілярів, відповідно;

μ - динамічна в'язкість, $\text{м}^2/\text{с}$;

$L_{\text{ц}}$, $L_{\text{п}}$ - довжина циліндричних і плоских капілярів, відповідно, м;

a , h - ширина і висота плоского капіляра, відповідно, м.

Продуктивність ВСР γ розраховується за формулою:

$$\gamma = \frac{\Delta P_{\text{ПК}}}{\Delta P_{\text{ЦК}}} = \frac{\pi d^4}{16ah^3} \frac{L_{\text{ПК}}}{L_{\text{ЦК}}} \quad (3.3)$$

З формули 3 видно що найбільш впливовими геометричними факторами на конструкцію ВСР є висота плоского і довжина циліндричного капілярів. Для оптимізації значення γ необхідно зменшити висоту плоского і довжину циліндричного капіляра. При розрахунку співвідношення опорів в ВСР були прийняті такі геометричні розміри: $d = 3 \cdot 10^{-4}$ м; $L_{\text{п}} = 12,5 \cdot 10^{-3}$ м; $L_{\text{ц}} = 160 \cdot 10^{-3}$ м; $a = 0,2 \cdot 10^{-3}$ м; $h = 0,15 \cdot 10^{-3}$ м. Для даних значень $\gamma = 0,18$. Для збільшення величини γ в

наступних розрахунках взяли: $a=0,5 \cdot 10^{-3}$ м; $h=0,05 \cdot 10^{-3}$ м; $d=0,5 \cdot 10^{-3}$ м; $LП = 12,5 \cdot 10^{-3}$ м і змінювали ІЦ. При $LЦ = 160 \cdot 10^{-3}$ м $\gamma=15,3$, а для $LЦ = 140 \cdot 10^{-3}$ м $\gamma= 17,5$.

Схема експериментальної установки для вибору і перевірки конструктивно-геометричних параметрів ВСР

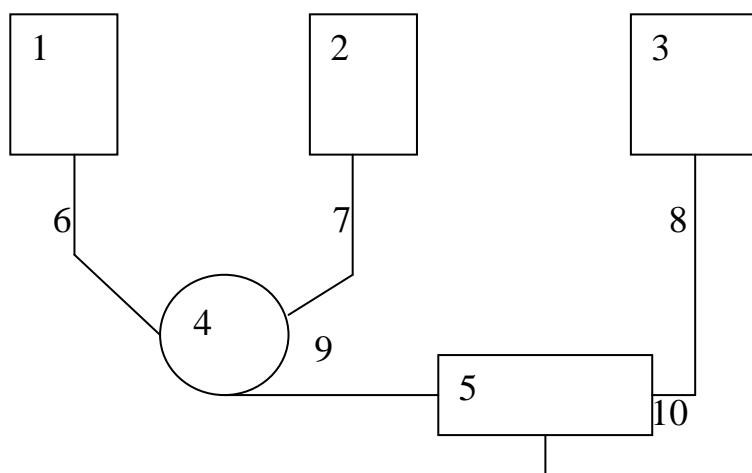


Рисунок 3.8 - Образно-знакова модель експериментальної установки для вибору і перевірки конструктивно-геометричних параметрів ВСР 1 - ємність з дистильованою водою, 2 - ємність з пробую, 3 - ємність з фоновим електролітом, 4 - дозуючий пристрій, 5 - ВСР, 6,7,8,9 - капіляри однакового діаметра і мінімальної довжини, 10 - вихідний капіляр.

До конструкції ВСР висуваються наступні основні вимоги []:

- мініатюрність;
- довжина трубопроводів мінімальна;
- внутрішній діаметр трубопроводів не повинен перевищувати 0,3-1 мм;
- підтримка необхідного об'ємного співвідношення проби і фонового електроліту;
- технологічність.

Для зменшення розмивання зони в аналітичному модулі потрібно створити вторинний потік речовини. Для вирішення цієї проблеми можна:

- Згорнути в спіраль трубопроводи [98]. Недоліки: при закручуванні дуже вузьких трубопроводів з'являються тріщини і переломи на поверхні трубопроводів; неможливість закручування дуже коротких трубопроводів;

Використовувати запропонований автором трубопровід з внутрішнім перетином у вигляді гвинтової епіциклоїди при якому отримаємо не один, а кілька вторинних потоків.

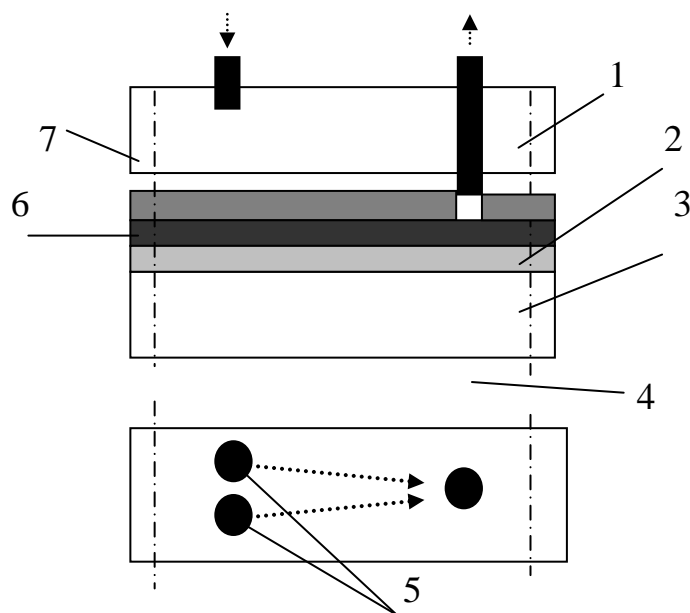


Рисунок 3.9 - Образно-знакова модель планарного ВСП: 1 - верхня панель; 2 - жорстка прокладка; 3 - нижня панель; 4 - вихідний капіляр; 5 - вхідні капіляри; 6 - проміжна фторопластова прокладка; 7 - робоча прокладка.

Математична модель розробленого змішувача описується рівнянням [111]:

$$y = f(r, R, l, h, \gamma, \varphi),$$

де r - радіус рухомого круга епіциклоїда, МК;

R - радіус нерухомого кола епіциклоїда, OL;

l - довжина одного витка гвинтової лінії, ABC, $l = 2\pi\sqrt{a^2 + b^2}$, $a = b \cdot \operatorname{tg} \gamma$,

$b = h/2\pi$:

h - загальна довжина (крок) гвинтової лінії, AC;

γ - кут нахилу гвинтової лінії до котра утворює, AGE;

φ - кут повороту променя OM епіциклоїда з його початкового положення, MOL.

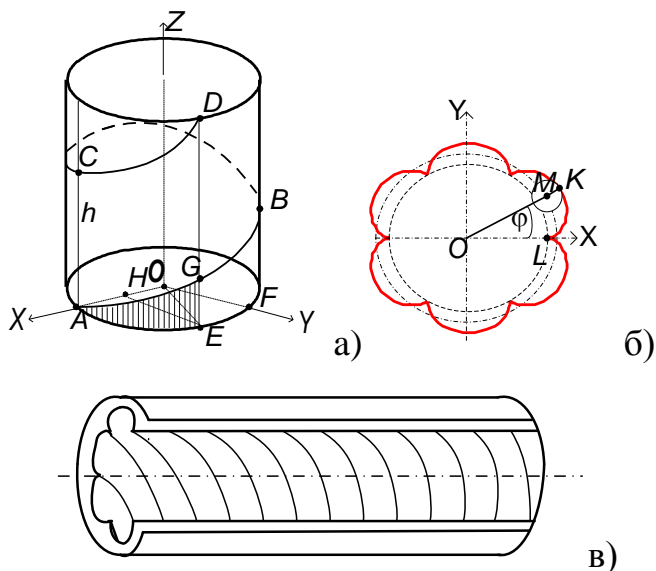


Рисунок 3.10 - Образно-знакова модель гвинтового змішувача з внутрішнім епіциклоїдальним перетином

До основних вимог щодо конструкції детектора відносять [99]:

- швидкодія (час відгуку не більше 5 с);
- селективність до потенціал-визначного іону;
- низькі шуми і висока чутливість;
- невеликий ефективний робочий об'єм;
- незалежність сигналу від коливань температури, швидкості потоку і інших чинників;
- відтворюваність і стабільність відгуку навіть при тривалих вимірювань;
- лінійна залежність сигналу в широкому діапазоні від концентрації проби;
- мініатюрність;
- простота і надійність конструкції;
- низька вартість.

Повністю всім даним вимогам не відповідає ні один з відомих детекторів, і вибір методу детектування залежить головним чином від аналітичного призначення САК.

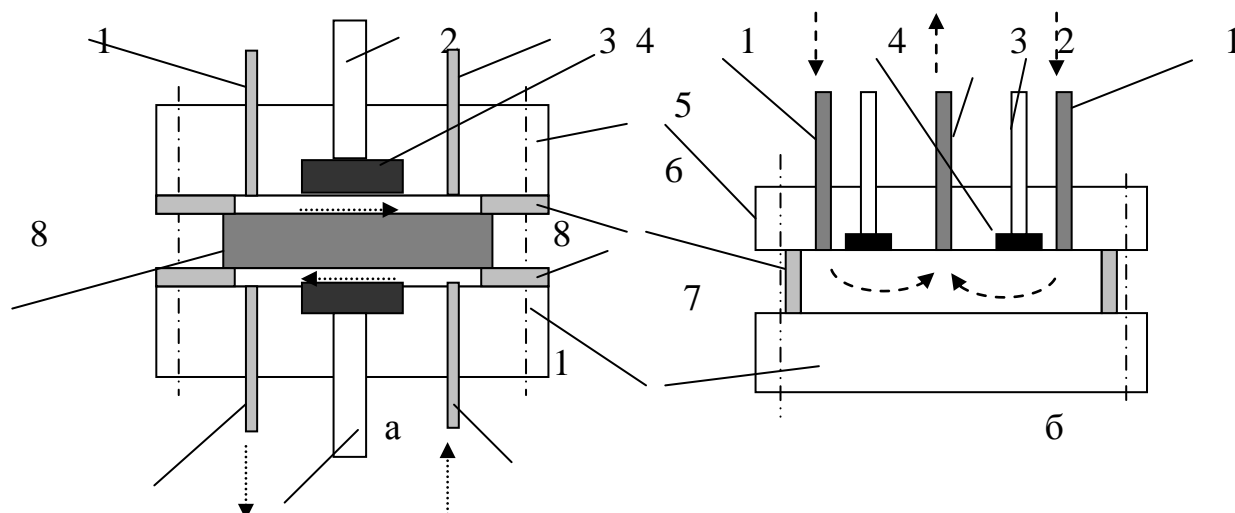


Рисунок 3.11 - Образно-знакові моделі планарних детекторів: а) містить селективну мембрану; б) за методом концентраційного елемента: 1 - вхідний капіляр; 2 - металевий контакт; 3 - вихідний капіляр; 4 - електрод; 5 - верхня панель; 6 - прокладка, яка забезпечує робочий об'єм детектора; 7 - нижня панель; 8 - селективна мембрана.

Як зазначено в роботі [100] одним з чутливих і селективних детекторів в гідродинамічних умовах в проточно-інжекційному аналізі є потенціометричні детектори з іон-селективними електродами.

3.2 Програмне забезпечення системи автоматичного контролю на основі проточно-інжекційного іонометричного методу

В процесі розробки системи автоматичного контролю (САК) якості технологічної води розглядаються питання об'єктно-орієнтованого аналізу і формулюються вимоги до інструментальних засобів автоматизації їх моделювання.

Виділимо характерні особливості САК, як складної технічної системи [105]:

- елементи САК мають різні за фізичним принципом дії складові (вимірювальний модуль може містити електричні, механічні, гідравлічні засоби);
- між елементами САК є зв'язок із зовнішнім навколишнім середовищем (вологість, тиск, температура);
- САК має ієрархічну багаторівневу (блочно-модульну) структуру;
- САК має різні режими роботи, які вимагають однозначності їх перемикання;
- присутність невизначеності в поведінці технологічного процесу при вирішенні задач безперервного управління САК;
- більшу частину функцій САК можна реалізувати програмно на ЕОМ і мікропроцесором;
- зміна складу і структури САК при різному їх виконанні (переналагодження вимірювального модуля, в основному первинного перетворювача).

В даний час об'єктно-орієнтований підхід проектування складних технічних систем вважається найбільш сучасним і прогресивним [107].

В об'єктно-орієнтованій розробці складних технічних систем особливо важливий етап є об'єктно-орієнтований аналіз. Метою об'єктно-орієнтованого аналізу є [107?108]:

- виявлення об'єктів і їх зв'язків, тобто функціональної структури системи;
- визначення бажаної поведінки системи в основних режимах роботи, так званих «сценаріїв», в можливо більш формальному вигляді;
- виділення класів об'єктів і відносин між класами;
- визначення границі між апаратною і програмною складовими системи.

На підставі аналізу властивостей САК, а також особливостей процесу їх проектування можна сформулювати такі вимоги до інструментальних засобів моделювання [1108].

1. Вимоги до вхідного мови:

- вхідний мова повинна бути об'єктно-орієнтованою;
- вхідна мова повинна підтримувати гібридні моделі, що виникають при моделюванні складної технічної системи на етапі об'єктно-орієнтованого аналізу;

- для опису чисто дискретних об'єктів повинна використовуватися карта станів в нотації UML;

- для опису чисто неперервних об'єктів повинні використовуватися системи рівнянь в загальноприйнятій математичній нотації;

- вхідна мова повинна підтримувати компонентне моделювання з використанням як спрямованих, так і ненаправлених зв'язків між компонентами

- вхідна мова не повинна нав'язувати користувачеві ніяких додаткових сутностей, зумовлених не моделюючою системою, а використовуваною формальною схемою;

- визначення нових класів об'єктів і формування бібліотек класів повинно виконуватися засобами самої вхідної мови;

- вхідна мова повинна включати в себе засоби управління обчислювальним експериментом.

2. Вимоги до проведення обчислювального експерименту:

- інструментальні засоби повинні бути «стійкі» по відношенню до математично некоректним моделям і видавати користувачу виразну діагностику і рекомендації;

- інструментальні засоби повинні підтримувати концепцію активного обчислювального експерименту;

- повинна бути передбачена можливість роботи моделі в реальному часі;

- повинна бути передбачена можливість зовнішнього управління моделлю з іншим програмним додатком.

3. Вимоги до інтегрованого середовища:

- повинен використовуватися інкрементний транслятор, який контролює правильність окремої мовної конструкції негайно по завершенні її введення;

- повинна забезпечуватися можливість імпорту та експорту даних;

- середовище має забезпечувати можливість підключення додаткових додатків для виконання спеціальних функцій, наприклад, параметричної оптимізації, частотного аналізу і т.д.;

- виконувана модель повинна створюватися максимально швидко.

На етапі об'єктно-орієнтованого аналізу САК пропонується використовувати відомі сучасні програмні засоби автоматизації моделювання при проведенні активного експерименту і для отримання наступних результатів моделювання:

- Компас - побудова фізичних 3D-моделей гідравлічних модулів.

Застосовуємо раніше запропоновані гідравлічні модулі з різним перетином - круглим, трикутним, квадратним, епіциклоїдальним і епіциклоїдально-гвинтовим.

- MathCAD - комп'ютерна модель проходження технологічної води через вимірювальний модуль з метою вибору оптимальних режимів роботи;

- FlowVision - візуалізація (2D і 3D-анімація) переходу в вимірювальному блоці ламінарного в турбулентний потік і отримання за допомогою обмеження гідравлічного модуля подвійного ламінарно-турбулентного потоку;

FlowVision заснований на чисельному рішенні тривимірних стаціонарних і нестаціонарних рівнянь динаміки рідини, яка включає закони збереження маси, імпульсу (рівняння Нав'є-Стокса), рівняння стану.

FlowVision використовує звичайно об'ємний підхід для апроксимації рівнянь математичної моделі. Рівняння Нав'є-Стокса розв'язуються методом розщеплення по фізичним процесам (проекційний метод).

Основу розрахункової області становить сітчаста модель.

Для розрізнення малих деталей геометрії розрахункової області і високих градієнтів розрахованої величини в FlowVision використовується прямокутна адаптаційна локально подрібнена сітка (АЛПС). На рисунку показаний приклад такої сітки.

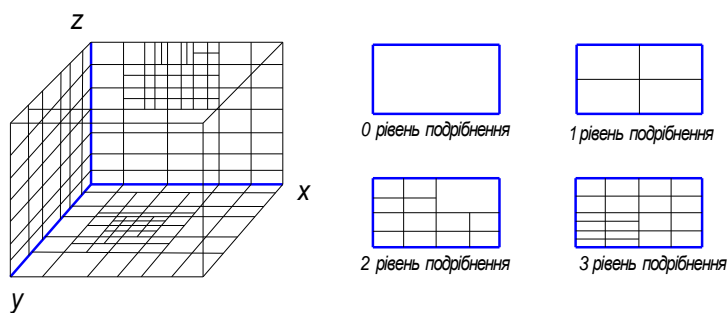


Рисунок 3.12 - Знакова модель прямокутної адаптаційної локально-подрібненої сітки

Сутність технології АЛПС полягає в наступному. На всій розрахунковій області вводиться прямокутна сітка. Виділяються підобласть з особливістю геометрії або течії, в якій необхідно провести розрахунок дрібніше, ніж у початковій сітці. При цьому розрахункова клітинка в подальшому ділиться на 8 рівних клітинок (в тривимірному випадку, а в двовимірному - на 4 клітинки). Далі, якщо необхідно, клітинки діляться ще раз і так до досягнення необхідної точності. Клітка початкової сітки називається клітиною рівня 0, клітина, яка виходить подрібненням рівня 0, називається клітиною рівня 1 і так далі. При генерації АЛПС накладається умова, що межею і ребрами можуть межувати між собою лише клітина з номерами рівнів, які відрізняються не більше, ніж на одиницю.

Традиційно в системі моделювання руху рідини використовується неструктурована сітка (для системи на базі звичайно - елементних методів), або структурована мультиблокова сітка (для кінцево-об'ємних і кінцево-різницевих методів). Клітини такої сітки далеко від кордону розрахункової області мають постійну кількість сусідньої клітини, дотичній гранню. На відміну від цієї сітки АЛПС мають змінну кількість сусідів - в тривимірному випадку по грань з кліткою можуть бути сусідами або одна, або чотири сусідів. Ця обставина ускладнює реалізацію чисельних методів з використанням АЛПС.

Однак АЛПС має значні переваги в порівнянні з поширеною сіткою. По-перше, велика швидкість генерації сітки. По-друге, АЛПС не пред'являє високих вимог до оперативної пам'яті комп'ютера в порівнянні з неструктурованою сіткою. Це обумовлено деревовидною структурою АЛПС, при якій кожна клітина пов'язана з сіткою нульового рівня, який має повну геометричну інформацію. По-третє, при генерації АЛПС не виникає «погана клітина», яка має дуже великі відносини площі грані.

Зазвичай при використанні АЛПС геометрія об'єктів у розрахунковій області апроксимується першим порядком точності - "сходінкою". Підвищення порядку розбивки сітки біля поверхні дозволяє зменшити внесення такою апроксимацією похибки, але може зажадати дуже великих ресурсів комп'ютера, що не дозволено

для САПР. Тому в даній роботі пропонується новий підхід опису довільної криволінійної геометрії на прямокутним методом підсітчатого дозволу геометрії.

Для математичної моделі при моделюванні використовується базова модель течії ламінарії рідини (Laminar Fluid). Вона використовується для моделювання течії рідини при малих і помірних числах Рейнольдса, при невеликих змінах щільності (наближення Буссінеска).

У модель входять рівняння Нав'є-Стокса, енергія і рівняння, конвективно-дифузійного переносу концентрації домішок. Для наших розрахунків використовуються лише рівняння Нав'є-Стокса і енергія.

Рівняння Нав'є-Стокса - це система диференціальних рівнянь в похідній частині, що описує рух в'язкою ньютонівською рідиною.

Система рівнянь Нав'є-Стокса складається з двох рівнянь:

- рівняння руху;
- рівняння безперервності.

У векторній формі вони записуються в такий спосіб:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -(\vec{v} \cdot \nabla) \cdot \vec{v} + \nu \cdot \Delta \vec{v} - \frac{1}{\rho} \nabla p + \vec{f}, \quad (3.4)$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0, \quad (3.5)$$

де ∇ – оператор Гамільтона;

Δ – оператор Лапласа;

t – час;

ρ – коефіцієнт кінематичної в'язкості;

p – тиск;

\vec{f} – векторне поле масової сили;

$\vec{v} = (v^1, \dots, v^n)$ – векторне поле швидкості.

Зазвичай в систему рівнянь Нав'є-Стокса додають крайові та початкові умови:

Рівняння в моделі FlowVision носять більш розгорнутий вигляд:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (V \otimes V) = -\frac{\nabla p}{\rho} + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot (\mu \nabla V) + S, \quad (3.6)$$

$$\nabla V = 0, \quad (3.7)$$

де джерело S дорівнює:

$$S = \left(1 - \frac{\rho_{hyd}}{\rho}\right) \cdot g + B + \frac{R}{\rho}. \quad (3.8)$$

Під обертальною системою координати сили обертання (Коріоліса і відцентрова) мають вигляд:

$$B = -2\omega \times V - \omega \times \omega \times r. \quad (3.9)$$

Також використовується рівняння енергії:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \nabla \cdot (Vh) = \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \left(\frac{\lambda}{C_p} \nabla h \right) + \frac{Q}{\rho}. \quad (3.10)$$

Крайові умови

- умова не протікання на поверхні $\vec{v} = 0$
- умова затухання коливань $\vec{v} = \vec{v}_\infty$ та $p = p_\infty$

За допомогою програмного пакета візуального моделювання FlowVision, який для розрахунків використовує вище наведену формулу проводилося моделювання трубки змішувача з різним профілем каналу: круглим, трикутним, квадратним і з профілем у формі епіциклоїди.

- MicroCAP - комп'ютерні моделі еквівалентних схем вузлів САК для оптимального вибору їх параметрів.

При проведенні обчислювального експерименту шляхом введення поправок в математичну модель результатів експериментальних даних активного експерименту можна швидко оцінити модельований варіант САК з імітацією різних експлуатаційних режимів. Це дозволяє розрахувати ефективність роботи САК в реальному режимі часу і отримати більш точні результати вимірювань.

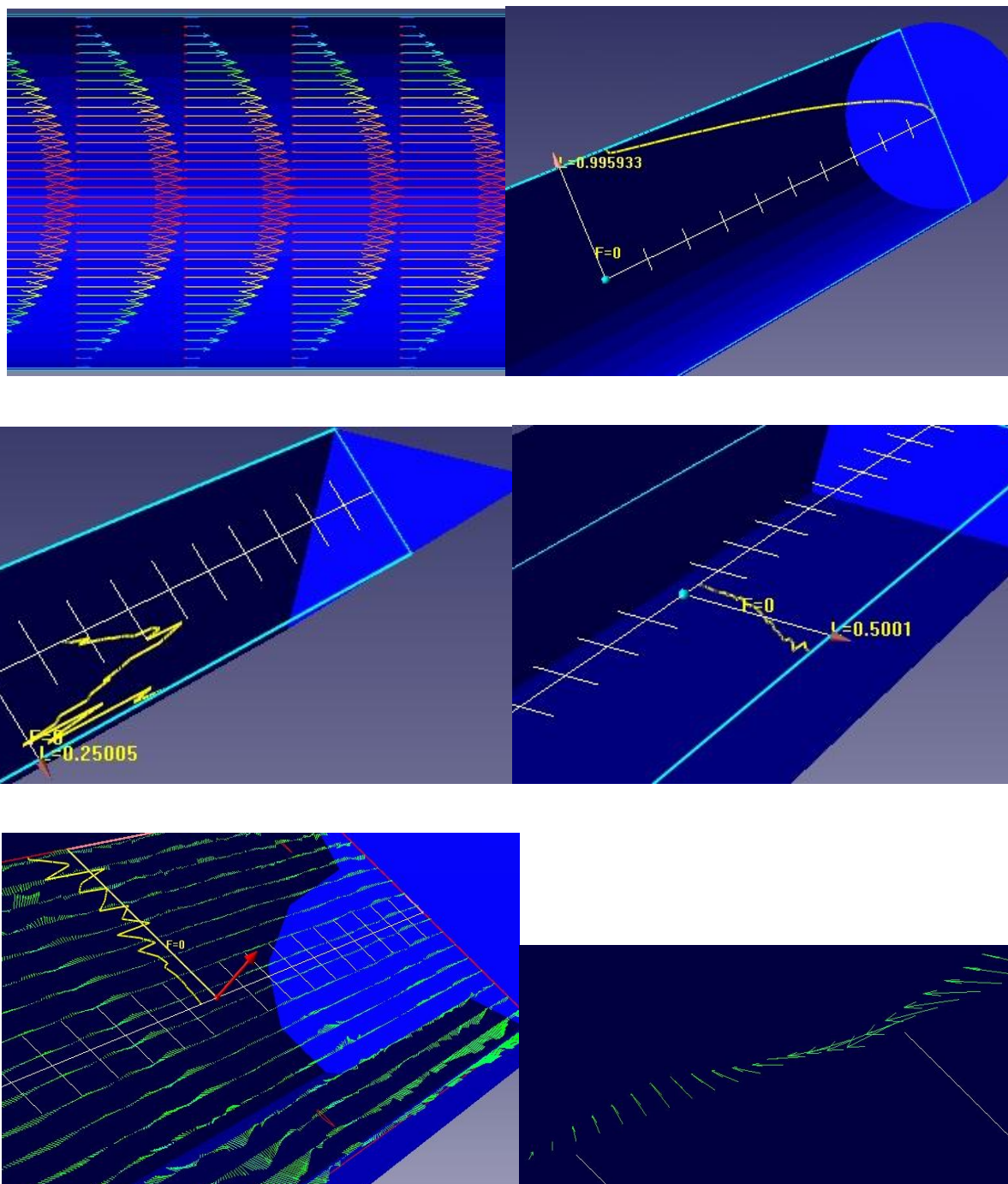


Рисунок 3.13 - Розподіл швидкості руху в трубопроводах з різним внутрішнім перетином

3.3 Метрологічне забезпечення автоматичного контролю з використанням проточно-інжекційного іонометричного методу

Для встановлення емпіричної залежності між різницею потенціалів іон-селективних електродів (ІСЕ) і логарифмом концентрації потенціал-визначного іона в уже згадуваному розчині завжди необхідна калібрування даних перетворювачів і самого аналізатора в цілому.

В даний час існує ряд способів калібрування ІСЕ, кожен з яких залежить від ряду факторів: кількості і природи аналізованої проби, частоти проведення аналізу, метрологічних характеристик і властивостей електродноактивного матеріалу самих електродів [1-9]. Однак ці методи калібрування мають обмеження при використанні їх в проточно-інжекційному методі аналізу (ПІА).

Розроблено метод калібрування іонометричних перетворювачів проточного типу планарної конструкції в області концентрацій (або в безпосередній близькості від неї) в якій не виконується рівняння Нернста, що полягає в перевірці потенціалу ІСЕ по фоновому електроліту або буферному розчину, які використовували в якості носія в ПІА.

Побудова градуювального графіка проводили в потоці при швидкості руху стандартних розчинів, які омивали поверхню електродів, рівну 5 мкл/с. Нелінійну ділянку градуювального графіка будували шляхом використання методу багаторазових стандартних добавок в бік збільшення і в бік зменшення концентрації аналізованого і стандартного розчинів відповідно (за рахунок цього збільшується точність вимірювання на нелінійній ділянці і більш точно визначаються нижня і верхня межі виявлення, поріг чутливості, динамічний діапазон визначених вмістів і лінійна ділянка динамічного діапазону). Використовуючи ПІА-граму (гребінку піків при незмінному введенні концентрації стандартного розчину) при калібрування іонометричних перетворювачів визначали дрейф потенціалу ІСЕ, відтворюваність і повторюваність результатів вимірювання, коефіцієнт варіації.

Температура в проточних іонометричних перетворювачів чинить менший вплив ніж при дискретних вимірах, тому що в проточних САК відсутнє джерело

коливання температури, що виникають при добуванні та встановлення ІСЕ в проточну вимірювальну комірку або насадку і зміни температури в потоці легше контролювати і регулювати [101-104].

Роботу ІСЕ в ПА можна описати системою рівнянь в залежності від застосовуваних електродів і омиваючих їх розчинів (умова незмінності концентрації і температури розчину порівняння необхідно дотримуватися по всій серії побудови градууювального графіка по послідовно розведеним стандартними розчинами):

$$U_{\text{ВИМ}} = U_0 \pm (2,3RT / zF) \lg (C_{\text{ВИМ}}) \pm (I_0 R) / S_P \quad (3.11)$$

$$U_{\text{ПОР}} = U_0 \pm (2,3RT / zF) \lg (C_{\text{ПОР}}) \pm (I_0 R) / S_P \quad (3.12)$$

Потенціал на межі поділу вимірювальний розчин / розчин порівняння описується за формулою:

$$\begin{aligned} \Delta U = U_{\text{ВИМ}} - U_{\text{ПОР}} &= (2,3RT / zF) \lg (C_{\text{ВИМ}}) - (2,3RT / zF) \lg (C_{\text{ПОР}}) \pm \\ &\pm (I_0 R) / S_P = S \lg (C_{\text{ВИМ}}) - S \lg (C_{\text{ПОР}}) \pm (I_0 R) / S_P \end{aligned} \quad (3.13)$$

Стандартна щільність струму обміну впливає на відтворюваність результатів вимірювання при використанні окислювально-відновних електродів і особливо знову розроблених і старих ІСЕ в разі відсутності концентрування (вимочування ІСЕ протягом 24 годин до початку вимірювання в розчині приблизно рівному середині лінійної ділянки динамічного діапазону визначаються концентрацій близько 10^{-3} - 10^{-4} М) і пасивації робочої поверхні електрода відповідно.

Використовуючи перераховані вище складові рівняння 4 вводимо нові постійні $A = S \lg C_{\text{ПОР}}$, $B = S$ і $C = (I_0 R) / S_P$. Тоді рівняння 4 перепишемо в новому вигляді:

$$\Delta U = B \lg (C_{\text{ВИМ}}) - A \pm C \quad (3.14)$$

З рівняння 5 знаходимо концентрацію вимірювального розчину:

$$C_{\text{изм}} = 10^{-\frac{\Delta U + A \pm C}{B}} \quad (3.15)$$

За рахунок використання нововведених постійних в рівняння 6 і застосуванні обчислювальної техніки час на математичну обробку результатів вимірювання, калібрування ІСЕ і побудови градуовального графіка зменшується.

Необхідність розробки метрологічних аспектів оцінки невизначеності іонометричним методом вимірювання з використанням інжекційного способу на кожному етапі контролю параметрів екологічно небезпечних об'єктів являється актуальним. Особливу увагу необхідно приділити пробовідбору та подальшій пробопідготовці. Методики відбору проб завжди повинні передбачати принаймні кілька повторних проб і вимірювань, щоб можна було оцінити невизначеність результатів. З цієї причини особливу увагу слід звертати на мінімізацію потенційних джерел зміщення. До них відносяться можливе зміщення через нерівномірний відбір, обумовлений розміром, об'ємом частинок, щільністю або швидкістю потоку; зміщення у виборі точок відбору проби; вплив різного устаткування для відбору проби та ін. Щоб забезпечити належний контроль або повний опис цих факторів, можуть знадобитися рекомендації фахівців з конкретної методології відбору проб, фахівців по статистиці. Основні рекомендації: спостережувальний або очікуваний розподіл частотності не є нормальним; з достовірною оцінкою невизначеності пов'язані великі фінансові або соціальні наслідки; необхідно визначити довірчі інтервали для оцінок невизначеності або для результатів вимірювань; стратегія відбору проби є більш складною, ніж простий випадковий відбір проб з повторними вимірами [16].

Розроблені два основні підходи до оцінювання невизначеності, пов'язаної з відбором проб. При емпіричному підході [70] виконують багатократний відбір проб і аналіз в різних умовах, щоб кількісно оцінити вплив таких чинників як нерівномірність розподілу визначного елементу в досліджуваному матеріалі або відхилення в процесі застосування однієї або різних методик відбору проби і

розрахувати невизначеність. Модельний підхід [70] використовує попередньо задану модель, згідно з якою виявляють всі складові невизначеності, оцінюють їх кількісно і об'єднують, щоб отримати сумарну оцінку. У цьому підході можна використовувати моделі з теорії відбору проб, які дозволяють оцінити деякі складові невизначеності по характеристикам дисперсних частинок. Внесок відбору проби іноді невеликий, але часто він переважно складає до 90% від загальної дисперсії вимірювання. Якщо в подібних випадках необхідно зменшити сумарну невизначеність і тим самим досягти відповідності поставленої мети вимірювання, потрібно збільшувати частку витрат на відбір проб, а не на хімічний аналіз.

Модельне рівняння вимірювального модуля КСАК активності іонів складових елементів технологічної води з іон-селективним вимірювальним перетворювачем проточного типу модернізовано з рівняння Нерста:

$$\Delta U = U_{\text{вим}} - U_{\text{пор}} = S \cdot \lg(C_{\text{вим}}) - S \cdot \lg(C_{\text{пор}}) \pm (I_0 \cdot R) / S_p,$$

де ΔU - різниця потенціалів між вимірювальним електродом і електродом порівняння, мВ;

$U_{\text{вим}}$ і $U_{\text{пор}}$ - потенціал вимірювального електрода і електрода порівняння, відповідно, мВ;

R - універсальна газова постійна, Дж / (моль·К);

$S = 2,3RT / zF$ - Нернстовський кутовий коефіцієнт, дорівнює при 25 °С 59,16 мВ для однозарядних; 29,58 мВ для двозарядних; 19,72 мВ для трьохзарядних іонів;

T - абсолютна температура, К;

z - заряд іона з урахуванням його знака, (+) для катіона і (-) для аніону;

F - постійна Фарадея, Кл / моль;

$C_{\text{вим}}$ і $C_{\text{пор}}$ - концентрація потенціал-визначних іонів у вимірювальному і розчині порівняння (залежить від активності іонів в розчинах) відповідно, моль;

I_0 - стандартна щільність струму обміну для різних оборотних реакцій у водних розчинах, дорівнює від 40 до $5 \cdot 10^{-13}$ А/(см²);

R - опір іонометричного перетворювача, залежить від типу і технології виготовлення електродноактивного матеріалу ІСЕ, сольового містка, конструкції і геометричних параметрів проточних іонометричних перетворювачів (іноді досягає до 1000 МОм), Ом;

S_p - площа контактуємої поверхні вимірювального електрода (залежить від геометрії проточного перетворювача), см².

На аналітичний сигнал ПІА впливають два фактори - фізична дисперсія зони зразка в потоці носія і хімічний процес утворення детектуючих частинок. Невизначеність об'єму КСАК по типу В визначається:

$$u_{B(V)} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p \cdot [(2r \cdot l)^2 - (2r)^2]}{96D \cdot \mu} + k^2 \cdot V_c^2 + \left[\frac{\Delta p \cdot [(2r \cdot l)^2 - (2r)^2]}{4 \cdot \mu \cdot l} \right]^2 \cdot C^2,$$

де r, l - параметри змішувача (трубопроводу);

Δp - значення перепаду тиску на кінцях змішувача (трубопроводу);

μ - значення в'язкості води;

D - коефіцієнт дифузії речовини;

V_c - об'єм проточного детектора;

k - стала пропорційності;

C - постійна часу підсилювача

Об'єм проточного детектора обмежений розмірами робочої прокладки. Якщо змінювати геометричні параметри робочої прокладки, то можна змінювати сталу пропорційності для різних типів щілинного планарного проточного детектора.

Згідно образно-знакових моделей планарних детекторів з селективною мембраною та за методом концентраційного елемента представленими на рис. 3.11, стала пропорційності буде залежити в першому випадку від геометричних параметрів проточного каналу (довжини, висоти та ширини) та в іншому випадку – від відстані між електродами.

У зв'язку з тим, що детектор являє собою тонкощільний проточний перетворювач без внутрішніх розчинів, то стандартний постійний потенціал чутливого елемента (електрода порівняння) приведений до нуля.

Обидва електроди - вимірювальний і порівняння були виготовлені способом в однакових умовах, що знизило внесок невизначеності технології виготовлення в умовах вимірювання.

У розрахунках брали стандартну невизначеність, обумовленої джерелами невизначеності, що мають систематичний характер і вважали зазначений розподіл значень величин всередині кордонів рівномірним. Складові невизначеності буферного розчину [71] були оцінені з урахуванням можливості впливу заважаючих іонів і впливу іонної сили технологічної води.

Пристрій інжекційного аналізу має функції, що дозволяють знизити невизначеності вимірювань типу В, визначає придатність електродів до вимірювань, запам'ятовує результати вимірювань, а також підтримує стандартні методики вимірювання.

До основних складових невизначеності вимірювання за типом В [124,125] можна віднести:

- 1) невизначеність вимірювання ЕРС, температури, термокомпенсації і невизначеності від впливових величин (кліматичних і механічних), вимірювальної схеми;
- 2) невизначеність градування, в яку входить невизначеність буферного розчину разом з невизначеністю приладу.

Невизначеність вимірювального модуля не обмежується тільки невизначеністю вимірювального приладу, також необхідно враховувати невизначеність вимірювального перетворювача з характеристиками вимірювального та порівняльного електродів і датчика температури. Крім інструментальної невизначеності існує невизначеність методики вимірювань, яку зазвичай не оцінюють, через різноманіття самих методик, однак необхідно досліджувати всі їх види типу В.

До невизначеності типу В при використанні буферних, градуювальних, повірочних розчинів можна віднести наступні її складові:

- $u_B(gp)$ невизначеність терміну, умов зберігання та наявності домішок в еталонних порошках з яких будуть приготовлені розчини;
- $u_B(mu)$ невизначеність використання мірного посуду;
- $u_B(md)$ невизначеність використання вимірювальних ваг і дозування еталонних порошків в мірний посуд;
- $u_B(dw)$ невизначеність складу та умов зберігання дистильованої води для приготування і розведення розчинів;
- $u_B(ps)$ невизначеність дозування, змішування еталонних порошків і дистильованої води при приготуванні розчинів складної форми;
- $u_B(sm)$ невизначеність розрахунків при приготуванні розчинів складної форми в мірний посуд різного об'єму;
- $u_B(s)$ невизначеність терміну та умов зберігання самих розчинів;
- $u_B(ds)$ невизначеність роботи дозувальної системи і її вплив на вимірювання при інжекції різних типів розчинів з різними концентраціями;
- $u_B(d)$ невизначеність вимірювального перетворювача від впливу розчинів на поверхню потенціал-визначної мембрани електродів;
- $u_B(T)$ невизначеність температурних умов виготовлення розчинів, градуювання, повірки та вимірювання;
- $u_B(g)$ невизначеність частоти градуювання перетворювача в низьких концентраціях вимірювання або близьких до гранично-допустимих концентрацій;
- $u_B(l)$ невизначеність лінійності градуювальної характеристики і внесення в пам'ять мікроконтролера поправок;
- $u_B(ii)$ невизначеність впливу присутніх іонів, що заважають в розчинах на процес вимірювання і забруднення і розчинення поверхні потенціал-визначної мембрани електродів;
- $u_B(ba)$ невизначеність від дії буферної добавки при маскуванні заважають іонів;

- $u_B(c)$ невизначеність відповідності активності і концентрації і впливу іонної сили розчину на вимірювання.

З огляду на розраховані описані невизначеності типу В, невизначеності на кожному з етапів перетворення вимірювального сигналу, комбіновану невизначеність вимірювального каналу активності іонів і аналізуючи отримані результати, видно, що максимальна невизначеність має первинний іон-селективний вимірювальний перетворювач чи проточний щілинний детектор.

Невизначеність методик вимірювання, особливо важлива при вимірах в пристроях інжекційного аналізу. Пристрій інжекційного аналізу зазвичай має функції, які дозволяють перераховувати показання рХ в значеннях концентрації. Але показання рХ залежить від використовуваної методики вимірювань. Як правило, невизначеність не враховує факт залежності рХ від методики вимірювань і тому нормує характеристики перерахунку рХ в значення концентрації в умовах заміни вимірювальних і порівняльних електродів імітаторами електродів.

Компютеризована система автоматичного контролю на основі проточно-інжекційного іонометричного методу аналізу має ряд переваг перед іншою електрохімічною апаратурою. Вимірювання, засновані на прямій потенціометрії (вимірювання різниці ЕРС гальванічного елемента в залежності від зміни концентрації аналізованої проби), характеризуються високою чутливістю і точністю, порівнянної з точністю фотометрической, спектральної або атомно-абсорбційної КИТ, великий прецизійних і хорошою експресному аналізу [112-119].

Для отримання точних результатів вимірювань КСАК необхідно виконувати основні вимоги та рекомендації при роботі з іонселективними електродами.

1. рН розчину впливає на роботу КСАК, на рівновагу в якому беруть участь в аналізованій пробі заважаючі вимірюванню домішки. рН розчину необхідно регулювати. Досить підтримувати рН постійним в деякому інтервалі значень, а не при одній точно певній величині.

2. Іонна сила розчину впливає на коефіцієнти активності присутніх в розчині іонів і на значення потенціалів рідинного з'єднання електродної системи. Необхідно підтримувати іонну силу розчину постійною в усій серії пов'язаних між собою

вимірювань приблизно від 0,1 до 0,2 М. При аналізі технологічної води будь-якого типу необхідно значення іонної сили фонового електроліту підтримувати на один порядок більше, ніж значення іонної сили розчину, який аналізують.

3. Якщо заважаючі речовини присутні в концентрації настільки високою, що вони викликають значні похибки вимірювання, то ці речовини повинні бути видалені з розчину або замасковані. Використання в якості фонового електроліту буферного розчину, який одночасно маскує заважаючі домішки та встановлює оптимальні значення рН і іонної сили.

4. Проблема підвищення селективності визначення часто ефективно вирішується використанням проточних методів:

- безперервного проточного аналізу (БПА);
- проточно - інжекційного аналізу (ПІА);
- інжекційного аналізу (ІА).
- непроточних (порційних) інжекційного аналізу (НІА).

При проходженні аналізованої проби відносно поверхні мембрани іонселективного електрода відбувається безперервне відведення продуктів її розчинення з дифузійної зони біля границі розділу фаз і за рахунок цього, зменшується час відгуку до 5 с, знижується межа виявлення до 10^{-8} - 10^{-9} М, підвищується точність вимірювання .

5. Якщо похибка вимірювання, що викликана коливаннями температури, не перевищує допустимого рівня, температуру слід підтримувати постійною з точністю $\pm 0,5$ °С. Якщо накладається підвищена точність на вимірювання, розчини термостатують з точністю $\pm 0,1$ °С.

Рекомендація: проведення вимірювань при температурі 25 - 30 °С, але це, як правило, неможливо.

Величина похибки температурного ефекту залежить від самої зміни температури, а також методики проведення вимірювання і природи аналізованої проби:

а) при роботі з постійним калібрувальним графіком температури стандартних розчинів, аналізованої проби, фонового (буферного) електроліту повинні бути рівними один одному і збігатися з температурою побудови калібрувального графіка;

б) похибка, обумовлена різницею температур між стандартним розчином з додаванням фонового (буферного) електроліту і аналізованої проби, буде збільшуватися з різницею концентрацій між даними розчинами;

в) різні типи іонселективних електродів, комбінованих електродних систем мають свої температурні ефекти з-за своїх конструктивних особливостей;

г) різні конструкції електродів порівняння по різному сприймають температурний гістерезис. При винесенні електрода порівняння з проточного детектора повністю усувається вплив зміни температури аналізованої проби на точність вимірювання;

д) вся КСАК дозволяється коригувати зміну крутизни електродної функції в залежності від зміни температури.

6. Для правильного функціонування іонселективних електродів потрібне попереднє концентрування, тобто вимочування іонселективних електродів в розчині визначаємого іона з концентрацією визначаємого іона, відповідної приблизно середині лінійного діапазону концентрацій (близько 10^{-3} - 10^{-4} М), і наступні вимірювання при різних концентраціях визначаємого іона до тих пір, поки час відгуку іонселективного електрода не стане швидким і відтвореним.

7. Ефект пам'яті (аналіз менш концентрованих розчинів після більш концентрованих і навпаки) усувається перемішуванням аналізованої проби з фоновим (буферним) електролітом або проведенням вимірів в проточних умовах.

8. Під дією деяких сильнодіючих компонентів аналізованої проби поверхня мембрани іонселективного електродів може бути підвержена пасивуванню. Дану мембрану після цього потрібно заново відполірувати або замінити її в електроді. Шліфування поверхні мембрани іонселективного електродів є найбільш радикальним засобом регенерації її поверхні.

9. Для продовження області лінійної електродної функції та її стабілізації в області мікроконцентрацій необхідна обробка розчином противоіона, що входить до

складу електродноактивного компонента мембрани іонселективного електрода, або розчином сильного окислювача. Ефект пам'яті в цьому випадку виявляється незначним.

10. Для точних результатів вимірювань КСАК ефект розширення зони електродної системи повинен бути зменшений. До основних джерел даного ефекту відносяться:

- розмивання речовин в сполучних трубках;
- ефективний робочий об'єм електродної системи;
- динаміка роботи іонселективного електрода;
- робота електродної системи;
- робота реєструючого пристрою.

Для зменшення розмивання зони електродної системи необхідно, щоб швидкість потоку була невисокою (3 - 12 мкл/с), з'єднувальні трубки були короткими і вузькими, об'єм детектора був малим, відгук електродної системи був малим (близько 5 с). Сигнал КСАК повинен в мінімальній ступені залежати від швидкості потоку і від змін температури. Іонселективний електрод КСАК повинен бути селективним до потенціал-визначного йону.

Для цілей високопрецизійного контролю технологічних процесів хімічної промисловості, моніторингу параметрів навколишнього природного середовища найбільш ефективні КСАК з використанням іонселективних електродів в якості детектуючого пристрою.

При виконанні вищевказаних вимог і рекомендацій вимірювання на основі прямої потенціометрії матимуть високу точність. Простота апаратного оформлення, можливість автоматизації САК, широке залучення мікропроцесорної техніки для розрахунку результатів вимірювання і зберігання інформації відкривають широкі можливості для подальшого розвитку КСАК і використання її для аналізу і контролю технологічних і природних об'єктів.

Висновки до розділу 3

В результаті дослідження апаратного і програмного забезпечення інформаційно-вимірювальної системи контролю якості технологічної води, а також проведення експериментальних досліджень і розрахунків метрологічних характеристик первинних перетворювачів, елементів для пристроїв комп'ютеризованої системи автоматичного контролю якості технологічної води встановлено, що:

- переведення первинних перетворювачів, елементів і пристроїв вимірювального модуля комп'ютеризованої системи автоматичного контролю в проточний тонкошаровий планарний вид забезпечує підвищення їх метрологічних характеристик за рахунок поліпшення гідродинамічних параметрів системи;

- застосування об'єктно-орієнтованого аналізу при проведенні активного експерименту дає можливість використання відомих сучасних програмних засобів автоматизації моделювання систем;

- застосування блочно-модульного методу для розробки схем вимірювання КСАК дає можливість використання САК на різних етапах хіміко-технологічного процесу;

- застосування моделювання вимірювального модуля в FlowVision дає можливість візуалізації процесу вимірювання з метою оптимізації режимів роботи КСАК.

- перевага розробленого методу калібрування ІСЕ в ПІА в області концентрацій полягає в тому, що в процесі вимірювання різниці потенціалів між стандартним розчином (використовували граничнодопустиму концентрацію потенціал-визначного іона або кратну їй концентрацію) і носієм вся проточна система САК промивається носієм, усувається або зменшується ефект пам'яті, що тягне за собою збільшення точності подальшої серії однотипних аналізів. Час необхідний для калібрування ПІ становить близько 10 с і забезпечує відведення попереднього розчину і самовідновлення робочої поверхні ІСЕ. Зменшується

похибка від зміни температури аналізованого розчину при іонометричних вимірах в потоці.

- невизначеність пробовідбірної модуля КСАК можна виключити або привести до 0 при багатократному та достатньому згідно стандартів по об'єму відбору з урахуванням місця, часу відбору та фізичних властивостей проби та використання емпіричного підходу до оцінки невизначеності. В подальшому при використанні ультразвукової пробопідготовки можна виділити потенціал-визначні елементи та звести поправки до 0 в розрахунки невизначеності;

- складові невизначеності типу В при використанні буферних, градуювальних, повірочних розчинів можна виключити або привести до 0 при використанні стандартних методик вимірювання або розробки методик вимірювання з використанням проточних методів аналізу. При використанні свіжоприготовлених розчинів, дистильованої води, оптичних вимірювальних ваг можна привести до 0 невизначеності $u_B(rp)$, $u_B(mu)$, $u_B(md)$, $u_B(dw)$, $u_B(ps)$, $u_B(sm)$, $u_B(s)$, $u_B(ds)$;

- невизначеності $u_B(d)$, $u_B(T)$, $u_B(g)$, $u_B(l)$ можна зменшити за рахунок застосування більш досконалої вимірювальної техніки, підбору підсилювачів, АЦП, розробки метрологічного забезпечення умов градуювання, повірки та вимірювання для проточних методів, а також внесення поправок у виміри за допомогою допоміжного вимірювального пристрою;

- невизначеності $u_B(ii)$, $u_B(ba)$, $u_B(c)$ можна зменшити за рахунок оптимізації застосування буферних розчинів безпосередньо для кожного визначаємого компонента і конкретного об'єкта навколишнього середовища або технологічного процесу.

РОЗДІЛ 4

АНАЛІЗ І УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

4.1 Розробка методу дослідження проточно-інжекційного іонометричного методу для визначення концентрації фторид-іонів

Для визначення фторид-іонів в різних об'єктах навколишнього середовища і технологічних розчинах найбільший інтерес представляє собою кристалічний твердий мембранний електрод, особливостями якого є мала інерційність, тривалий термін роботи, хімічна стійкість по відношенню до багатьох кислот і лугів, Нернстовський характер залежності електродної функції, що зберігається в інтервалі кількох порядків зміни активності фторид-іонів, відсутність впливу окислювачів і відновників, які присутні в розчинах [120].

У основі роботи кристала LaF_3 лежить уявлення про іонний механізм провідності, що вже проявляється при кімнатній температурі. Перенесення заряду в кристалі відбувається іонами фтору за рахунок дефектів в кристалічній решітці. Вакансії займаються вільними сусідніми іонами, які мають фіксовані розміри, форму і розподіл заряду. Інші типи іонів, які відрізняються зарядом або розмірами не можуть брати участь в перенесенні струму через кристал [120]. Тому кристал LaF_3 є чутливим і селективним елементом детектора на фторид-іони.

Фоновий електроліт підтримує постійну іонну силу і надає розчину кращу електропровідність. Для вирішення більш складних завдань в якості фонового електроліту вибираємо буферний розчин, що наряду з тими ж характеристиками фонового електроліту має ще й інші. Буферний розчин підтримує постійне значення іонної сили розчину μ незалежно від його розведення, тобто протягом ряду багаторазових вимірювань μ розчину, яка має буферну добавку, залишається постійною або змінює незначно. Іншою перевагою буферного розчину є маскування іонів, що заважають при визначенні потенціал-визначаємого іона. Буферний розчин розбиває комплексні сполуки іонів і переводить їх у вільний стан. Крім вище

згаданого, фоновий електроліт і буферний розчин не повинні мати потенціал-визначаємого іона, або необхідно знати з високою точністю його концентрацію [].

Для вимірювання концентрації фторид-іонів запропоновані наступні буферні розчини: ацетатний, цитратний, нітратний, перекис водню, ДТПА, цитратно-спиртовий, цитратно-амонійний, сульфосаліцилатний, БРОІС I, II, III, трилон Б, ацетатно-цитратний, ацетатно-уротропіновий, ацетатно-спиртовий, уротропіновий, амонійно-ацетатний, гексаметилентетрамін, фосфатний, TISAB I, II, III, гексамін, ДЦГТУ, ацетатно-нітратно-цитратний, солі цирконію, торію і лантану, Тайрон, ЦДТА, аміачний, цитратно-перхлоратний.

Для більш чутливого і селективного визначення фторид-іонів в технологічних розчинах був проведений раціональний вибір складу буферного розчину, яка показана на рисунку.

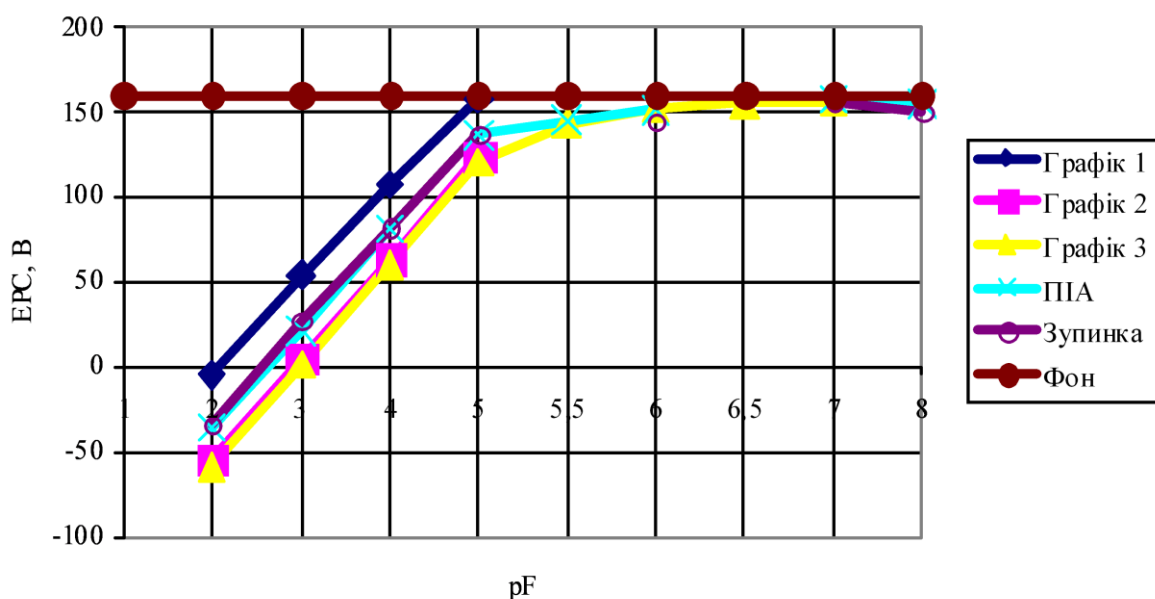


Рисунок 4.1 - знакова модель вибору фонового електроліту для проточно-інжекційного іонометричного визначення фторид-іонів

Приготування буферного розчину (рН 5,0 - 5,5)

У мірну колбу ємністю 1000 см³ наливаємо приблизно 0,25 мл води, потім послідовно розчиняють 19 мг фториду натрію, 1 г ЕДТА, 16,4 г ацетату натрію, 1,55 г цитрату натрію, 7,46 г хлориду калію. Після розчинення останнього компонента

розчин доводимо до мітки дистильованою водою і ретельно перемішуємо. Зберігаємо в поліетиленовому посуді не більше 1 міс.

Приготування фонового розчину

У 100 см³ дистильованої води при температурі 50 – 60 °С розчиняємо 7,455 г хлориду калію.

Приготування градуювальних розчинів

Градуювальні розчини готуємо з масовою концентрацією фторидів 1,9 г/дм³ (молярною концентрацією $1 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³).

Для приготування градуювального розчину № 1 (pF = 2) з молярною концентрацією фторидів $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ відбираємо 19,0 см³ розчину за допомогою чистої сухої градуйованої піпетки ємністю 25 см³, поміщаємо його в мірну колбу ємністю 100 см³, доводимо дистильованою водою до мітки і перемішуємо.

Для приготування градуювального розчину № 2 (pF = 3) з молярною концентрацією фторидів $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ відбираємо піпеткою з однієї відмітки 10,0 см³ градуювального розчину № 1 з молярною концентрацією фторидів $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, поміщаємо його в мірну колбу ємністю 100 см³, доводимо дистильованою водою до мітки і перемішуємо.

Для приготування градуювального розчину № 3 (pF = 4) з молярною концентрацією фторидів $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ відбираємо 1,0 см³ градуювального розчину № 1 з молярною концентрацією фторидів $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ за допомогою градуйованої піпетки ємністю 5 см³, поміщаємо його в мірну колбу ємністю 100 см³, доводимо дистильованою водою до мітки і перемішуємо.

Для приготування градуювального розчину № 4 (pF = 5) з молярною концентрацією фторидів $1,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ відбираємо піпеткою з однієї відмітки 1,0 см³ градуювального розчину № 3 з молярною концентрацією фторидів $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, поміщаємо його в мірну колбу ємністю 100 см³, доводимо дистильованою водою до мітки і перемішуємо.

Для приготування градуювального розчину № 5 (pF = 6) з молярною концентрацією фторидів $1,00 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ відбираємо піпеткою з однієї відмітки

1,0 см³ градуювального розчину № 4 з молярною концентрацією фторидів 1,00·10⁻⁴ моль/дм³, поміщаємо його в мірну колбу ємністю 100 см³, доводимо дистильованою водою до мітки і перемішуємо.

Для приготування градуювального розчину № 6 (pF = 7) з молярною концентрацією фторидів 1,00·10⁻⁷ моль/дм³ відбираємо піпеткою з однієї відмітки 1,0 см³ градуювального розчину № 5 з молярною концентрацією фторидів 1,00·10⁻⁵ моль/дм³, поміщаємо його в мірну колбу ємністю 100 см³, доводимо дистильованою водою до мітки і перемішуємо.

Градуювальні розчини фторидів зберігаємо в поліетиленовій або поліпропіленовій посуді з щільно закритою пробкою. Градуювальний розчин № 1 зберігаємо не більше 3 місяців, розчини № 2, 3 - не більше 1 місяця, розчини № 4, 5 - не більше 2 тижнів, розчини № 6, 7 - не більше 5 днів.

Встановлення градуювальної залежності

У чистий поліетиленовий посуд ємністю 20 см³ поміщають по 15 см³ кожного з градуювальних розчинів № 1 - 6. Капіляр з КСАК занурюємо в розчин та включаємо електромагнітний насос. Проводимо вимірювання потенціалу в градуювальних розчинах від меншої концентрації фторидів (1·10⁻⁶ моль/дм³) до більшої (1·10⁻² моль/дм³). Температура і швидкість протікання розчинів повинні бути однаковими при всіх вимірах. Показання КСАК записують після встановлення постійного значення потенціалу. Час його встановлення залежить від концентрації фторидів в градуювальних розчинах та швидкості його протікання в капілярах і становить декілька секунд. Одночасно вимірюють і записують температуру градуювальних розчинів. Різниця в температурі для різних градуювальних розчинів має бути щодня не більше 1 °С.

Для кожного градуювального розчину проводимо по три паралельних вимірювання потенціалу і за результат приймаємо середнє арифметичне. Градуювальну залежність розраховують методом найменших квадратів в координатах: значення pF градуювальних розчинів - відповідні їм значення потенціалу в мілівольтах.

Градувальну залежність встановлюємо кожен раз при виконанні вимірів масової концентрації фторидів в пробах води.

Якщо в аналізованих пробах масова концентрація фторидів не перевищує 10 мг/дм³, градувальну залежність встановлюємо, використовуючи градувальні розчини № 2 - 6.

Контроль стабільності градувальної характеристики

Засобами контролю є градувальні розчини № 1 - 6 (не менше 3-х). Градувальна характеристика вважається стабільною при виконанні умови

$$|X - C_m| \leq u_R,$$

де X - результат контрольного вимірювання масової концентрації фторидів в градувальному розчині, мг/дм³;

C_m - приписане значення масової концентрації фторидів в градувальному розчині, мг/дм³;

u_R – невизначеність показника відтворюваності для концентрації C_m, мг/дм³.

Якщо умова стабільності не виконується для одного градувального розчину, виконуємо повторне вимірювання цього розчину для виключення результату, що містить грубу похибку. При повторному невиконанні умови, з'ясовуємо причини нестабільності, усуваємо їх і повторюємо вимірювання.

Виконання вимірювань при відсутності заважаючих елементів

Включаємо КСАК. Перемикаємо двоходовим краном на поліетиленовий посуд з фоновим електролітом КСІ. Проводять вимірювання потенціалу вимірювального електрода. Показання КСАК записуємо після встановлення постійного значення потенціалу. Після закінчення вимірювання систему промиваємо дистильованою водою шляхом перемикання двоходового крану. Проводимо три паралельних вимірювання потенціалу в аналізованій пробі води.

Температура аналізованих проб не повинна відрізнятися від температури градувальних розчинів більш, ніж на ± 1 °С.

Виконання вимірювань при наявності заважаючих елементів

Виконання вимірювань масової концентрації фторидів з іонселективного електродом можуть заважати речовини, що утворюють плівку на робочій поверхні електрода. У таких випадках для виконання вимірювань доцільно використовувати іншу методику. Дуже каламутні проби фільтруємо через фільтр та проводимо ультразвукову пробопідготовку.

Фториди утворюють досить міцні комплекси з рядом металів. Найбільший вплив при аналізі природних і очищених стічних та технологічних вод надають високі концентрації заліза і алюмінію. Додавання буферного розчину, що містить в своєму складі ацетат натрію, цитрат натрію, ЕДТА, в значній мірі зменшує їх вплив за рахунок руйнування комплексів.

Обчислення та оформлення результатів вимірювань

Значення рF в аналізованих пробах води знаходимо за градуовальною залежністю або знаходимо по таблиці.

При використанні для виконання вимірювань комп'ютеризованої системи автоматичного контролю, що має програму обробки даних, значення масової концентрації фторидів зчитуємо безпосередньо з дисплея.

Результат вимірювань записуємо як:

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \text{ (P = 0.95)}$$

де \bar{X} - середнє арифметичне значення трьох результатів, різниця між якими не повинна перевищувати межі повторюваності r_n ($3,31 \cdot \sigma$).

$\pm \Delta$ - границі характеристики похибки результатів вимірювань для даної масової концентрації фторидів.

Чисельні значення результату вимірювання повинні закінчуватися цифрою того ж розряду, що і значення характеристики похибки, які не повинні містити більше двох значущих цифр.

Контроль якості результатів вимірювань при реалізації методики в лабораторії

Контроль якості результатів вимірювань при реалізації методики в лабораторії передбачає:

- оперативний контроль процедури виконання вимірювань (на основі оцінки повторюваності, похибки при реалізації окремо взятої контрольної процедури);
- контроль стабільності результатів вимірювань (на основі контролю стабільності середнє відхилення повторюваності, похибки).

Алгоритм оперативного контролю повторюваності

Контроль повторюваності здійснюємо для кожного з результатів вимірювань, отриманих відповідно до методики. Для цього відібрану пробу води ділимо на три частини і виконуємо вимірювання.

Результат контрольної процедури r_k , мг/дм³ розраховуємо за формулою:

$$r_k = | X_{\text{макс}} - X_{\text{мін}} |,$$

де $X_{\text{макс}}$, $X_{\text{мін}}$ - максимальний і мінімальний результати вимірювань масової концентрації фторидів в пробі, мг/дм³.

Межа повторюваності r_n , мг/дм³ розраховуємо за формулою:

$$r_n = 3,31 \cdot \sigma_r.$$

Результат контрольної процедури повинен задовольняти умові:

$$r_k \leq r_n.$$

При недотриманні умови виконуємо ще три виміри і порівнюємо різницю між максимальним і мінімальним результатами з нормативом контролю рівним $4,03 \cdot \sigma_r$.

Устаткування. Для вимірювання різниці потенціалів використовували іономер універсальний ЕВ-74. Для безперервного прокачування розчинів носія і реагентів використовували перистальтичний насос НП-1М і заново розроблений

електромагнітний насос. Кристалічна мембрана з фториду лантану використовувалася як чутливий елемент детектора з електрода фторидного (виробник-підприємство п/я М-5649). Хлоридселективні електроди виготовлялися лабораторним методом. Блоки аналізатора - кран-дозатор, аналітичний модуль, реактор, детектор - виготовлені в лабораторних умовах і мають заново розроблені конструкції.

У роботах [119,120] представлені методики визначення фторид-іонів в різноманітних об'єктах навколишнього середовища і технологічних розчинах.

Для перевірки роботи проточно-інжекційного іонометричного аналізатора і методики вимірювання автором проведено апробацію його роботи на визначення фторид-іонів в наступних джерелах його можливої наявності:

- водопровідна та кип'ячена водопровідна вода, м Черкаси;
- вода колодязна с. Великі Канівці;
- мінеральне добриво для кімнатних рослин "Віта";
- скважна вода тролейбусного управління, м Черкаси;
- рідке комплексне добриво, виробник ВАТ "Азот", м Черкаси;
- зубні пастки вітчизняного і зарубіжного виробництва;
- скважних і кринична вода, с. Тубільці;
- морська вода, лиман Куяльник, г. Одеса;
- дощова вода, м Черкаси;
- стічна вода ВАТ "Азот", зливової каналізація, 20 колодязь і 20 камера.

Таблиця 4.1 - Результати вимірювання і градування фторид-селективного електрода

Концентрація, рF	Сигнал, мВ	Концентрація, рF	Сигнал, мВ
2	-100, -99	5,5	105,106
3	-40	5,6	107
4	22,20,19	5,7	108,109
5	75,74,79	5,8	110,111

5,1	86,87	5,9	112
5,2	93,94	6	113,114
5,3	99,100	Фоновий електроліт	126
5,4	103,104	Вода	129

Межа виявлення в експрес-аналізі 5,3 рF.

Таблиця 4.2 - Результати вимірювання і градуювання фторид-селективного електрода при використанні в якості стандартного розчину 3 рF

Концентрація, рF	Сигнал, мВ	Концентрація, рF	Сигнал, мВ
2	-59,-58,-60,-63	7	154,155,153
3	0,1,2	6	152
4	57,59,62,60	6,5	154,155
5	118,120,124,120,117	Фоновий електроліт	167,161
5,5	142,144	Вода питна	134,135,136

4.2 Реалізація системи автоматичного контролю на основі проточно-інжекційного іонометричного методу для визначення концентрації іонів активного хлору

Електроди з гетерогенною мембраною - це електроди, в яких електродно-активна речовина розподілена в інертній матриці. Оскільки добитися рівномірного розподілу активної речовини в інертній матриці досить складно, селективність і чутливість цих електродів невисока [112].

Зазвичай в якості інертної матриці використовують полістирол, силіконовий компаунд, парафін, політетрафторетилен, графіт і полістирол, фторопластову емульсію, каучук, полівінілхлорид, щеплений сополімер на полімерній основі з акрилонітрилом, клей БФ.

Як показали дослідження, формування електродноактивної речовини на електрод відбувається приблизно за 24 сек. Повторюваність нанесення

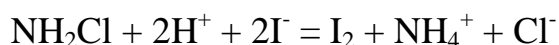
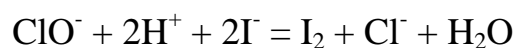
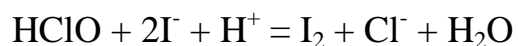
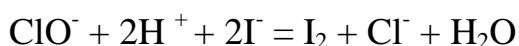
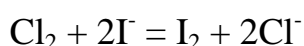
електродноактивної речовини на електрод не перевищувала 2%. Нанесення повторювалося після кожного полірування електрода.

Отриманий йодид-селективний електрод володіє наступними характеристиками - товщина мембрани δ_M близько 10 мкм, що в 100 разів менше за товщину електрода фірми Radelkis. Опір отриманого електрода становить 1,3 МОм, що відповідає опору електрода фірми Radelkis.

Для дослідження селективності і чутливості йодид-селективного електрода ми використовували його в якості електрода в парі зі скловуглецевим і платиновим електродами, чутливими до окисно-відновної пари I_2/I^- . Розчини KI 10^{-3} М (хч) і I_2 були підготовлені як імітаційні градууювальні розчини на наявність іонів активного хлору в технологічних розчинах.

Йодометричний метод заснований на здатності активного хлору витіснити йод з його з'єднань.

Методика, заснована на йодометричному методі, набула широкого поширення в лабораторній аналітичній практиці, цьому сприяє також виробництво стандартного зразка йодату калію (імітатора залишкового активного хлору), який використовується для метрологічного забезпечення цієї методики виконання вимірювань.



Приготування фонового розчину

У 100 см³ дистильованої води при температурі 50 – 60 °С розчиняємо 1,66 г йодиду калію.

Приготування імітаційних градууювальних розчинів

Імітаційні градуювальні розчини готуємо з масовою концентрацією йоду 0,05 г/дм³ (молярною концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³).

Для приготування основного імітаційного градуювального розчину № 1 ($pI_2=3$) з молярною концентрацією іонів йоду $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ беремо 0,05 г I₂ поміщаємо в мірну колбу ємністю 200 см³, доводимо дистильованою водою до мітки і перемішуємо. Отримаємо розчин з концентрацією йоду 0,25 г/см³.

Для приготування градуювального розчину № 2 ($pI_2 = 4$) з молярною концентрацією іонів йоду $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ відбираємо 10,0 см³ розчину № 1 за допомогою чистої сухої градуйованої піпетки ємністю 25 см³, поміщаємо його в мірну колбу ємністю 200 см³, доводимо дистильованою водою до мітки і перемішуємо. Отримаємо розчин з концентрацією йоду 0,025 г/см³.

Для приготування градуювального розчину № 3 ($pI_2 = 5$) з молярною концентрацією іонів йоду $1,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ відбираємо піпеткою з однієї відміткою 1,0 см³ градуювального розчину № 1 з молярною концентрацією іонів йоду $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, поміщаємо його в мірну колбу ємністю 200 см³, доводимо дистильованою водою до мітки і перемішуємо. Отримаємо розчин з концентрацією йоду 0,0025 г/см³.

Для приготування градуювального розчину № 4 ($pI_2 = 6$) з молярною концентрацією іонів йоду $1,00 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ відбираємо 1,0 см³ градуювального розчину № 3 з молярною концентрацією іонів йоду $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ за допомогою градуйованої піпетки ємністю 5 см³, поміщаємо його в мірну колбу ємністю 200 см³, доводимо дистильованою водою до мітки і перемішуємо. Отримаємо розчин з концентрацією йоду 0,00025 г/см³.

Градуювальні розчини іонів йоду зберігаємо в поліетиленовій або поліпропіленовій посуді з щільно закритою пробкою. Градуювальний розчин № 1 зберігаємо не більше 3 місяців, розчини № 2, 3 - не більше 1 місяця, розчини № 4, 5 - не більше 2 тижнів, розчин № 6 - не більше 5 днів.

Встановлення градуювальної залежності

У чистий поліетиленовий посуд ємністю 20 см³ поміщають по 15 см³ кожного з градуювальних розчинів № 1 - 4. Капіляр з КСАК занурюємо в розчин та

включаємо електромагнітний насос. Проводимо вимірювання потенціалу в градуювальних розчинах від меншої концентрації іонів йоду ($1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³) до більшої ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) з додаванням фонового електроліту. Температура і швидкість протікання розчинів підтримуємо однаковими при всіх вимірах. Показання КСАК записуємо після встановлення постійного значення потенціалу. Час його встановлення залежить від концентрації іонів йоду в градуювальних розчинах та швидкості його протікання в капілярах і становить декілька секунд. Одночасно вимірюємо і записуємо температуру градуювальних розчинів. Різниця в температурі для різних градуювальних розчинів має бути щодня не більше 1 °С.

Для кожного градуювального розчину проводимо по три паралельних вимірювання потенціалу і за результат приймаємо середнє арифметичне. Градуювальну залежність розраховують методом найменших квадратів в координатах: значення pI_2 градуювальних розчинів - відповідні їм значення потенціалу в мілівольтах. Вимірювання проводимо в парі: вимірювальний електрод – скловуглецевий та платиновий. В обох випадках в якості електроду порівняння використовували йодидселективний електрод лабораторного виготовлення.

Визначення починали відразу ж після відбору градуювальних розчинів. При проведенні аналізу уникали впливу на градуювальний розчин яскравого світла, перемішування, підігріву.

Йодид-селективний електрод перед початком вимірювання 24 години вимочували в розчині $KI 10^{-3}$ М. Результатом вимірювання в стаціонарних умовах і з застосуванням проточно-інжекційного методу аналізу (ПІА) в проточному вимірювальному перетворювачі, представленому на рис. 4.2, підтвердили збільшення чутливості і селективності вимірювання в середньому на 2 % для платинового електрода і на 5 % для скловуглецевого електрода. Діапазон вимірювання концентрації активного хлору становить 0,25-250 мг / л.

Робочий об'єм планарного проточного вимірювального перетворювача складає 3 мм³. Швидкість потоку регулювалася за допомогою перистальтичного насоса і розробленого авторами електромагнітного та становила 2-12 мл / с.

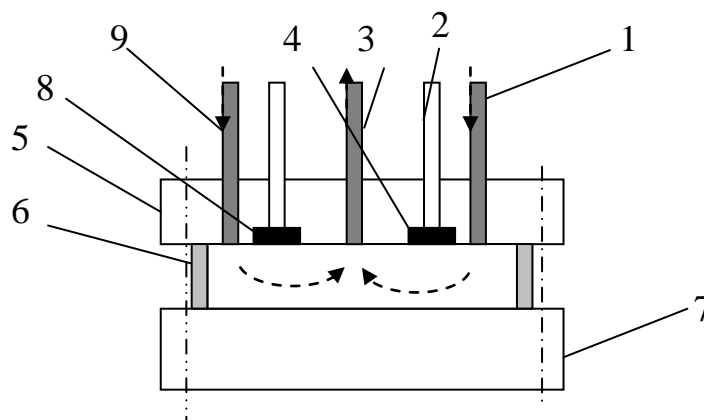


Рисунок 4.2 - Образно-знакова модель планарного проточного вимірювального перетворювача: 1 - вхідний капіляр для стандартного розчину (фоновий електроліт + KI); 2 - металевий контакт; 3 - вихідний капіляр; 4 - йодид-селективний електрод; 5 - верхня панель; 6 - прокладка, яка забезпечує робочий об'єм детектора; 7 - нижня панель; 8 – скловуглецевий або платиновий електрод; 9 - вхідний капіляр для проби (імітація наявності активного хлору)

Для перевірки роботи та повторюваності результатів контрольної процедури вимірювання іонів йоду в імітаційних градуовальних розчинах запропоновано вимірювання з використанням вищезгаданих пар електродів в бік збільшення та зменшення концентрації pI_2 від 1 до 4 порядків.

Концентрація, pI_2	Платиновий електрод – йодид- селективний електрод	Скловуглецевий електрод - йодид- селективний електрод
5	483, 485	360, 360
4	483	400
5	490	350
3	490, 488	420, 419
5	490	350
2	509, 507	460, 464
5	490	340
1	539, 541	518, 520

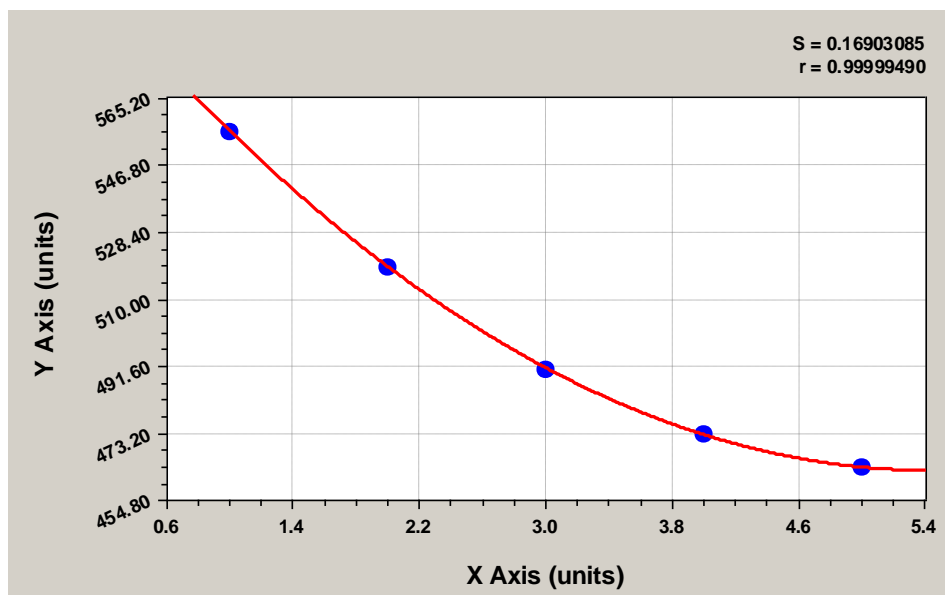


Рисунок 4.3 – Знакова модель вимірювання концентрації іонів активного хлору в імітаційних розчинах з використанням в якості електроду порівняння йодид-селективного електроду в парі зі скловуглецевим електродом (квадратична модель: $y=a+bx+cx^2$ з коефіцієнтами даних: $a = 602.6$, $b = - 51.285714$ та $c = 4.7142857$, стандартна помилка $S=0.16903090$ та коефіцієнт кореляції: $r=0.9999949$)

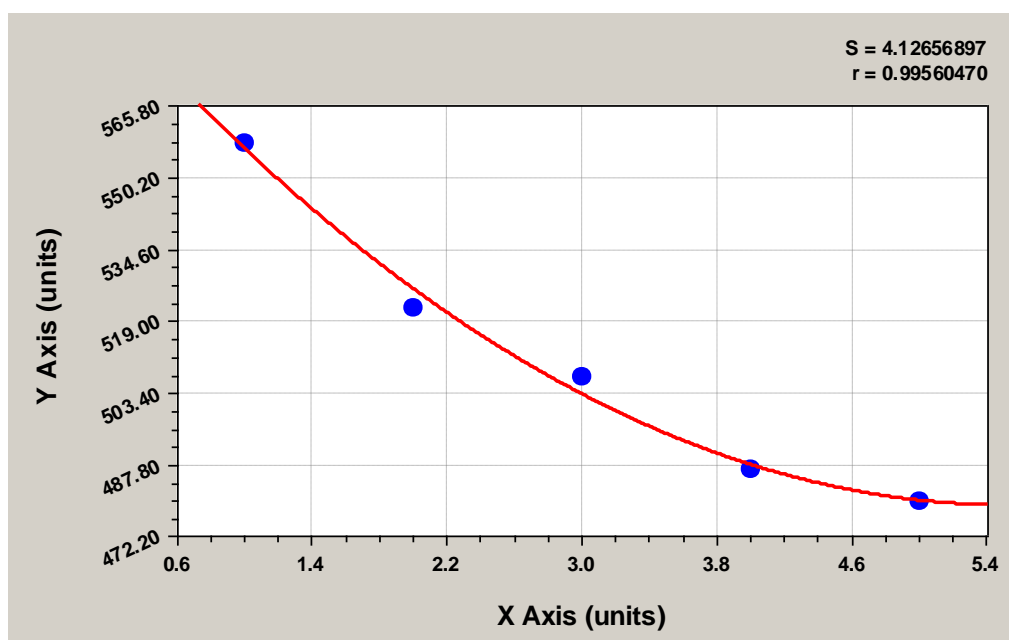


Рисунок 4.4 – Знакова модель вимірювання концентрації іонів активного хлору в імітаційних розчинах з використанням в якості електроду порівняння йодид-селективного електроду в парі з платиновим електродом (квадратична модель: $y=a+bx+cx^2$ з коефіцієнтами даних: $a = 594.6$, $b = - 41.814286$ та $c = 3.7857143$, стандартна помилка $S=4.1265690$ та коефіцієнт кореляції: $r=0.9956047$)

Застосування проточно-інжекційного методу аналізу дозволило розширити діапазон вимірювання концентрації іонів активного хлору в імітаційних розчинах за рахунок застосування розробленого йодид-селективного електрода і гідродинамічних параметрів проточних вимірювальних перетворювачів на 2%.

Показання йодид-селективного електрода в парі зі скловуглецевим електродом практично нічим не відрізняються від показань з платиновим електродом, а отже, платиновий електрод можна замінити більш дешевим і надійним скловуглецевим електродом для вимірювання іонів активного хлору в технологічних зразках хімічної промисловості України.

4.3 Комплекс для реалізації п'єзоелектричного вимірювання тиску

П'єзоелектричні перетворювачі широко застосовуються у вимірювальній техніці (вимірювачі відстаней, тисків, параметрів вібрацій), а також електроакустиці, гідроакустиці, неруйнівному контролю та інших областях науки і техніки [1, 2].

Похибки п'єзокерамічних перетворювачів тиску визначаються, в основному, нестабільністю п'єзомодуль або коефіцієнта електромеханічного зв'язку під дією дестабілізуючих факторів. Одним з найбільш поширених дестабілізуючих впливів є температура. Зміна температури істотно впливає на резонансну частоту, динамічну ємність, на значення п'єзомодуль і діелектричної постійної матеріалу, що призводить до збільшення похибки вимірювання.

Зміна цих параметрів призводить до того, що вихідна напруга п'єзоелектричного перетворювача, викликана впливом вимірюваної фізичної величиною, змінює своє значення, а значить, вноситься похибка в процес вимірювання [4].

Основним елементом вимірювальних ланцюгів п'єзоелектричних датчиків є попередні підсилювачі. Головним завданням попередніх підсилювачів є перетворення високого вхідного імпедансу цих датчиків в більш низький імпеданс,

що допускає безпосереднє з'єднання датчиків з відносно низько імпедансною, вимірювальною, аналізуючою або реєструючою апаратурою.

До інших завдань попередніх підсилювачів відносяться наступні [4]:

- узгодження параметрів, що відображають досліджувані механічні величини, з параметрами сигналів (зокрема, чутливістю) використовуваної апаратури;
- посилення сигналів;
- інтегрування сигналів акселерометрів, пропорційних прискоренню і, отже, отримання сигналів, пропорційних швидкості або переміщенню механічних коливань;
- сигналізація про перевантаження по входу і виходу;
- фільтрація оброблюваних сигналів і, отже, виключення непотрібних або небажаних складових цих сигналів.

Відзначимо, що одночасно з обов'язковим перетворенням імпедансу окремі попередні підсилювачі можуть виконувати всі або лише деякі з перерахованих вище функцій.

Разом з перетворювачами застосовують попередні підсилювачі, що утворюють дві групи:

- підсилювачі заряду, вихідна напруга яких пропорційно поданого на їх вхід заряду. Потрібно підкреслити, що ці підсилювачі не підсилюють електричний заряд;
- підсилювачі напруги, вихідна напруга яких пропорційна поданій на вхід напрузі.

Застосуванню підсилювачів заряду віддається перевага в більшості сучасних віброметричних систем [4].

Основна перевага підсилювачів заряду полягає в тому, що вони виключають вплив довжини сполучних кабелів на загальну чутливість і, отже, допускають застосування кабелів практично будь-якої довжини. Зміна довжини з'єднувального кабелю в системі, що містить підсилювач напруги, виникає нагальна потреба підстроювання коефіцієнта посилення використовуваної апаратури і повторної калібрування системи.

Вхідний каскад підсилювачів заряду складається з операційного підсилювача із ємнісним зворотним зв'язком.

Введення зворотного зв'язку (ЗЗ) дозволяє в широких межах змінювати параметри систем автоматичного регулювання, наприклад її постійні часу, вхідний і вихідний опори, частотні та перехідні характеристики і т.д. [4].

Застосування ЗЗ широко використовується і в вимірювальній техніці. Наприклад, позитивний зворотний зв'язок дозволяє порушити в п'єзоелектричних датчиках резонансні коливання і будувати на цій основі датчики різних фізичних величин, а негативний зворотний зв'язок в резонансних п'єзокерамічних датчиках дає можливість лінеаризувати їх градуовальні характеристики [4].

Зворотній зв'язок володіє унікальними властивостями і дозволяє істотно поліпшувати параметри вимірювальних пристроїв.

Зазвичай ЗЗ в вимірювальних приладах вводиться по вхідному впливу. В загальному виді перетворювач з таким ЗЗ можна уявити спрощеною структурною схемою (рис.4.5):

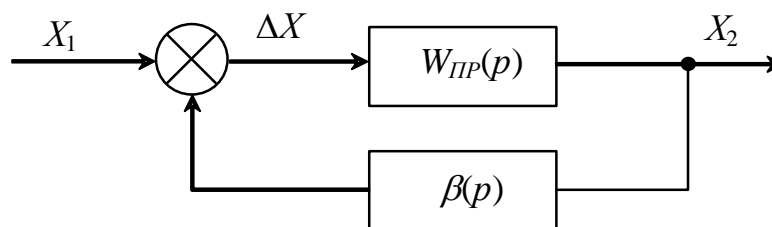


Рисунок 4.5 - Образно-знакова модель структурної схеми п'єзоелектричного перетворювача зі зворотним зв'язком

Користуючись методами теорії автоматичного регулювання, можна записати вираз для чутливості перетворювача зі ЗЗ в операторній формі [4]:

$$W_{oc}(p) = \frac{X_2}{X_1} = \frac{W_{iD}(p)}{1 \pm W_{iD}(p)\beta(p)}, \quad (4.1)$$

де X_1 і X_2 – вхідна і вихідна величина;

$W_{\text{ПР}}(p)$ - коефіцієнт передачі ланцюга прямого перетворення, охопленого ЗЗ;

$\beta(p)$ - коефіцієнт передачі ланки зворотного зв'язку.

Найбільш загальним випадком ЗЗ є комплексний ЗЗ. Тоді рівняння (1) може бути переписано шляхом заміни оператора p на $j\omega$

$$W_{oc}(j\omega) = \frac{X_2}{X_1} = \frac{W_{\text{ІД}}(j\omega)}{1 \pm W_{\text{ІД}}(j\omega)\beta(j\omega)}. \quad (4.2)$$

Один з варіантів п'єзоелектричного перетворювача з п'єзоелементом в ланцюзі зворотного зв'язку підсилювача заряду зображений на рис. 4.6 [1, 2].

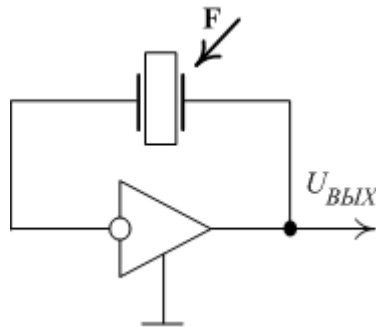


Рисунок 4.6 - Образно-знакова модель п'єзоелектричного перетворювача з п'єзоелементом в ланцюзі ЗЗ

Електричні сигнали вводяться і знімаються з п'єзоелемента за допомогою металевих електродів, розташованих на його поверхні. З причини того, що вихідна величина п'єзоелектричних датчиків залежить не тільки від механічного впливу (сили, тиску, прискорення, тобто від прямого п'єзоефекту), але і від електричної напруги (зворотного п'єзоефекту), запропоновано вводити негативний зворотний зв'язок по допоміжному каналу. Він може бути створений за допомогою додаткової системи електродів.

Один з варіантів п'єзоелектричного перетворювача зі зворотним зв'язком представлений на рис. 4.7 і складається з п'єзоелемента (ПЕ) і узгоджувального підсилювача. На п'єзоелемент нанесені три електроди 1, 2, 3, причому електрод 1

підключений до входу узгоджувального підсилювача, електрод 2 - до загального проводу схеми, а електрод 3 (додатковий електрод п'єзоелемента) - до виходу узгоджувального підсилювача.

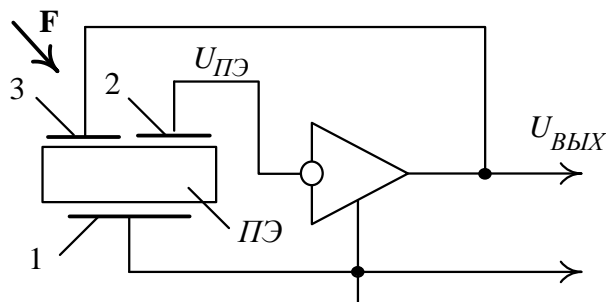


Рисунок 4.7- Образно-знакова модель п'єзоелектричного перетворювача зі зворотним зв'язком

У зв'язку з тим, що електроди можуть розташовуватися на різних гранях п'єзоелемента, зворотний зв'язок в цьому випадку названий просторовим.

При цьому можуть враховуватися напрями векторів поляризації \mathbf{P} , сили що прикладається \mathbf{F} , а також розташування електродів, які підключаються до входу і виходу узгоджувального підсилювача.

Різне розташування векторів \mathbf{F} , \mathbf{P} , $\mathbf{E}_{ВХ}$, $\mathbf{E}_{ОС}$ дозволяє отримати безліч варіантів датчиків з різними характеристиками.

В якості узгоджувальних підсилювачів в п'єзоелектричних датчиках можуть використовуватися як підсилювачі заряду, так і підсилювачі напруги, з виходу яких знімається корисний сигнал.

Як відомо, п'єзоелектричні перетворювачі можуть виготовлятися різних форм (у вигляді брусків, пластин, дисків, циліндрів) [4].

В роботі розглянуто циліндричний п'єзоелектричний перетворювач з зовнішнім діаметром 32 мм, внутрішнім діаметром 28 мм і висотою 20 мм (рис. 4.8), виготовлений з п'єзокераміки ЦТС-19, амплітудно-частотна характеристика якого наведена на рис. 4.9.

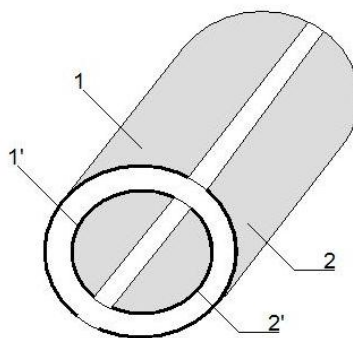


Рисунок 4.8 - Образно-знакова модель циліндричного п'єзоелектричного перетворювача: 1, 1', 2, 2' – електроди

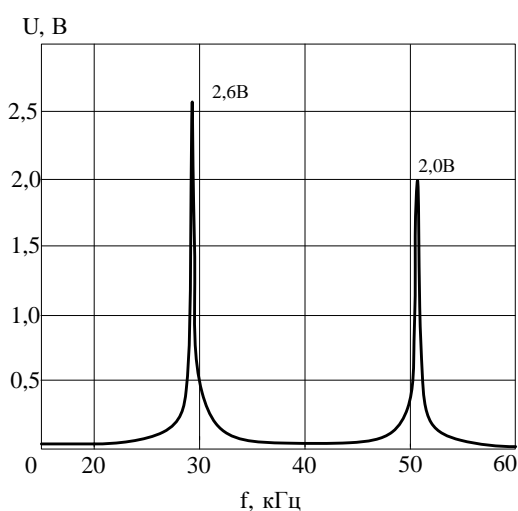
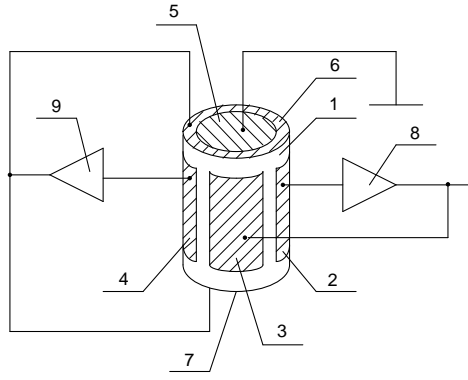


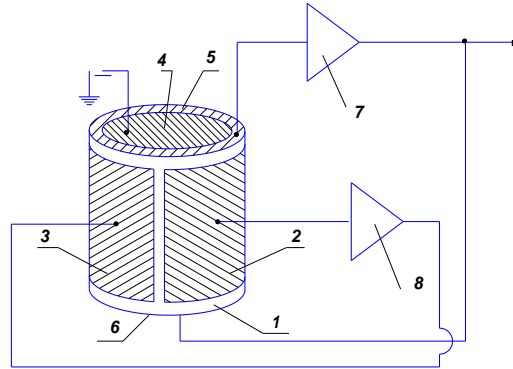
Рисунок 4.9 - знакова модель амплітудно-частотної характеристики циліндричного п'єзоелектричного перетворювача

Для зменшення температурної нестабільності п'єзоелектричних перетворювачів запропонований метод, що полягає у введенні двоконтурного просторового зворотного зв'язку.

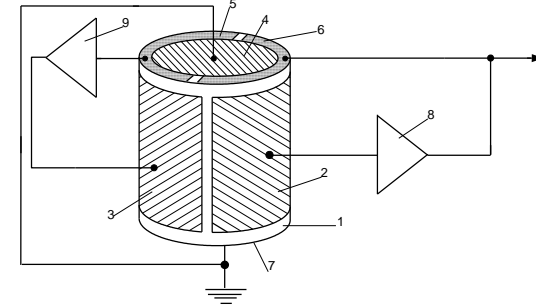
Варіанти підключення п'єзоелектричних перетворювачів з двоконтурним просторовим зворотним зв'язком наведені на рис. 4.10 [33-44].



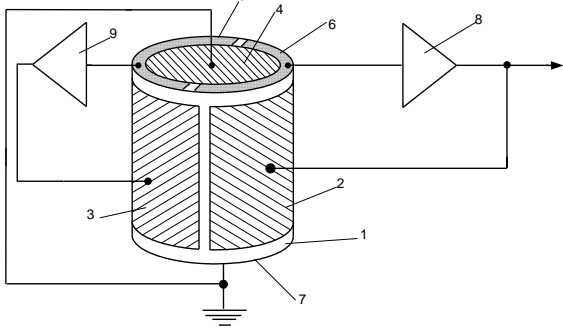
а)



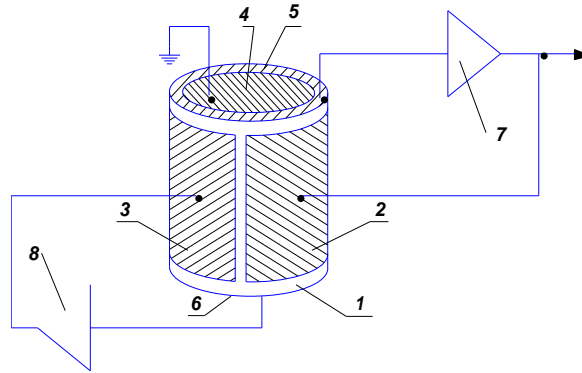
б)



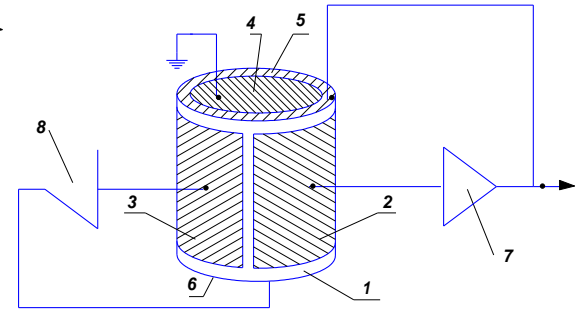
в)



г)



д)



е)

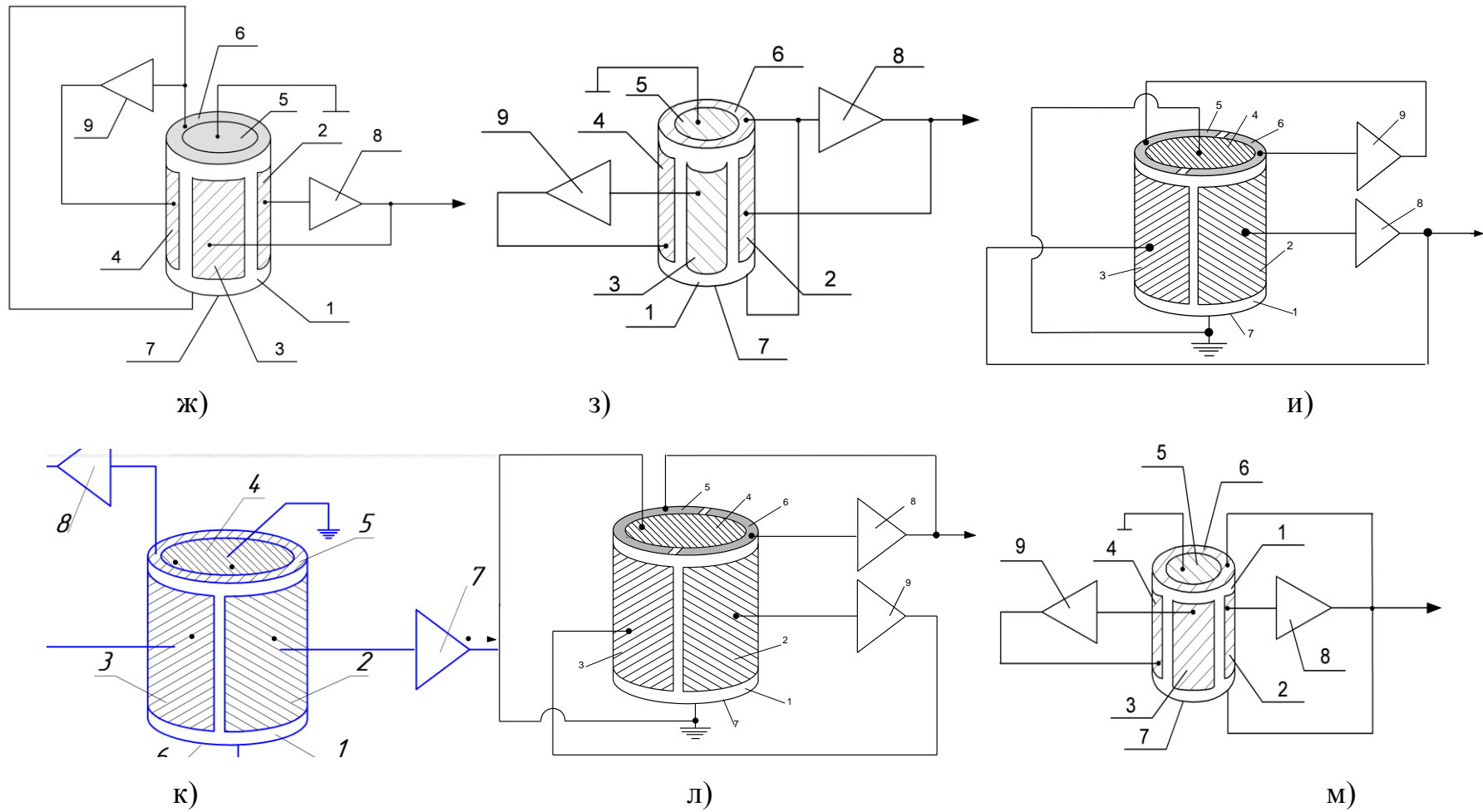


Рисунок 4.10 - Образно-знакова модель циліндричних п'єзоелектричних перетворювачів з двоконтурним просторовим зворотним зв'язком

Перетворювач (рис.4.10, а [33]) містить п'єзоелемент 1 у вигляді циліндра з електродами 2, 3, 4, які розташовані на зовнішній циліндричній поверхні, електрод 5, який розташований на внутрішній циліндричній поверхні і кільцеві електроди 6, 7, які розташовані на торцевих поверхнях і два узгоджувальних підсилювача напруги 8, 9. Вхід узгоджувального підсилювача 8 підключений до електроду 2, а вихід до електроду 3, вхід узгоджувального підсилювача 9 підключений до електроду 4, а вихід - до кільцевих електродів 6, 7, а загальний провід - до електроду 5. Вихідна напруга знімається з виходу узгоджувального підсилювача 8.

При впливі на п'єзоелемент 1 сили F (або тиску P , або прискорення a) на електродах 2, 3, 4, 6, 7 з'являється електричний заряд і електрична напруга. Напруга з електроду 2 подається на вхід узгоджувального підсилювача 8, а посилена напруга з виходу підсилювача подається на електрод 3. Напруга з електроду 4 подається на вхід узгоджувального підсилювача 9, а посилена напруга з виходу підсилювача подається на кільцеві електроди 6, 7. Таким чином, створюються два ланцюги зворотного зв'язку.

Перетворювач (рис.4.10, б [34]) містить п'єзоелемент 1 у вигляді циліндра з електродами 2, 3, які розташовані на зовнішній циліндричній поверхні, електрод 4, який розташований на внутрішній циліндричній поверхні і електроди 5, 6 у вигляді півкілець, які розташовані на одній торцевій поверхні і електрод 7 у вигляді кільця на іншій торцевій поверхні і два узгоджувальних підсилювача напруги 8, 9. Вхід узгоджувального підсилювача 8 підключений до електроду 6, а вихід - до електроду 2. Вхід узгоджувального підсилювача 9 підключений до електроду 5, а вихід - до електроду 3. Циліндричний електрод 4 і кільцевої електрод 7 з'єднані між собою і підключені до загального проводу схеми. Вихідна напруга знімається з виходу узгоджувального підсилювача 8.

При впливі на п'єзоелемент 1 сили F (тиску P або прискорення a) на електродах 2, 3, 5, 6 з'являється електричний заряд і електрична напруга. Напруга з електроду 6 подається на вхід узгоджувального підсилювача 8. Посилена напруга з підсилювача 8 подається на електрод 2. Напруга з електроду 5 подається на вхід

узгоджувального підсилювача 9. Посилена напруга з виходу підсилювача 9 подається на електрод 3, створюючи два ланцюги зворотного зв'язку.

Перетворювач (рис.4.10, в [35]) містить п'єзоелемент 1 у вигляді циліндра з електродами 2, 3, які розташовані на зовнішній циліндричній поверхні, електрод 4, який розташований на внутрішній циліндричній поверхні і кільцеві електроди 5, 6, які розташовані на торцевих поверхнях і два узгоджувальних підсилювача напруги 7, 8. Вхід узгоджувального підсилювача 7 підключений до кільцевого електроду 5, а вихід - до кільцевого електроду 6. Вхід узгоджувального підсилювача 8 підключений до електроду 2, а вихід - до електрода 3, а загальний провід - до електрода 4. Вихідна напруга знімається з виходу узгоджувального підсилювача 7.

При впливі на п'єзоелемент 1 сили F (або тиску P , або прискорення a) на електродах 2, 3, 5, 6 з'являється електричний заряд і електрична напруга. Напруга з кільцевого електрода 5 подається на вхід узгоджувального підсилювача 7, а посилена напруга з виходу підсилювача 7 подається на кільцевій електрод 6. Напруга з електрода 2 подається на вхід узгоджувального підсилювача 8, а посилена напруга з виходу підсилювача 8 подається на електрод 3. Таким чином, створюються два ланцюги зворотного зв'язку.

Перетворювач (рис.4.10, г [36]) містить п'єзоелемент 1 у вигляді циліндра з електродами 2, 3, які розташовані на зовнішній циліндричній поверхні, електрод 4, який розташований на внутрішній циліндричній поверхні і електроди 5, 6 у вигляді півкілець, які розташовані на одній торцевій поверхні і електрод 7 у вигляді кільця на іншій торцевій поверхні і два узгоджувальних підсилювача напруги 8, 9. Вхід узгоджувального підсилювача 8 підключений до електроду 2, а вихід - до електрода 6. Вхід узгоджувального підсилювача 9 підключений до електроду 5, а вихід - до електрода 3. Циліндричний електрод 4 і кільцевої електрод 7 з'єднані між собою і підключені до загального проводу схеми. Вихідна напруга знімається з виходу узгоджувального підсилювача 8.

При впливі на п'єзоелемент 1 сили F (тиску P або прискорення a) на електродах 2, 3, 5, 6 з'являється електричний заряд і електрична напруга. Напруга з електрода 2 подається на вхід узгоджувального підсилювача 8. Посилена напруга з

підсилювача 8 подається на електрод 6. Напряга з електрода 5 подається на вхід узгоджувального підсилювача 9. Посилена напряга з виходу підсилювача 9 подається на електрод 3, створюючи два ланцюги зворотного зв'язку.

Перетворювач (рис.4.10, д [37]) містить п'єзоелемент 1 у вигляді циліндра з електродами 2, 3, які розташовані на зовнішній циліндричній поверхні, електрод 4, який розташований на внутрішній циліндричній поверхні і кільцеві електроди 5, 6, які розташовані на торцевих поверхнях і два узгоджувальних підсилювача напруги 7, 8. Вхід узгоджувального підсилювача 7 підключений до кільцевого електрода 5, а вихід - до електрода 2, вхід узгоджувального підсилювача 8 підключений до кільцевого електрода 6, а вихід - до електрода 3, а загальний провід - до електрода 4. Вихідна напряга знімається з виходу узгоджувального підсилювача 7.

При впливі на п'єзоелемент 1 сили F (тиску P або прискорення a) на електродах 2, 3, 5, 6 з'являється електричний заряд і електрична напряга. Напряга з кільцевого електрода 5 подається на вхід узгоджувального підсилювача 7, а посилена напряга з підсилювача подається на електрод 2. Напряга з кільцевого електрода 6 подається на вхід узгоджувального підсилювача 8, а посилена напряга з підсилювача подається на електрод 3. Таким чином, створюються два ланцюги зворотного зв'язку.

Перетворювач (рис.4.10, е [38]) містить п'єзоелемент 1 у вигляді циліндра з електродами 2, 3, які розташовані на зовнішній циліндричній поверхні, електрод 4, який розташований на внутрішній циліндричній поверхні і кільцеві електроди 5, 6, які розташовані на торцевих поверхнях і два узгоджувальних підсилювача напруги 7, 8. Вхід узгоджувального підсилювача 7 підключений до електрода 2, а вихід - до кільцевому електрода 5. Вхід узгоджувального підсилювача 8 підключений до електрода 3, а вихід - до кільцевого електрода 6, а загальний провід - до електрода 4. Вихідна напряга знімається з виходу узгоджувального підсилювача 7.

При впливі на п'єзоелемент 1 сили F (або тиску P , або прискорення a) на електродах 2, 3, 5, 6 з'являється електричний заряд і електрична напряга. Напряга з електрода 2 подається на вхід узгоджувального підсилювача 7, а посилена напряга з виходу підсилювача подається на кільцевій електрод 5. Напряга з електрода 3

подається на вхід узгоджувального підсилювача 8, а посилена напруга з виходу підсилювача подається на кільцевій електрод 6. Таким чином, створюються два ланцюги зворотного зв'язку.

Перетворювач (рис.4.10, ж [39]) містить п'єзоелемент 1 у вигляді циліндра з електродами 2, 3, 4 які розташовані на зовнішній циліндричній поверхні, електрод 5, який розташований на внутрішній циліндричній поверхні і кільцеві електроди 6, 7, які розташовані на торцевих поверхнях і два узгоджувальних підсилювача напруги 8, 9. Вхід узгоджувального підсилювача 8 підключений до електроду 2, а вихід до електроду 3. Вхід узгоджувального підсилювача 9 підключений до кільцевих електродів 6, 7, а вихід - до електроду 4. Загальний провід підключений до електроду 5. Вихідна напруга знімається з виходу узгоджувального підсилювача 8.

При впливі на п'єзоелемент 1 сили F (або тиску P , або прискорення a) на електродах 2, 3, 4, 6, 7 з'являється електричний заряд і електрична напруга. Напруга з електроду 2 подається на вхід узгоджувального підсилювача 8, а посилена напруга з виходу підсилювача подається на електрод 3. Напруга з кільцевих електродів 6, 7 подається на вхід узгоджувального підсилювача 9, а посилена напруга з виходу підсилювача подається на електрод 4. Таким чином, створюються два ланцюги зворотного зв'язку.

Перетворювач (рис.4.10, з [40]) містить п'єзоелемент 1 у вигляді циліндра з електродами 2, 3, 4, які розташовані на зовнішній циліндричній поверхні, електрод 5, який розташований на внутрішній циліндричній поверхні і кільцеві електроди 6, 7, які розташовані на торцевих поверхнях і два узгоджувальних підсилювача напруги 8, 9. Вхід узгоджувального підсилювача 8 підключений до кільцевих електродів 6, 7, а вихід - до електроду 2. Вхід узгоджувального підсилювача 9 підключений до електроду 3, а вихід - до електроду 4. Загальний провід підключений до електроду 5. Вихідна напруга знімається з виходу узгоджувального підсилювача 8.

При впливі на п'єзоелемент 1 сили F (або тиску P , або прискорення a) на електродах 2, 3, 4, 6, 7 з'являється електричний заряд і електрична напруга. Напруга з кільцевих електродів 6, 7 подається на вхід узгоджувального підсилювача 8, а

посилена напруга з виходу підсилювача подається на електрод 2. Напруга з електрода 3 подається на вхід узгоджувального підсилювача 9, а посилена напруга з виходу підсилювача подається на електрод 4. Таким чином, створюються два ланцюги зворотного зв'язку.

Перетворювач (рис.4.10, і [41]) містить п'єзоелемент 1 у вигляді циліндра з електродами 2, 3, які розташовані на зовнішній циліндричній поверхні, електрод 4, який розташований на внутрішній циліндричній поверхні і електроди 5, 6 у вигляді півкілець, які розташовані на одній торцевій поверхні і електрод 7 у вигляді кільця на іншій торцевій поверхні і два узгоджувальних підсилювача напруги 8, 9. Вхід узгоджувального підсилювача 8 підключений до електрода 6, а вихід - до електрода 5. Вхід узгоджує підсилювача 9 підключений до електрода 2, а вихід - до електрода 3. Циліндричний електрод 4 і кільцевої електрод 7 з'єднані між собою і підключені до загального проводу схеми. Вихідна напруга знімається з виходу узгоджувального підсилювача 8.

При впливі на п'єзоелемент 1 сили F (або тиску P або прискорення a) на електродах 2, 3, 5, 6 з'являється електричний заряд і електрична напруга. Напруга з електрода 6 подається на вхід узгоджувального підсилювача 8. Посилена напруга з підсилювача 8 подається на електрод 5. Напруга з електрода 2 подається на вхід узгоджувального підсилювача 9. Посилена напруга з виходу підсилювача 9 подається на електрод 3, створюючи два ланцюги зворотного зв'язку

Перетворювач (рис.4.10, к [42]) містить п'єзоелемент 1 у вигляді циліндра з електродами 2, 3, які розташовані на зовнішній циліндричній поверхні, електрод 4, який розташований на внутрішній циліндричній поверхні і кільцеві електроди 5, 6, які розташовані на торцевих поверхнях і два узгоджувальних підсилювача напруги 7, 8. Вхід узгоджувального підсилювача 7 підключений до електрода 2, а вихід до електрода 3, вхід і вихід узгоджувального підсилювача 8 підключені до кільцевих електродів 5 і 6, а загальний провід - до електрода 4. Вихідна напруга знімається з виходу узгоджувального підсилювача 7.

При впливі на п'єзоелемент 1 сили F (або тиску P або прискорення a) на електродах 2, 3, 5, 6 з'являється електричний заряд і електрична напруга. Напруга з

електрода 2 подається на вхід узгоджувального підсилювача 7, а посилене напруга подається на електрод 3. Напруга з кільцевого електрода 5 подається на вхід узгоджувального підсилювача 8, а посилена напруга подається на кільцевій електрод 6. Таким чином, створюються два ланцюги зворотного зв'язку.

Перетворювач (рис.4.10, л [43]) містить п'єзоелемент 1 у вигляді циліндра з електродами 2, 3, які розташовані на зовнішній циліндричній поверхні, електрод 4, який розташований на внутрішній циліндричній поверхні і електроди 5, 6 у вигляді півкілець, які розташовані на одній торцевій поверхні і електрод 7 у вигляді кільця на іншій торцевій поверхні і два узгоджувальних підсилювача напруги 8, 9. Вхід узгоджувального підсилювача 8 підключений до електроду 2, а вихід - до електрода 3. Вхід узгоджувального підсилювача 9 підключений до електроду 6, а вихід - до електрода 5. Циліндричний електрод 4 і кільцевої електрод 7 з'єднані між собою і підключені до загального проводу схеми. Вихідна напруга знімається з виходу узгоджувального підсилювача 8.

При впливі на п'єзоелемент 1 сили F (тиску P або прискорення a) на електродах 2, 3, 5, 6 з'являється електричний заряд і електрична напруга. Напруга з електрода 6 подається на вхід узгоджувального підсилювача 9. Посилена напруга з підсилювача 9 подається на електрод 5. Напруга з електрода 2 подається на вхід узгоджувального підсилювача 8. Посилена напруга з виходу підсилювача 8 подається на електрод 3, створюючи два ланцюги зворотного зв'язку.

Перетворювач (рис.4.10, м [44]) містить п'єзоелемент 1 у вигляді циліндра з електродами 2, 3, 4 розташованих на зовнішній циліндричній поверхні, електрод 5, який розташований на внутрішній циліндричній поверхні і кільцеві електроди 6, 7, які розташовані на торцевих поверхнях і два узгоджувальних підсилювача напруги 8, 9. Вхід узгоджувального підсилювача 8 підключений до електроду 2, а вихід - до кільцевих електродів 6, 7. Вхід узгоджувального підсилювача 9 підключений до електроду 3, а вихід до електрода 4. Загальний провід підключений до електроду 5. Вихідна напруга знімається з виходу узгоджувального підсилювача 8.

При впливі на п'єзоелемент 1 сили F (або тиску P , або прискорення a) на електродах 2, 3, 4, 6, 7 з'являється електричний заряд і електрична напруга. Напруга

з електрода 2 подається на вхід узгоджувального підсилювача 8, а посилена напруга з виходу підсилювача подається на кільцеві електроди 6, 7. Напруга з електрода 3 подається на вхід узгоджувального підсилювача 9, а посилена напруга з виходу підсилювача подається на електрод 4. Таким чином, створюються два ланцюги зворотного зв'язку.

У зв'язку з тим, що використовуються два підсилювача, які підключені таким чином, щоб створювалося дві ланки зворотного зв'язку, якість охоплення зворотним зв'язком краще, ніж для одного підсилювача, призводить до підвищення точності вимірювання. П'єзоелементи в ланцюгах зворотних зв'язків підсилювачів заряду виконують роль конденсаторів.

Перетворювачі (рис. 4.10) встановлювалися на вібростенді і піддавалися впливу вібрації на частоті 100 Гц з прискоренням 1g. Вимірювалася вихідна напруга перетворювача при кімнатній температурі, а потім під час перебування його в термошафі з температурою 60 °С. Підсилювачі заряду в схемах перетворювача зібрані на мікросхемах К140УД8.

Результати вимірювань оброблялися за формулою:

$$\delta = \frac{|U_{ti} - U_{0i}|}{U_{0i}} \cdot 100\% , \quad (3)$$

де U_{0i} - вихідна напруга при $t = 22$ °С;

U_{ti} - вихідна напруга при $t = 60$ °С.

Результати цих досліджень представлені в табл. 4.3.

Таблиця 4.3 - Відносна похибка п'єзоелектричних перетворювачів

варіант перетворювача по рис. 6	Відносна похибка δ , %	
	з двоконтурним ЗЗ	без двоконтурного ЗЗ
<i>a</i>	4,9	6,1

<i>б</i>	5,2	
<i>в</i>	4,9	
<i>г</i>	5,6	
<i>д</i>	5,3	
<i>е</i>	5,1	
<i>ж</i>	5,2	
<i>з</i>	5,6	
<i>і</i>	5,4	
<i>до</i>	4,7	
<i>л</i>	5,0	
<i>м</i>	5,4	

Як видно з табл. 4.3 введення двоконтурного просторового зворотного зв'язку дозволяє поліпшити температурну стабільність п'єзоелектричних перетворювачів.

4.4 Результати експериментальних досліджень і комп'ютерного моделювання

П'єзоелектричні перетворювачі широко застосовуються у вимірювальній техніці (вимірювачі відстаней, тисків, параметрів вібрацій), а також електроакустиці, гідроакустиці, неруйнівному контролю та інших областях науки і техніки [4].

Одним з найбільш поширених дестабілізуючих факторів, що викликають появу похибок п'єзокерамічних перетворювачів тиску є температура. Її зміна призводить до того, що вихідна напруга п'єзоелектричного перетворювача, викликана впливом вимірюваної фізичної величиною, змінює своє значення, а значить, вноситься похибку в процес виміру.

Для зменшення температурної нестабільності п'єзоелектричних перетворювачів може бути застосований метод, що полягає у введенні двоконтурного просторового зворотного зв'язку, розглянутий в роботі [4].

Аналітичні вирази для розрахунку амплітудно-частотних характеристик (АЧХ) таких перетворювачів відсутні, тому визначення АЧХ зазвичай проводять експериментальним шляхом, що не завжди зручно і призводить до збільшення часу проектування п'єзоелектричних перетворювачів.

Використання таких еквівалентних схем п'єзоелектричних перетворювачів з двоконтурним просторовим зворотним зв'язком дозволяє за допомогою прикладних програм здійснювати оцінку характеристик і спрогнозувати параметри і режими роботи п'єзоелектричних перетворювачів.

Для створення двоконтурного просторового зворотного зв'язку в п'єзоелектричних перетворювачах необхідна наявність додаткових пар електродів.

П'єзоелектричний елемент з трьома і більше електродами, підключеними до одного або декількох джерел електричного сигналу і навантаженням, умовно може бути названий п'єзоелектричним трансформатором.

Як відомо, п'єзоелектричний трансформатор являє собою електромеханічну коливальну систему, еквівалентна електрична схема якого зображена на рис. 4.11, де L_d , C_d , R_d - динамічні індуктивність і ємність і активні втрати в п'єзоелементі; C_{in} - вхідна ємність; C_o , R_o - вихідні ємність та опір п'єзоелектричного трансформатора; n - коефіцієнт передачі ідеального трансформатора.

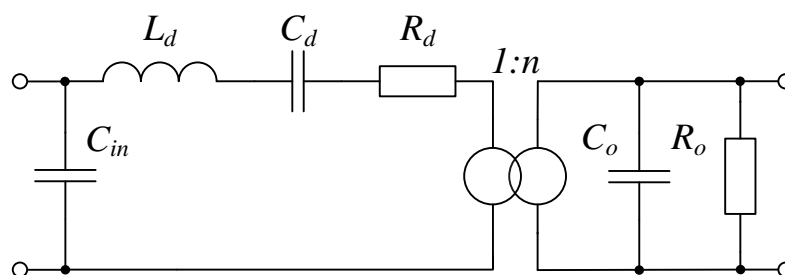


Рисунок 4.11 - Образно-знакова модель еквівалентної електричної схеми п'єзоелектричного трансформатора

Характерною особливістю розглянутих перетворювачів є наявність двох узгоджувальних підсилювачів, а також різне розташування векторів сили \mathbf{F} , поляризації \mathbf{P} , полів $\mathbf{E}_{вх}$ і $\mathbf{E}_{ос}$.

Еквівалентна електрична схема п'єзоелектричного перетворювача з двоконтурним просторовим зворотним зв'язком, побудована відповідно до методу електромеханічних аналогій, показана на рис. 4.12.

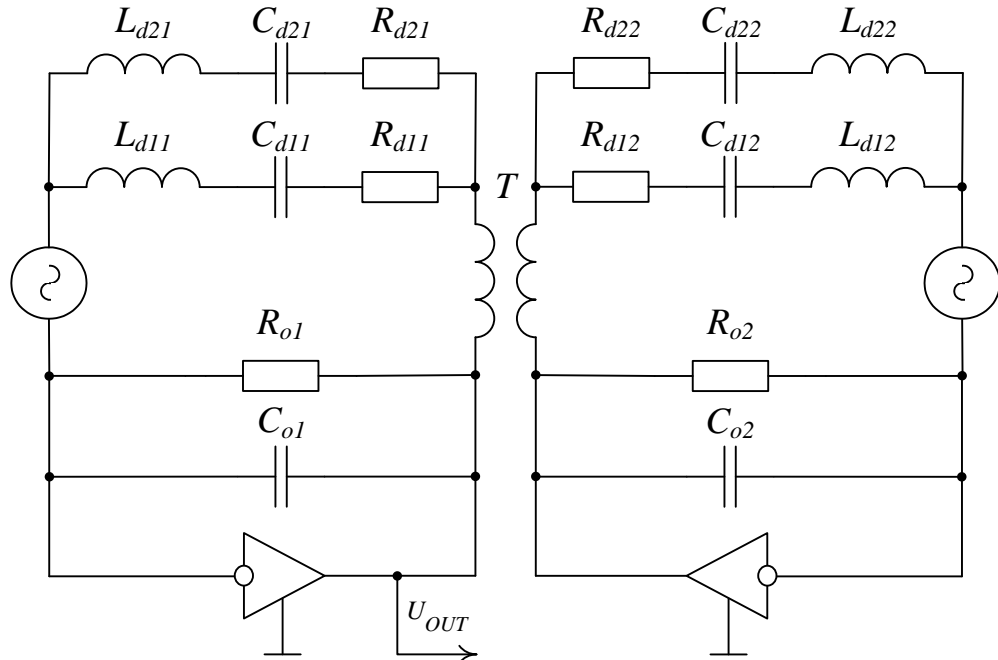


Рисунок 4.12 - Образно-знакова модель еквівалентної електричної схеми п'єзоелектричного перетворювача з двоконтурним просторовим зворотним зв'язком

На рис. 4.12 представлені наступні елементи:

L_{dij} , C_{dij} , R_{dij} - динамічні індуктивність, ємність і активні втрати в п'єзоелементі на частоті i -ого резонансу при підключенні в ланцюг j -ої частини п'єзоелемента;

C_{oj} - міжелектродна ємність;

R_{oj} - опір, що характеризує втрати при передачі механічної енергії в електричну.

Оскільки при порушенні коливається весь обсяг п'єзоелемента, джерела коливань включені в ланцюзі всіх j частин п'єзоелемента.

Для п'єзоелектричного перетворювача з двоконтурним просторовим зворотним зв'язком (рис. 4.13) була побудована схемотехнічна модель (рис. 4.14,а), а також проведено її моделювання для циліндричного перетворювача в програмі Micro-Cap (рис. 4.14,б).

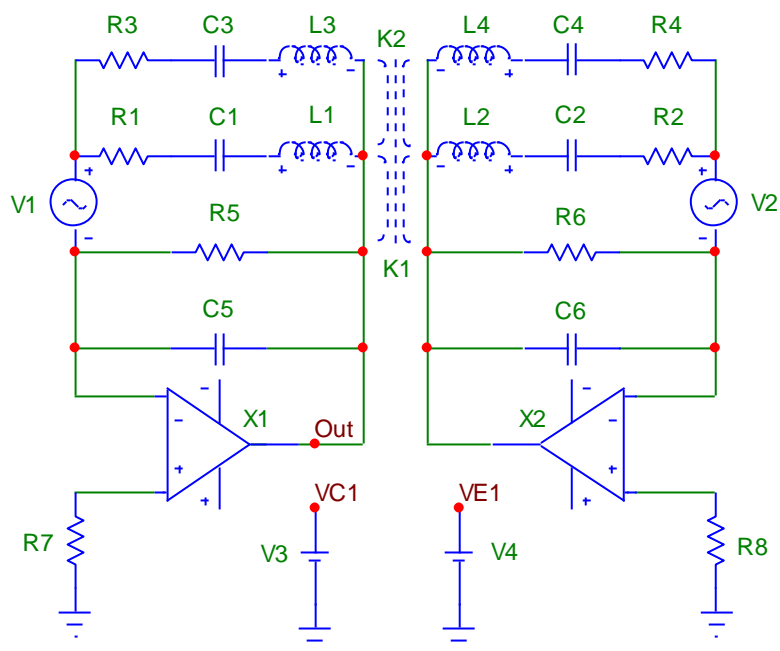


Рисунок 4.13 - Образно-знакова модель п'єзоелектричного перетворювача з двоконтурним просторовим зворотним зв'язком

Амплітудно-частотна характеристика (АЧХ) циліндричного п'єзоелектричного перетворювача із зовнішнім діаметром 32 мм, внутрішнім діаметром 28 мм і висотою 20 мм, виготовленого з п'єзокераміки ЦТС-19, показана на рис. 4.11.

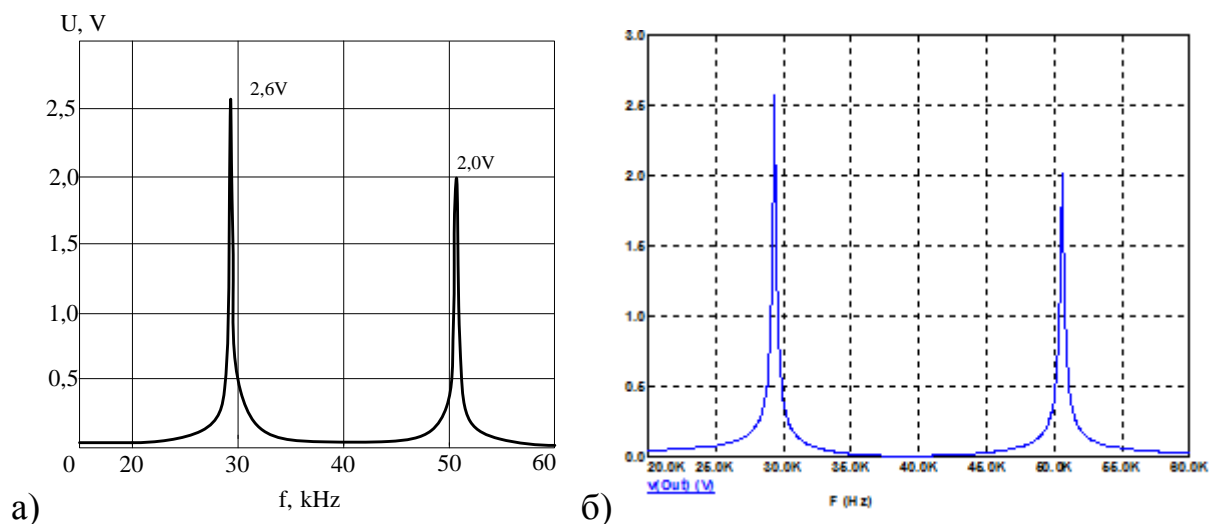


Рисунок 4.14 - Традиційна АЧХ (а) та знакова модель АЧХ (б) розробленого ПП, отримана в програмі Micro-Cap

Результати моделювання (рис. 4.14,а) практично збігаються з амплітудно-частотною характеристикою експериментального зразка (рис. 4.14,б).

Різне розташування векторів \mathbf{F} , \mathbf{P} , $\mathbf{E}_{\text{ВХ}}$, $\mathbf{E}_{\text{ОС}}$ (рис. 4.7) дозволяє отримати безліч варіантів датчиків з різними характеристиками [33-44].

Напрямки взаємного розташування, а також розташування електродів, які підключаються до входу і виходу узгоджувального підсилювача можуть бути враховані зміною величин C_o , R_o , R_d еквівалентної електричної схеми (рис. 4.11).

Результати моделювання п'єзоелектричного перетворювача з двоконтурним просторовим зворотним зв'язком на частоті першого резонансу при зміні динамічного опору R_d представлені на рис. 4.15.

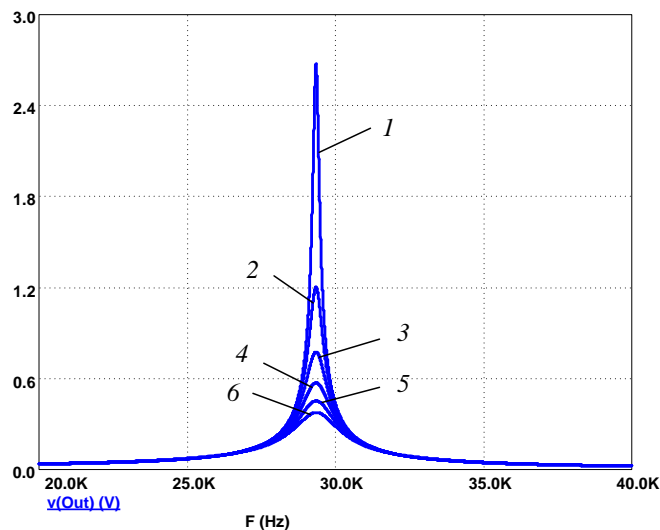


Рисунок 4.15 - Знакова модель АЧХ п'єзоелектричного перетворювача з двоконтурним просторовим зворотним зв'язком при зміні R_d : 1 - 0,2 кОм; 2 - 1,2 кОм; 3 - 2,2 кОм; 4 - 3,2 кОм; 5 - 4,2 кОм; 6 - 5,2 кОм

З рис. 6 видно, що зі збільшенням динамічного опору R_d амплітуда вихідного сигналу зменшується.

Таким чином, змінюючи систему підключення п'єзоелектричного перетворювача з двоконтурним просторовим зворотним зв'язком можна отримати необхідну характеристику перетворювача.

Висновки до розділу 4

У ході досліджень виявлено, що:

1. Розроблена методика вимірювання фторид-іонів за допомогою комп'ютеризованої системи автоматичного контролю з використанням проточно-інжекційного методу аналізу, розроблених методів виготовлення вимірювального електроду та електроду порівняння та використання чутливої і селективної мембрани в якості кристалу LaF_3 .

2. Розроблений розчин для потенціометричного визначення фтору (містить ацетат натрію, фторид натрію, цитрат натрію і воду), який за рахунок введення в нього нових компонентів (хлорид калію та ЕДТА) забезпечує в проточно-інжекційному аналізі підвищення точності визначення фтору, зменшення часу встановлення рівноважного потенціалу, розширення лінійного діапазону.

3. Розроблені методика вимірювання та метрологічне забезпечення вимірювання фторид-іонів у різних об'єктах технологічного процесу та готової продукції.

4. Проблема контролю вмісту залишкового активного хлору залишається актуальною, незважаючи на розробку і впровадження безхлорних технологій обробки та знезараження води.

5. Методи, покладені в основу роботи більшості комп'ютеризованих систем автоматичного контролю залишкового хлору, не мають засобів метрологічного забезпечення і тому для градуювання і настройки вимагають періодичного виконання контрольних лабораторних вимірювань з використанням йодометричної методики.

6. Йодометричний метод вимірювання концентрації залишкового активного хлору єдиний метод, який має метрологічне забезпечення у вигляді державного стандартного зразка.

7. Метод йодометрії може бути покладено в основу роботи комп'ютеризованої системи автоматичного контролю для визначення вмісту

залишкового активного хлору в потоці технологічної води або очищених стічних вод.

8. Для поліпшення характеристик п'єзоелектричних перетворювачів запропоновано використовувати метод двухконтурного просторового зворотного зв'язку.

9. Введення двухконтурного просторового зворотного зв'язку дозволяє поліпшити температурну стабільність п'єзоелектричних перетворювачів.

10. Побудована еквівалентна електрична схема п'єзоелектричного перетворювача з двоконтурним просторовим зворотним зв'язком.

11. Запропонована еквівалентна схема дозволяє за допомогою прикладних програм здійснювати оцінку характеристик, прогнозувати параметри і режим роботи п'єзоелектричних перетворювачів.

12. Результати досліджень можуть бути використані при проектуванні п'єзоелектричних перетворювачів механічних величин (тиск, сила, прискорення) для вимірювальної техніки, систем автоматичного регулювання, в тому числі при моніторингу трубопровідних мереж.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі було встановлено та вирішено важливу науково-технічну задачу підвищення якості контролю технологічної води шляхом вдосконалення іонометричних первинних перетворювачів для КСАК і вимірювальної технік

1. Отримані результати дозволили вирішити важливу науково-технічну задачу підвищення якості контролю технологічної води шляхом вдосконалення іонометричних первинних перетворювачів для комп'ютеризованих САК і вимірювальної техніки та виявили ряд закономірностей, аналіз яких дозволяє стверджувати, що сформульована в роботі мета може вважатися досягнутою. Отримані результати використовуються в промисловості і в навчальному процесі.

2. Розроблені методи, математичні і комп'ютерні моделі, схеми, конструкції розширили науково-технічну базу проектування іонометричних первинних перетворювачів.

3. Побудовані та дослідженні математичні моделі вимірювання в потоці з використанням змішувачів різного геометричного перетину. Встановлено, що при використанні змішувача з епіциклоїдально-гвинтовим перетином невизначеність типу В зони розширення потоку зразку в 9,8-10,1 раз менша в порівнянні зі класичним змішувачем циліндричного перетину.

4. Зроблені уточнення в фізиці процесів, які відбуваються при протіканні технологічної води в змішувачах з циліндричним, трикутним, квадратним, епіциклоїдальним та епіциклоїдально-гвинтовим перетином. При малих швидкостях руху (1-2 мкл/с) в змішувачах спостерігається ламінарних рух технологічної води, при збільшенні швидкості до 9-10 мкл/с – в змішувачах з квадратним перетином відбувається перехід до турбулентного руху, а в змішувачі з епіциклоїдально-гвинтовим перетином відбувається роздвоєння руху на поступальний і обертальний.

5. Розроблений новий метод виготовлення іон-селективного електроду шляхом нанесення електродноактивної речовини на металеву основу, в якості якої використовували струмопровідну суміш порошку металу з твердим зв'язуючим

діелектриком, а електродноактивну речовину утворювали на поверхні основи шляхом занурення основи в розчин електроліту та анодної поляризації при щільності струму в межах від 1×10^{-7} А/мм² до 1×10^{-8} А/мм². Розроблена також модифікація цього методу, в якому в якості металевого порошку використовували порошок феромагнітного металу з подальшим текстуруванням твердого зв'язуючого діелектрика у магнітному полі.

6. Розроблений безконтактний метод вимірювання тиску за допомогою циліндричних п'єзоелектричних перетворювачів шляхом використання двоконтурного просторового зворотного зв'язку, що дозволив поліпшити їх температурну стабільність на 1,4-2,1% за рахунок зменшення відносної похибки вимірювання на 0,4-0,5%.

Практична цінність роботи полягає в доведенні отриманих наукових результатів до конкретних моделей, варіантів схем САК технологічної води, які впроваджені на підприємствах і в організаціях Міністерств промислової політики, освіти і науки України, що дало можливість забезпечити підвищення вимірального контролю якості технологічної води шляхом використання проточно-інжекційного методу аналізу та розробки і вдосконалення первинних перетворювачів, елементів і пристроїв цих систем.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Основы теории и расчета информационно-измерительных систем / О.Н. Новоселов, А.Ф. Фомин. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Машиностроение, 1991. - 336 с.
2. Кузякин В.И., Лисиенко В.Г., Крюченков Ю.В. Основы теории и проектирования измерительных информационных технологий и систем - Екатеринбург: Изд-во УГТУ - УПИ, 2002. – 203 с.
3. Шпигун Л.К., Золотов Ю.А. Проточно-инжекционный анализ. Химия. 5/1990. Новое в жизни, науке и технике М.: Знание, 1990. - 48с.
4. Шарапов В.М. Пьезокерамические трансформаторы и датчики / В.М. Шарапов, И.Г. Минаев, Ж.В. Сотула, К.В. Базило, Л.Г. Куницкая. – Черкассы: Вертикаль, 2010. – 278 с.
5. А.с. СССР №177152 Электрохимический детектор // Кричмар С.И., Степаненко В.Е. Опубл. 01.12.1965. Бюл. № 24.
6. Голуб С.В. Проточний вольтамперометричний давач мікродомішок важких металів у воді : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : 05.11.13 / Сергій Васильович Голуб ; М-во освіти і науки України, Нац. техн. ун-т України "Київ. Політес. Ін.-т". – Київ, 1997. – 14 с
7. Формен Дж., Стокуэл П. Автоматический химический анализ. М.: Мир, 1978. - 396 с
8. Camman, K. 2012. Working with ion-selective electrodes: chemical laboratory practice. Springer Science & Business Media.
9. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды. Пер. с чешск.—М.: Мир, 1989. — 272 с., ил.
10. Růžička J., Hansen E. H. Flow injection analysis. 2nd ed. N. Y., 1988.
11. Karlberg B., Pacey G. E. Flow injection analysis: A practical guide. Amst., 1989.
12. Sharapov V.M., Tychkov V.V., Stepanenko V.E. The method of iodide-selective electrode making // Вісник ЧДТУ. - 2005. - № 3. – С. 71-73.
13. Sharapov V.M., Tychkov V.V., Stepanenko V.E. Improvement of mixers for a flow-injection analyzer // Вісник ЧДТУ. - 2006. – Спецвипуск. - С. 284-286.
14. Тычков В.В., Подгорный О.В. Разработка информационно-измерительных систем контроля качества воды // Вісник ЧДТУ. - 2008. - № 3. – С. 41-44.
15. Tychkov V.V., Podgorniy O.V. The liquid stream motion model in the cylindrical ductings with geometrical features // Вісник ЧДТУ. - 2009. - Спецвипуск. – С. 156-158.
16. Tychkov V.V., Podgorniy O.V., Tychkova N.B. The economic efficiency functioning indexes of the informative-measurements systems // Вісник ЧДТУ. - 2009. - Спецвипуск. – С. 189-190.

17. Тычков В.В. Ионметрический анализ фтора в сточных водах предприятий изготовителей фосфорных удобрений // Химическая промышленность. - 1998. - N 2. - С. 36 – 38.
18. Тичков В.В. Комплексний моніторинг довкілля // Експрес-новини: наука, техніка, виробництво. - 1997. - N 19-20. - С. 3-4.
19. Тичков В.В. Аналізатор фтору // Експрес-новини: наука, техніка, виробництво. - 1997. - N 19-20. - С. 4-6.
20. Tychkov V.V. The perfection of hardware of information-measuring systems for the checking of parameters of chemical-technological processes with the use of flow-injection method. // Вісник ЧДТУ. - 2014. - № 3. – С. 68-73.
21. Tychkov V.V. Specificity of the chemical environmental analysis // 4-а Укр. конф. з автомат. управ-ння (Автоматика-97). - Том V - Черкаси : ЧІТІ. - 1997. - С. 76.
22. Tychkov V.V. Improved selectivity of the fluoride electrode ionometric systems // 4-а Укр. конф. з автомат. управ-ння (Автоматика-97).-Том V - Черкаси: ЧІТІ. - 1997. - С. 74.
23. Tychkov V.V. Ionometric flow-type equipment for continuous natural and waste waters monitoring // 4-а Укр. конф. з автомат. управ-ння (Автоматика-97). - Том V - Черкаси : ЧІТІ. - 1997. - С. 75.
24. Шарапов В.М., Базило К.В., Тычков В.В. Повышение стабильности работы пьезоэлектрических преобразователей при помощи двухконтурной пространственной обратной связи // Оралдың ғылым жаршысы. 2014 - № 4 (83). – С.26– 39.
25. Sharapov V.M., Bazilo K.V., Tychkov V.V. The equivalent circuit construction of piezoelectric transducer with dual circuit spatial feedback for parameters control of chemical-technological process // Nauka i Studia. 2014 – № 3 (113). – P. 32 – 41.
26. Тычков В.В. Особенности конструирования аналитических модулей проточно-инжекционного анализатора. Труды филиала МГТУ им. Н.Э. Баумана. – Калуга: Изд-во И.Бочкаревой. – 2000. – С. 432-436.
27. Tychkov V.V., Trembovetskaya R.V. Kisil T.Yu., Bondarenko Yu.Yu. Using Ion-selective Electrodes in Environmental Monitoring // 10th Intern. Conf. “Environmental Engineering”: 10th ICEE. - Selected papers. - April 27–28, 2017. Vilnius, Lithuania. - P. 1 – 8.
28. Тычков В.В. Экспериментальное регулирование условий работы проточного потенциометрического анализатора // Зб. статей аспірантів і пошуковців ЧІТІ. - Черкаси: ЧеркасМТЦНТЭИ. - 1994. - С. 89 - 93.
29. Лукаш В.І., Тичков В.В. Система для багатоелементних іонометричних визначень // Зб. статей аспірантів і здобув. ЧІТІ. - Черкаси: ЧІТІ. - 1996. - N 3. - С. 15 - 17.
30. Тичков В.В. Ионметрический проточно-инжекционный анализатор в системе экологического мониторинга // Применение экспрессных методов при выполнении экологических исследований. - Киев: УДЭТЗ. - 1996. - С. 61 - 62.

31. Пат. 3914 Україна МПК 7G01N27/30, Спосіб виготовлення іонселективного електрода: Пат. 3914 Україна, МПК 7G01N27/30 / Тичков В.В., Степаненко В.Є. - № 2004042421; Заявл. 01.04.2004; Опубл. 15.12.2004. Бюл.№ 12. – 8 с.

32. Пат. 3915 Україна МПК 7G01N27/30, Спосіб виготовлення іонселективного електрода: Пат. 3915 Україна МПК 7G01N27/30 / Тичков В.В., Степаненко В.Є. - № 2004042422; Заявл. 01.04.2004; Опубл. 15.12.2004. Бюл.№ 12. – 6 с.

33. Пат. 19671 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Підгорний О.В., Трембовецька Р.В., Тичков В.В. - № u200608299; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4с.

34. Пат. 19672 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Трембовецька Р.В., Тичков В.В., Підгорний О.В. - № u200608300; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с.

35. Пат. 19673 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Тичков В.В., Трембовецька Р.В., Підгорний О.В. - № u200608301; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с.

36. Пат. 19674 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Тичков В.В., Трембовецька Р.В., Підгорний О.В. - № u200608302; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с.

37. Пат. 19675 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Тичков В.В., Трембовецька Р.В., Підгорний О.В. - № u200608303; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с.

38. Пат. 19676 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Трембовецька Р.В., Тичков В.В., Підгорний О.В. - № u200608304; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с.

39. Пат. 19677 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Підгорний О.В., Трембовецька Р.В., Тичков В.В. - № u200608305; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4с.

40. Пат. 19678 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Підгорний О.В., Трембовецька Р.В., Тичков В.В. - № u200608306; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4с.

41. Пат. 19679 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Трембовецька Р.В., Тичков В.В., Підгорний О.В. - № u200608308; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с.

42. Пат. 19683 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Трембовецька Р.В., Тичков В.В., Підгорний О.В. - № u200608322; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с.

43. Пат. 19684 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Тичков В.В., Трембовецька Р.В., Підгорний О.В. - № u200608323; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с.

44. Пат. 19686 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Підгорний О.В., Трембовецька Р.В., Тичков В.В. - № u200608332; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с.

45. Пат. 96927 Україна МПК F04B 27/00, Електромагнітний насос-дозатор / Тичков В.В. - № u 2014 09742, Заявл. 05.09.2014; Опубл. 25.02.2015. Бюл.№ 4. – 7 с.

46. Пат. 97005 Україна МПК G01N 35/08, G01N 29/22, Спосіб ультразвукової пробопідготовки / Тичков В.В. - № u 2014 10407, Заявл. 22.09.2014; Опубл. 25.02.2015. Бюл.№ 4. – 6 с.

47. Пат. 98197 Україна МПК G01N 35/08, Спосіб інжекційного аналізу / Тичков В.В. - № u 2014 10223, Заявл. 18.09.2014; Опубл. 27.04.2015. Бюл.№ 8. – 7 с.

48. Пат. 98198 Україна МПК G01N 27/333, Розчин для потенціометричного визначення фтору / Тичков В.В. - № u 2014 10224, Заявл. 18.09.2014; Опубл. 27.04.2015. Бюл.№ 8. – 5 с.

49. Тычков В.В. Универсальный проточно-инжекционный потенциометрический анализатор // Зб. мат. III НТК "Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах і конверсії виробництва". - Хмельницький: ТУП. - 1995. - С. 47 - 48.

50. Тычков В.В. Контроль примесей фтора в производстве и применении фосфорных удобрений // Тези доп. V Укр. екологічної НПК "Проблеми охорони навколишнього середовища у виробництві та використанні мінеральних добрив". - Черкаси: ЧеркасМТЦНТЭИ. - 1996. - С. 42 - 44.

51. Tychkov V.V. Analytical application of ion-selective electrodes in flow-injection environmental analysis // Праці 3-ї Укр. конф. з автомат кер-ння (Автоматика - 96). - Том 3. - Севастополь: СевГТУ. - 1996. - С. 212.

52. Тичков В.В. Ионметрия - инструментальный метод анализа качества stanu водних об'єктів навколишнього природного середовища // Питання соціоекології. Т. 2.: Мат. I Всеукр. конференції "Теоретичні та прикладні аспекти соціоекології". - Львів: ВНТЛ. - 1996. - С. 222 - 224.

53. Тычков В.В. Ионметрические анализаторы в системе экоаналитического мониторинга // Зб. мат. IV НТК "Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах". - Хмельницький: ТУП. - 1997. - С. 8.

54. Тичков В.В. Метрологічне забезпечення проточно-інжекційних потенціометричних аналізаторів // Зб. наук. праць IV міжн. НПК "Сучасні інформаційні та енергозберігаючі технології життєзабезпечення людини" (СИЭТ4-98). - Вип. 4, кн. 2. - Київ: ДАЛПУ. - 1998. - С. 14 - 17.

55. Тичков В.В. Ионметричний аналізатор // Тези доп. республ. семінару “Стан та перспективи розвитку метрологічного забезпечення вимірювань складу та властивостей речовин і матеріалів”. - Київ: УкрЦСМ. - 1999. - С. 65 - 66.

56. Тичков В.В. Особливості проведення градування іонметричних детекторів у проточно-інжекційному методі аналізу // Тези доп. республ. семінару “Стан та перспективи розвитку метрологічного забезпечення вимірювань складу та властивостей речовин і матеріалів”. - Київ: УкрЦСМ. - 1999. - С. 67 - 68.

57. Тычков В.В., Подгорный О.В. Объектно-ориентированное моделирование систем контроля технологических процессов химической промышленности // Тези доп. VII Всеукр. Конф. «Інформаційні технології в освіті, науці і техніці» (ІТОНТ-2010). – Черкаси. – С. 59.

58. Тычков В.В., Подгорный О.В., Тычкова Н.Б. Інформаційні системи і технології ефективності впровадження нової техніки // Тези доп. VII Всеукр. Конф. «Інформаційні технології в освіті, науці і техніці» (ІТОНТ-2010). – Черкаси. – С. 107.

59. Тичков В.В., Підгорний О.В. Розробка математичних та комп'ютерних моделей іонметричних первинних перетворювачів // Зб. тез доп. X Міжн. НТК «Приладобудування 2011: стан і перспективи». – К.: КПІ, 2011. – С. 164.

60. Тычков В.В., Подгорный О.В. Объектно-ориентированный анализ информационно-измерительных систем и систем автоматического контроля качества технологической воды // Тези доп. VIII Всеукр. конф. «Інформаційні технології в освіті, науці і техніці» (ІТОНТ-2012). – Черкаси.: ЧДТУ, 2012. - Т.1 - С. 52-53.

61. Тичков В.В. Разработка измерительных модулей ИИС контроля качества воды // Зб. тез доп. XI Міжн. НТК «Приладобудування: стан і перспективи». – К.: КПІ, 2012. – С. 148-149.

62. Шарапов В.М., Тычков В.В. Применение ультразвуковой пробоподготовки в проточно-инжекционном методе анализа качества технологической воды // Зб. тез доп. XII Міжн. НТК «Приладобудування: стан і перспективи», 23-24 квітня 2013 р., Київ, ПФФ, НТУУ «КПІ». – 2013. – С. 173 – 174.

63. Tychkov V.V., Trembovetskaya R.V. Selection criterion control methods automate complex chemical processes // Conf. proceedings of the Intern. Scientific-Practical Conference «Information Technologies in Education, Science and Technology» (ITEST-2014): Cherkassy, April 24-26, 2014 – 2 volumes. – Cherkassy, 2014. – V.1 – 38 – 39 pp.

64. Тичков В.В., Трембовецька Р.В., Базило К.В., Шляхи підвищення точності вимірювання тиску п'єзоелектричними перетворювачами // Зб. тез доп. XIII Міжн. НТК «Приладобудування: стан і перспективи», 23-24 квітня 2014 р., м. Київ, ПФФ, НТУУ «КПІ». – 2014. – 149 – 150 с.

65. Шарапов В.М., Базило К.В., Тычков В.В. Пьезоэлектрический преобразователь с двухконтурной пространственной обратной связью // Мат. НТК «Інформатика, математика, автоматика. ІМА:2014. – 21-26.04.2014 р., м. Суми, СДУ - 95 с.

66. Тичков В.В., Трембовецька Р.В. Стратегія сталого розвитку способів інжекційного аналізу // XIV Міжн. НТК «Приладобудування: стан і перспективи», 22-23 квітня 2015 р., м. Київ, ПБФ, НТТУ «КПІ». – 2015. – С. 124-125.

67. Tychkov V.V., Trembovetskaya R.V. A Device for Successive Injection Analysis // НТК «Інформатика, математика, автоматика. ІМА:2015». – 20 - 25 квітня 2015 р., м. Суми, СДУ. – С. 169.

68. Tychkov V.V., Trembovetskaya R.V. Automation of process of measuring and control of technological water // НТК «Фізика. Електроніка. Електротехніка, ФЕЕ::2015». – 20 - 25 квітня 2015 р., м. Суми, СДУ. – С.140.

69. Tychkov V.V., Trembovetskaya R.V., Kisil T.Yu. The Flow-Injection Device for Remaining Chlorine in Technological Water // НТК «Інформатика, математика, автоматика. ІМА:2016». – 18 - 22 квітня 2016 р., м. Суми, СДУ. – С. 139.

70. Тичков В.В., Трембовецька Р.В. Метрологічні аспекти оцінки невизначеності електрохімічними методами вимірювання параметрів небезпечних об'єктів // Метрологічні аспекти прийняття рішень в умовах роботи на техногенно небезпечних об'єктах: мат. Всеукр. НТК молодих учених. – Харків: ХНАДУ, 2016. – С. 115-117.

71. Tychkov V.V., Trembovetskaya R.V. Measurement uncertainty evaluation result ionometric information-measuring system // Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку (ТЕБ-2016): Тези доп. VI Всеукр. НПК студентів, аспірантів та молодих вчених. – Ірпінь: УДФСУ, 2016. – С. 153–154.

72. Tychkov V.V., Trembovetskaya R.V. Calibration of ionometric transducers for information-measuring systems and automatic control systems in real mode//НТК «Інформатика, математика, автоматика». – 17–21.04.2017 р., м. Суми, СДУ.– С. 145.

73. Отто М. Современные методы аналитической химии - М.: Техносфера, 2008. - 544 с. 3-е издание / Серия: Мир химии.

74. Takahashi T. Recent trends in solid electrolyte materials // 29th Meet. Int. Soc. Electrochem., Budapest, 1978. Extend. Abstr. Part 1. - S. 1., s. a. - P. 153 - 154.

75. Ferry D., Machtinger M., Bauer D. Electrode indicatrice de l'ion fluorure. Etude de l'interference de l'ion hydroxyde // Analisis. - 1984. - 12, № 2. - P. 90 - 95.

76. Elsholz O., Frenzel W., CheNog-Yu L., Moller J. Evaluation of experimental conditions on the response of fluoride and cyanide selective electrodes in flow injection potentiometry // Fresenius' J. Anal. chem. - 1990. - 338, № 2. - P. 159 - 162.

77. Тихонов В.Н., Дунина Н.М. Комплексонометрическое титрование в присутствии фторидов и борфторидов // Ж. анал. химии. - 1981. - 36, № 11. - С. 2111 - 2119.

78. Аналитическая техника для определения свойств и состава жидких сред // Сб. научн. тр. ВНИИ анал. приборостр. - Киев. - 1987. - 93 с.

79. Heijne G.J.M., Van der Linden W.E., Den Doef G. The formation and properties of mixed lead sulfide-silver sulfide membranes for lead(II)-selective electrodes // *Anal. chim. acta.* - 1978. - 100. - P. 193 - 205.
80. Vlasov Y.G., Kocheregin S.B. Structure and electrical properties of the membranes of the ion-selective electrodes based on AgX-Ag S ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) // *Ion-Select. Electrode Conf., Budapest, 1977.* - Budapest. - 1978. - P. 597 - 601.
81. Chang F.-C., Chang W.-L. Iodide ion-selective electrode and its application to the determination of organic compounds // *J. Chin. Chem. Soc.* - 1982. - 29, N 3. - P. 163 - 167.
82. Аомі Т. Изготовление хлорид-, бромид-, йодид-, сульфид-, тиоцианат - и цианид-селективных электродов // *Denki Kagaku.* - 1978. - 46, N 6. - P. 343 - 347.
83. Аомі Т. Ионоселективные электроды с твердотельной мембраной. Общие сведения и примеры применения // *Хемэн.* - 1980. - 18, N 8. - P. 464 - 473.
84. Миркин В.А., Фенин А.В. Использование металлического медного электрода в проточно-инжекционном анализе // *Ж. анал. химии.* - 1988. - 43, № 7. - С. 1195 - 1198.
85. Применение ионометрии при анализе минерального сырья. Носова Е.С., Дейнекина Р.С. // *Обзор. инф. Сер. "Горно-химическая промышленность".* - М.: НИИТЭХИМ. - 1987. - 23 с.
86. Турьян Я.И., Молука Л.М., Маркова Т.Р. Косвенное редокс - потенциометрическое определение меди // *Ж. анал. химии.* - 1992. - 47, № 8. - С.1156 - 1163.
87. Кричмар С.И., Шепель А.Ю. Миниатюрные ион-селективные электроды // *Завод. лаб.* - 1995. - 61, № 3. - С. 4 - 5.
88. Miller J.N. Flow injection analysis: Fundamentals and recent developments // *Anal. Proc.* - 21, N 10. - P. 372 - 373.
89. Luque de Castro M.D. Speciation studies by flow-injection analysis // *Talanta.* - 1986. - 33, № 1. - P. 45 - 50.
90. Rios A., Valcarcel M. Exploiting the hydrodynamic aspects of continuous-flow systems // *Talanta.* - 1991. - 38, N 12. - P. 1359 - 1368.
91. Rios A., Luque de Castro M.D., Valcarcel M. Analytical potential of flow-reversal injection analysis // *Anal. chem.* - 1988. - 60, N 15. - P. 1540 - 1545.
92. Fejes J., Melnik S. Technica cerpania v prietokovej injekcnej analyze // *Chem. listy.* - 1986. - 80, N 6. - P. 586 - 591.
93. Melnik S., Fejes J. Disperzia v prietokovej injekcnej analyze // *Chem. listy.* - 1987. - 81, N 3. - P. 243 - 253.
94. Berg J.H.M. van der., Deelder R.S., Egberink H.G.M. Dispersion phenomena in reactors for flow analysis // *Anal. chim. acta.* - 1980. - 114. - P. 91 - 104.
95. Reijn J.M., van der Linden W.E., Poppe H. Transport phenomena in flow injection analysis without chemical reaction // *Anal. chim. acta.* - 1981. - 126. - P. 1 - 13.

96. Reijn J.M., Poppe H., van der Linden W.E. A possible approach to the optimization of flow injection analysis // *Anal. chim. acta.* - 1983. - 145. - P. 59 - 70.

97. Kolev S.D., Pungor E. Influence of the main parameters of single-line flow-injection systems without chemical reaction on the output signal. Part 1. Dispersion characteristics of the main sections of the flow systems // *Anal. chim. acta.* - 1988. - 208, № 1 - 2. - P. 133 - 149.

98. Brooks S.H., Dorsey J.G. Moment analysis for evaluation of flow-injection manifold // *Anal. chim. acta.* - 1990. - 229, N 1. - P. 35 - 46.

99. Ruzicka J., Hansen E.H. Homogeneous and heterogeneous systems flow injection analysis today and tomorrow // *Anal. chim. acta.* - 1988. - 214, N 1 - 2. - P. 1 - 27.

100. Rios A., Luque de Castro M.D., Valcarcel M. Analytical potential of flow-reversal injection analysis // *Anal. chem.* - 1988. - 60, N 15. - P. 1540 - 1545.

101. Clark G.D., Ruzicka J., Christian G.D. Split zone flow injection analysis: an approach to automated dilution // *Anal. chem.* - 1989. - 61, N 15. - P. 1773 - 1778.

102. Reijn J.M., van der Linden W.E., Poppe H. Some theoretical aspects of flow injection analysis // *Anal. chim. acta.* - 1980. - 114. - P. 105 - 118.

103. Feher Zs., Nagy G., Toth K., Pungor E. A detailed study of sample injection into flowing streams with potentiometric detection // *Anal. chim. acta.* - 1978. - 98. - P. 193 - 203.

104. Pungor E., Feher Zs., Nagy G., Toth K., Horvai G., Gratzl M. Injection techniques in dynamic flow-through analysis with electroanalytical sensors // *Anal. chim. acta.* - 1979. - 109, № 1. - P. 1 - 24.

105. Киселев Г.Г., Мешбурд Т.А., Никонов В.Н. Автоматизированное определение ионных компонентов в жидких средах с применением ионоселективных электродов и ЭВМ // *Завод. лаб.* - 1982. - 48, N 10. - С. 3 - 6.

106. Gustavsson A., Nylen P. A microcomputer-based system for potentiometric measurements with ion-selective electrodes // *Anal. chim. acta.* - 1981. - 125. - P. 65 - 72.

107. Колесов Ю.Б. Объектно-ориентированное моделирование сложных динамических систем. СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2004. 240 с.

108. Дж. Рамбо, М. Блаха. UML 2.0. Объектно-ориентированное моделирование и разработка. 2-е изд. - СПб.: Питер, 2007. 545 с.

109. Сухарев М.Г., Карасевич А.М. Технологический расчет и обеспечение надежности газо- нефтепроводов. - М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2000. — 272 с.

110. Математическое моделирование в технике: Учеб. для вузов / Под ред. В.С. Зарубина, А.П. Крищенко. - 2-е изд., Стереотип. - М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. -496 с.

111. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. М.: Наука, 1981. — 720 с.

112. Švancara, I.; Kalcher, K. 2014. Introduction to electroanalysis of environmental samples. In: *Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors*. Springer New York, p. 3-21.
113. Bard, A.J.; Zoski, C.G. 2013. *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances: Volume 25*. CRC Press.
114. Moskvina, L.N.; Bylatov, A.V.; Moskvina, A.L. 2008. *Flow analysis methods*, BBM, SPb: 48 p.
115. Bylatov, A.V.; Moskvina, A.L.; Moskvina, L.N.; Vah, K.S.; Falkova, M.T.; Shishov, A.Yu. 2015. Automation and miniaturization of chemical analysis on the principle of flow methods (Review), *Scientific Instrumentation*, 25(2): 3–26.
116. Trojanowicz, M.; Kolacinska, K. 2016. Recent advances in flow injection analysis. *Analyst*, 141.7: 2085-2139.
117. Zuliani, C.; Diamond, D. 2012. Opportunities and challenges of using ion-selective electrodes in environmental monitoring and wearable sensors. *Electrochimica Acta*, 84: 29-34.
118. Malan, D. 2016. Arrays of crystalline membrane ion-selective electrodes in flow injection potentiometry.
119. Sunitha, V.; Reddy, B.M. 2014. Determination of fluoride concentration in ground water by ion selective electrode. *Int. J. Curr. Res. Aca Rev*, 2: 159-166.
120. Yahyavi, H.; Kaykhani, M.; Mirmoghaddam, M. 2016. Recent Developments in Methods of Analysis for Fluoride Determination. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46.2: 106-121.
121. Moskvina, L.N.; Moskvina, A.L.; Mozgushin, A.V. 2006. Injection analysis method and device for its realization. Patent Russia No 2287145. IPC G01N 1/20, G01N 35/08. application No 2005110562/28, 11.04.2005, Publ. 10.11.2006, Bul. No 31.
122. Kardashov, G.A. 1990. Physical methods of intensification of chemical technology. *Chemistry*.
123. Khmelev, V.N.; Tsuganok, S.N.; Levin, S.V.; Khmelev, S.S. 2013. Ultrasonic oscillating system. Patent Russia № 2473400. IPC B06B 1/06, application No 2011133763/28, 10.08.2011, Publ. 27.01.2013, Bul. No 3.
124. Ellison, S.L.R.; Rosslein, M.; Williams, A. 2011. *Eurachem/CITAC Guide, Quantifying uncertainty in analytical measurement*, 3-d edition. Eurachem.
125. Ramsey, M.H.; Ellison, S.L.R. 2007. *Eurachem/ EUROLAB/ CITAC/ Nordtest/ AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches*. Eurachem.
126. Vasilevsky, A.N., Podzharenko, V.A., Didych, V.N. 2008. The uncertainty of the measuring channel of ions activity in the control of soil humus by means of ion-selective electrodes, *Sistemi obrobki Informácie*. - № 4.71: 85-87.

ДОДАТОК А

Результати обчислювального експерименту

Розрахунок протікання потоку в капілярі круглого перерізу

Внутрішній радіус капіляра становить: $R := 0.8 \cdot 10^{-3} \text{ м}$

Площа перерізу заданого капіляру: $S := \pi R^2$ $S = 2.011 \times 10^{-6} \text{ м}^2$

Довжина капіляра: $L := 0.1 \text{ м}$

Значення в'язкості води: $\mu := 0.001 \text{ Па} \cdot \text{с}$

Швидкість витрати рідини: $Q := 10^{-8} \frac{\text{м}^3}{\text{с}}$

Розраховуємо значення перепаду тиску на кінцях капіляра: $\Delta p := \frac{Q \cdot 8 \cdot \mu \cdot L}{\pi \cdot R^4}$

$$\Delta p = 6.217 \text{ Па}$$

Задаємо ряд значень відстані від осі капіляра до точок поперечного перерізу в яких будемо знаходити значення швидкості руху потоку:

$$r_{\text{max}} := R \quad i := 1..9$$

Знаходимо значення швидкості руху потоку для кожної з точок:

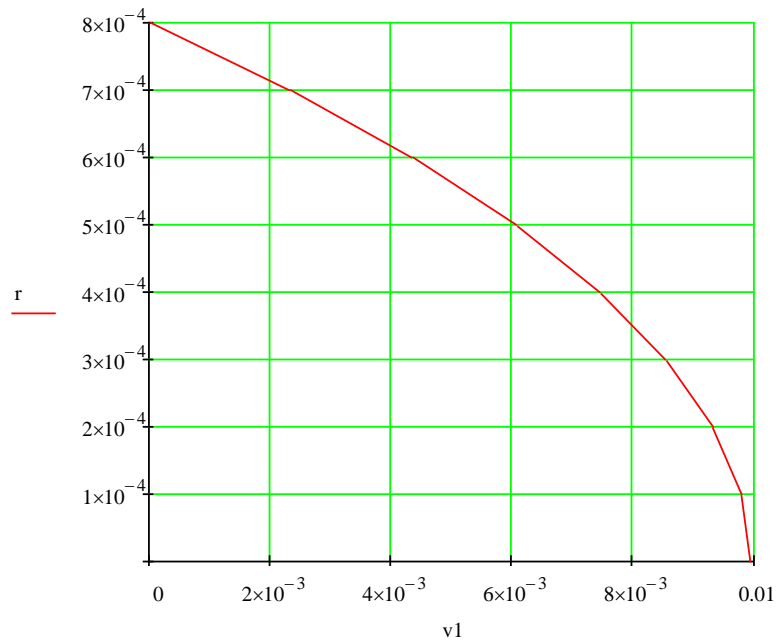
$$r_i :=$$

0
$0.1 \cdot 10^{-3}$
$0.2 \cdot 10^{-3}$
$0.3 \cdot 10^{-3}$
$0.4 \cdot 10^{-3}$
$0.5 \cdot 10^{-3}$
$0.6 \cdot 10^{-3}$
$0.7 \cdot 10^{-3}$
$0.8 \cdot 10^{-3}$

$$v_i := \frac{\Delta p}{4 \cdot \mu \cdot L} \cdot (R^2 - r_i^2)$$

0	
0	$9.9472 \cdot 10^{-3}$
1	$9.9472 \cdot 10^{-3}$
2	$9.7918 \cdot 10^{-3}$
3	$9.3255 \cdot 10^{-3}$
4	$8.5484 \cdot 10^{-3}$
5	$7.4604 \cdot 10^{-3}$
6	$6.0616 \cdot 10^{-3}$
7	$4.3519 \cdot 10^{-3}$
8	$2.3314 \cdot 10^{-3}$
9	0

Будуємо графік залежності швидкості в поперечному перерізі від відстані r:



Розрахунок протікання потоку в капілярі квадратного перерізу

Площа перерізу заданого капіляру $S := 2.011 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$

Знаходимо ширину a поперечного перерізу капіляра: $a := \sqrt{S}$ $a = 1.418 \times 10^{-3} \text{ м}$

Відстань H від осі капіляра до його стінок рівна: $H := \frac{a}{2}$ $H = 7.09 \times 10^{-4}$

Довжина капіляра: $L := 0.1 \text{ м}$

Значення вязкості води: $\mu := 0.001 \text{ Па} \cdot \text{с}$

Швидкість затрати рідини: $Q := 10^{-8} \frac{\text{м}^3}{\text{с}}$

Значення перепаду тиску на кінцях капіляра: $\Delta p := 6.21 \text{ Па}$

Задаємо ряд значень відстані від осі капіляра до точок поперечного перерізу в яких будемо знаходити значення швидкості руху потоку: $h_{\max} := H$

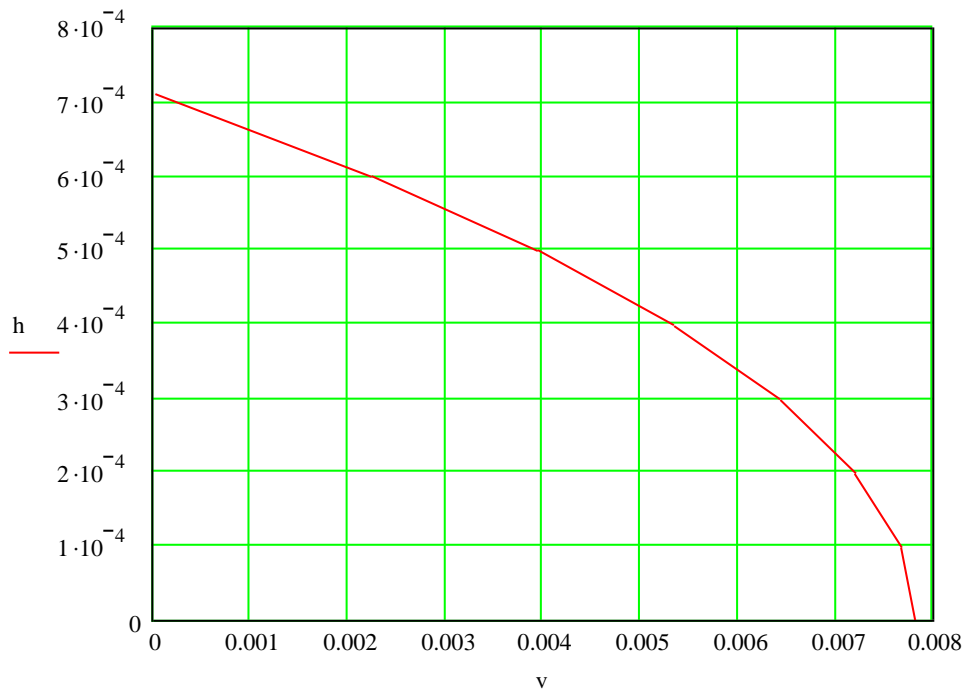
Знаходимо значення швидкості руху потоку для кожної з точок:

$i := 1..8$

$$v := \frac{\Delta p}{4 \cdot \mu \cdot L} \cdot (H^2 - h^2)$$

$h_i :=$	v
0	7.814×10^{-3}
$0.1 \cdot 10^{-3}$	7.814×10^{-3}
$0.2 \cdot 10^{-3}$	7.659×10^{-3}
$0.3 \cdot 10^{-3}$	7.192×10^{-3}
$0.4 \cdot 10^{-3}$	6.415×10^{-3}
$0.5 \cdot 10^{-3}$	5.327×10^{-3}
$0.6 \cdot 10^{-3}$	3.928×10^{-3}
$0.709 \cdot 10^{-3}$	2.219×10^{-3}
	(1.072×10^{-6})

Будуємо графік залежності швидкості в поперечному перерізі від відстані h :



Розрахунок протікання потоку в капілярі трикутного перерізу

Площа перерізу заданого капіляру $S := 2.011 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$

Знаходимо сторону поперечного перерізу капіляра: $a := \sqrt{\frac{2S}{0.866}} \quad a = 2.155 \times 10^{-3} \text{ м}$

Відстань H від осі капіляра до його стінок рівна: $H := \frac{2S}{3a} \quad H = 6.221 \times 10^{-4}$

Довжина капіляра: $L := 0.1 \text{ м}$

Значення вязкості води: $\mu := 0.001 \text{ Па} \cdot \text{с}$

Швидкість затрати рідини: $Q := 10^{-8} \frac{\text{м}^3}{\text{с}}$

Значення перепаду тиску Δp на кінцях капіляра: $\Delta p := 6.21 \text{ Па}$

Задаємо ряд значень відстані від осі капіляра до точок поперечного перерізу в яких будемо знаходити значення швидкості руху потоку: $h_{\max} := H$

Знаходимо значення швидкості руху потоку для кожної з точок:

$i := 1..8$

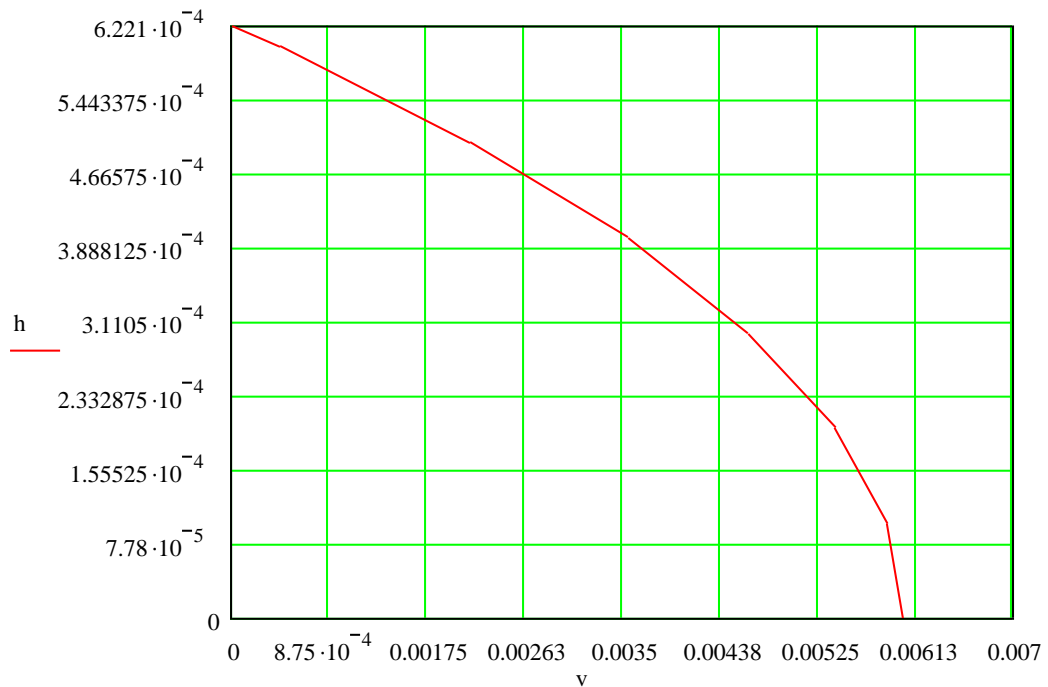
$$v := \frac{\Delta p}{4 \cdot \mu \cdot L} \cdot (H^2 - h^2)$$

$h_i :=$

0
$0.1 \cdot 10^{-3}$
$0.2 \cdot 10^{-3}$
$0.3 \cdot 10^{-3}$
$0.4 \cdot 10^{-3}$
$0.5 \cdot 10^{-3}$
$0.6 \cdot 10^{-3}$
$0.6221 \cdot 10^{-3}$

$$v = \begin{pmatrix} 6.015 \times 10^{-3} \\ 6.015 \times 10^{-3} \\ 5.86 \times 10^{-3} \\ 5.393 \times 10^{-3} \\ 4.616 \times 10^{-3} \\ 3.528 \times 10^{-3} \\ 2.129 \times 10^{-3} \\ 4.197 \times 10^{-4} \\ -4.091 \times 10^{-8} \end{pmatrix}$$

Будуємо графік залежності швидкості в поперечному перерізі від відстані h :



Розрахунок протікання потоку в капілярі епіциклоїдального перерізу

Площа перерізу заданого капіляра $S := 2.011 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$

Знаходимо геометричні параметри поперечного перерізу капіляра, а саме - радіус внутрішнього кола епіциклоїди і радіус кола, що утворює пелюстки епіциклоїди (рівний відношенню радіуса внутрішнього кола до кількості пелюсток):

$$S_{\text{e}} := 1.528 \pi R^2$$

$$R := \sqrt{\frac{S}{1.528 \pi}} \quad R = 6.472 \times 10^{-4} \text{ м}$$

Кількість пелюсток: $n := 6$

$$\text{Радіус кола, що утворює пелюстку: } r_1 := \frac{R}{n} \quad r_1 = 1.079 \times 10^{-4} \text{ м}$$

Довжина капіляра: $L := 0.1 \text{ м}$

Значення вязкості води: $\mu := 0.001 \text{ Па} \cdot \text{с}$

$$\text{Швидкість затрати рідини: } Q := 10^{-8} \frac{\text{м}^3}{\text{с}}$$

Значення перепаду тиску на кінцях капіляра: $\Delta p := 6.21 \text{ Па}$

Значення швидкості в радіусі внутрішнього кола епіциклоїди буде майже однаковим, так як на рух потоку не впливають стінки капіляра. Тому розраховуємо швидкість для кожної точки поперечного перерізу в радіусі R: $v := \frac{\Delta p}{4 \cdot \mu \cdot L} \cdot R^2$

$$v = 6.5112 \times 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{с}}$$

Знаходимо площу пелюсток епіциклоїди: $S_e := 6 \cdot 0.088 R^2 \quad S_e = 6.949 \times 10^{-7} \text{ м}^2$

Розраховуємо швидкість затрати рідини при її протіканні через поперечний переріз, який обмежений

$$\text{внутрішнім колом і епіциклоїдою: } Q_e := Q \cdot \frac{S_e}{S} \quad Q_e = 3.455 \times 10^{-9} \text{ м}^3/\text{с}$$

Максимальний радіус кривизни дуги епіциклоїди рівний: $r_e := 2r_1 \quad r_e = 2.157 \times 10^{-4} \text{ м}$

Розраховуємо розподіл швидкості руху рідини по поперечному перерізу однієї пелюстки: $i := 1..12$

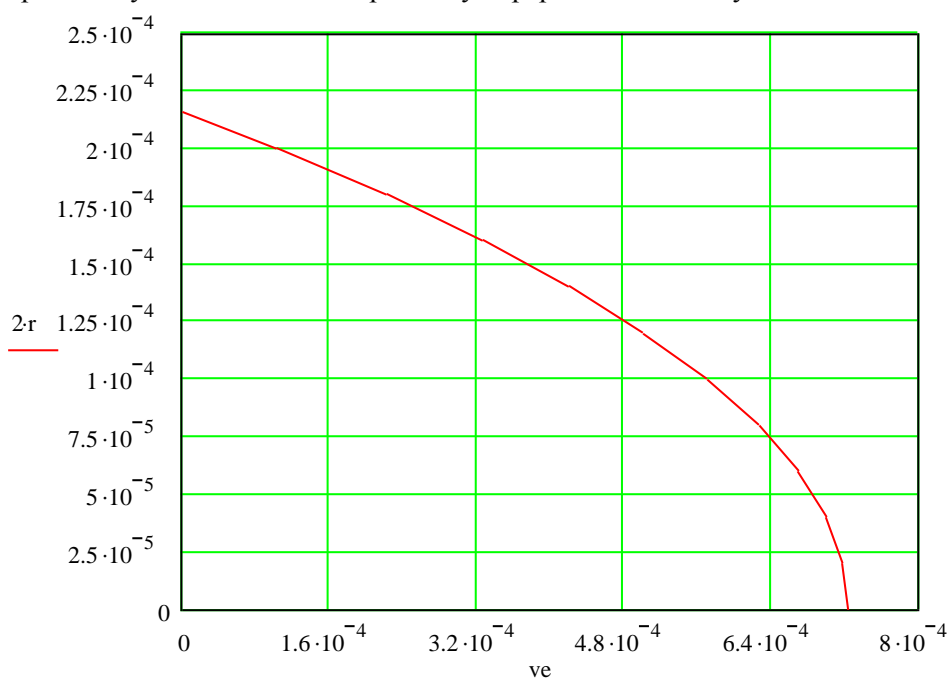
$$\text{Швидкість руху в кожній з точок поперечного перерізу: } v_e := \frac{\Delta p}{4 \cdot \mu \cdot L} \cdot [r_e^2 - (2r)^2]$$

$r_i :=$	
0	
$0.01 \cdot 10^{-3}$	
$0.02 \cdot 10^{-3}$	
$0.03 \cdot 10^{-3}$	
$0.04 \cdot 10^{-3}$	
$0.05 \cdot 10^{-3}$	
$0.06 \cdot 10^{-3}$	
$0.07 \cdot 10^{-3}$	
$0.08 \cdot 10^{-3}$	
$0.09 \cdot 10^{-3}$	
$0.1 \cdot 10^{-3}$	
$0.108 \cdot 10^{-3}$	

	0
0	$7.235 \cdot 10^{-4}$
1	$7.235 \cdot 10^{-4}$
2	$7.172 \cdot 10^{-4}$
3	$6.986 \cdot 10^{-4}$
4	$6.675 \cdot 10^{-4}$
5	$6.24 \cdot 10^{-4}$
6	$5.68 \cdot 10^{-4}$
7	$4.997 \cdot 10^{-4}$
8	$4.188 \cdot 10^{-4}$
9	$3.256 \cdot 10^{-4}$
10	$2.199 \cdot 10^{-4}$
11	$1.018 \cdot 10^{-4}$
12	$-1.686 \cdot 10^{-6}$

ve =

Графік розподілу швидкості в поперечному перерізі пелюстки буде таким:



Критерий Рейнольдса

Q - объемная скорость потока, $\text{м}^3/\text{с}$ $Q := 10^{-8}$

L - характерный диаметр, м $L := 0.1$

ν - кинематическая вязкость среды, $\text{м}^2/\text{с}$ $\nu := 0.00000$

A - сечение трубопровода, м^2 $r := 0.8 \cdot 10^{-3}$

n := 6

$$A1 := \pi \cdot r^2$$

$$A2 := r^2$$

$$A3 := \frac{r^2}{2}$$

$$A4 := n \cdot 0.088\pi \cdot r^2$$

$$Re1 := \frac{Q \cdot L}{\nu \cdot A1}$$

$$Re1 = 497.359197$$

$$Re2 := \frac{Q \cdot L}{\nu \cdot A2}$$

$$Re2 = 1562.5$$

$$Re3 := \frac{Q \cdot L}{\nu \cdot A3}$$

$$Re3 = 3125$$

$$Re4 := \frac{Q \cdot L}{\nu \cdot A4}$$

$$Re4 = 941.968$$

ДОДАТОК Б

Результати моделювання вимірювання в потоці

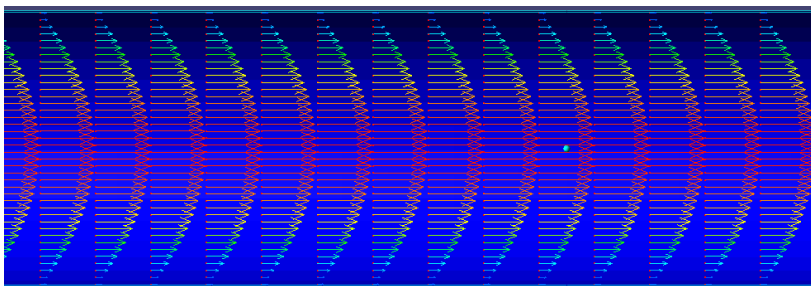


Рисунок Б.1 – Миттєве розподілення швидкостей в прокольному перетині труби

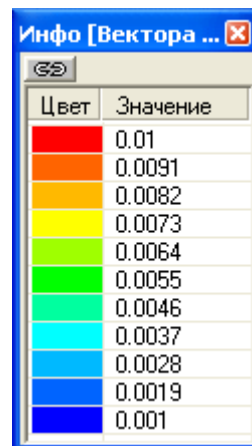


Рисунок Б.2 – Таблиця значень векторів швидкості

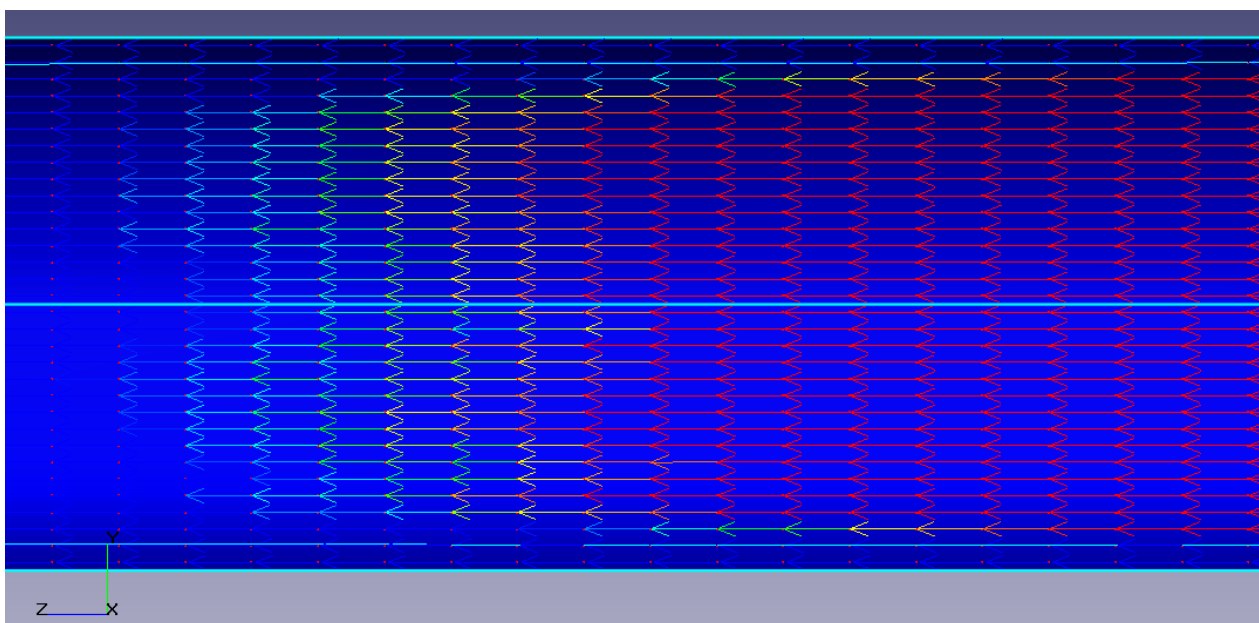


Рисунок Б.3 – Розподіл векторів швидкості в каналі круглого перетину

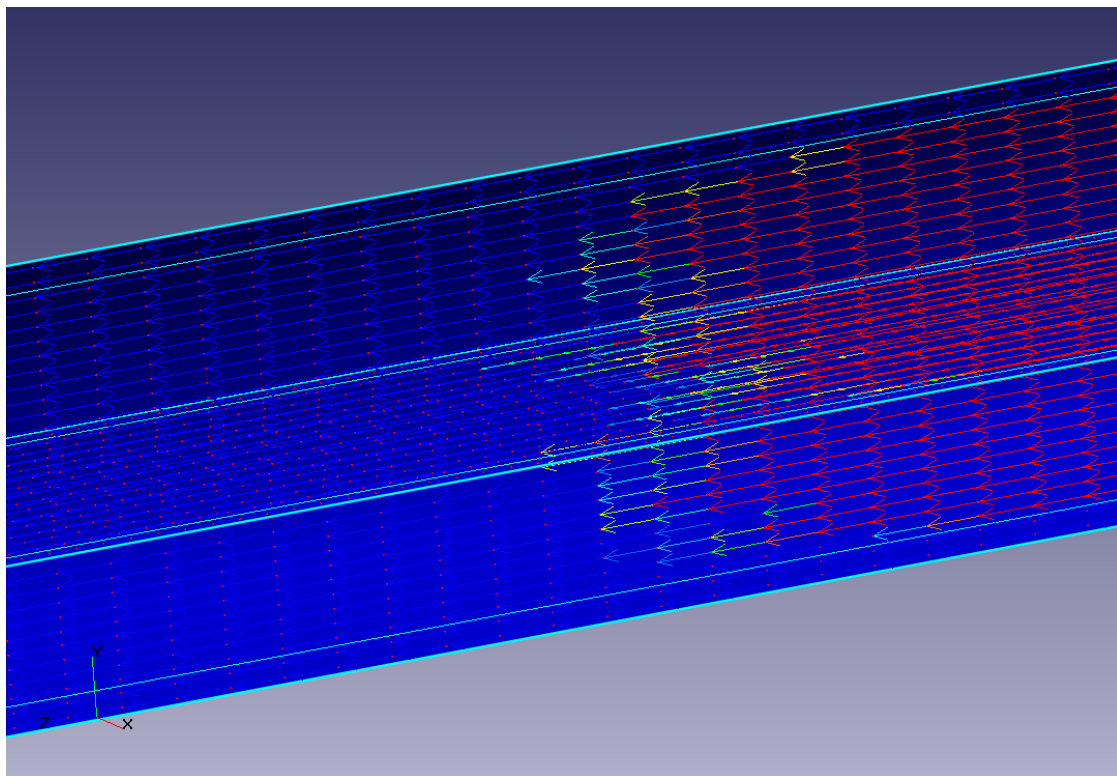


Рисунок Б.4 – Розподіл векторів швидкості в каналі круглого перетину

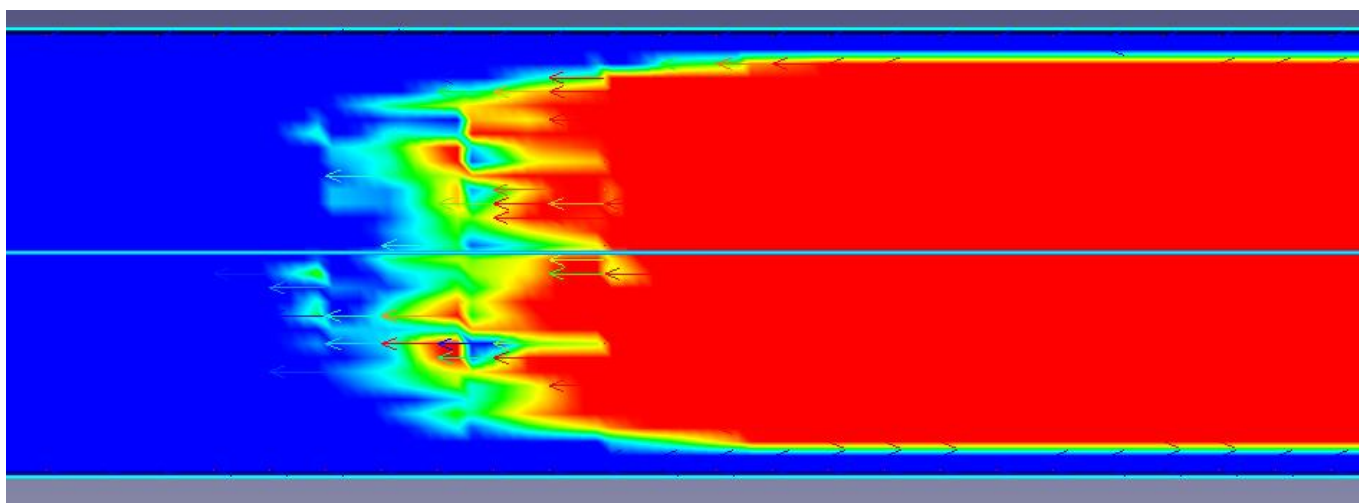


Рисунок Б.5 – Розподіл швидкості по каналу круглого перетину

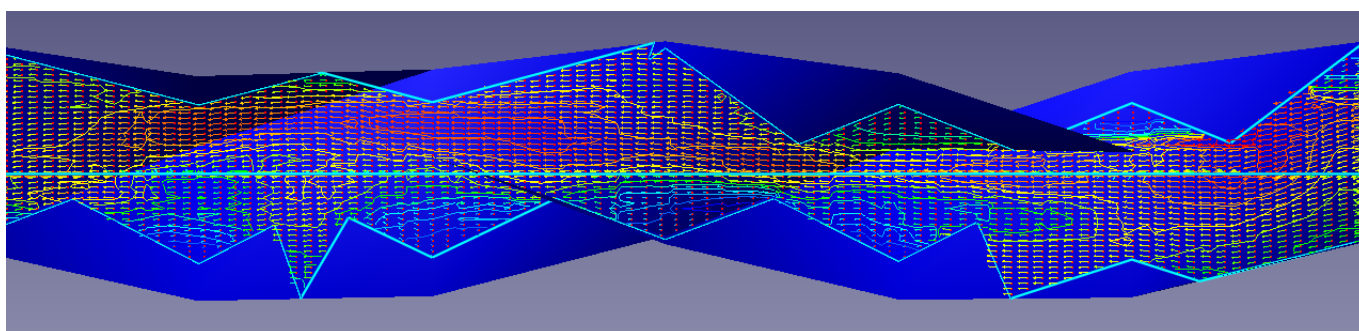


Рисунок Б.6 – Розподіл векторів та ізоліній швидкості в каналі трикутного перетину

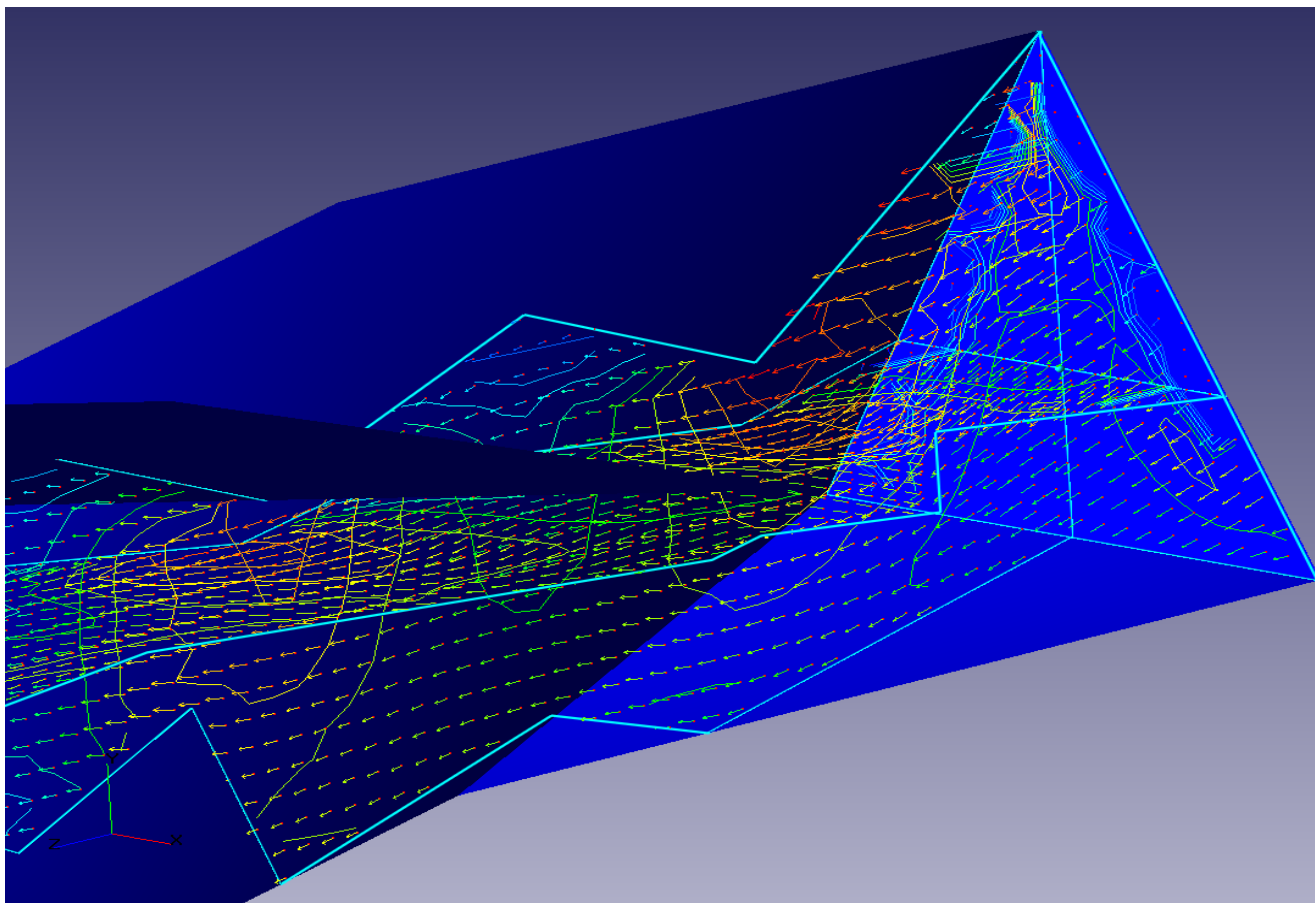


Рисунок Б.7 – Розподіл векторів та ізоліній швидкості в каналі трикутного перетину

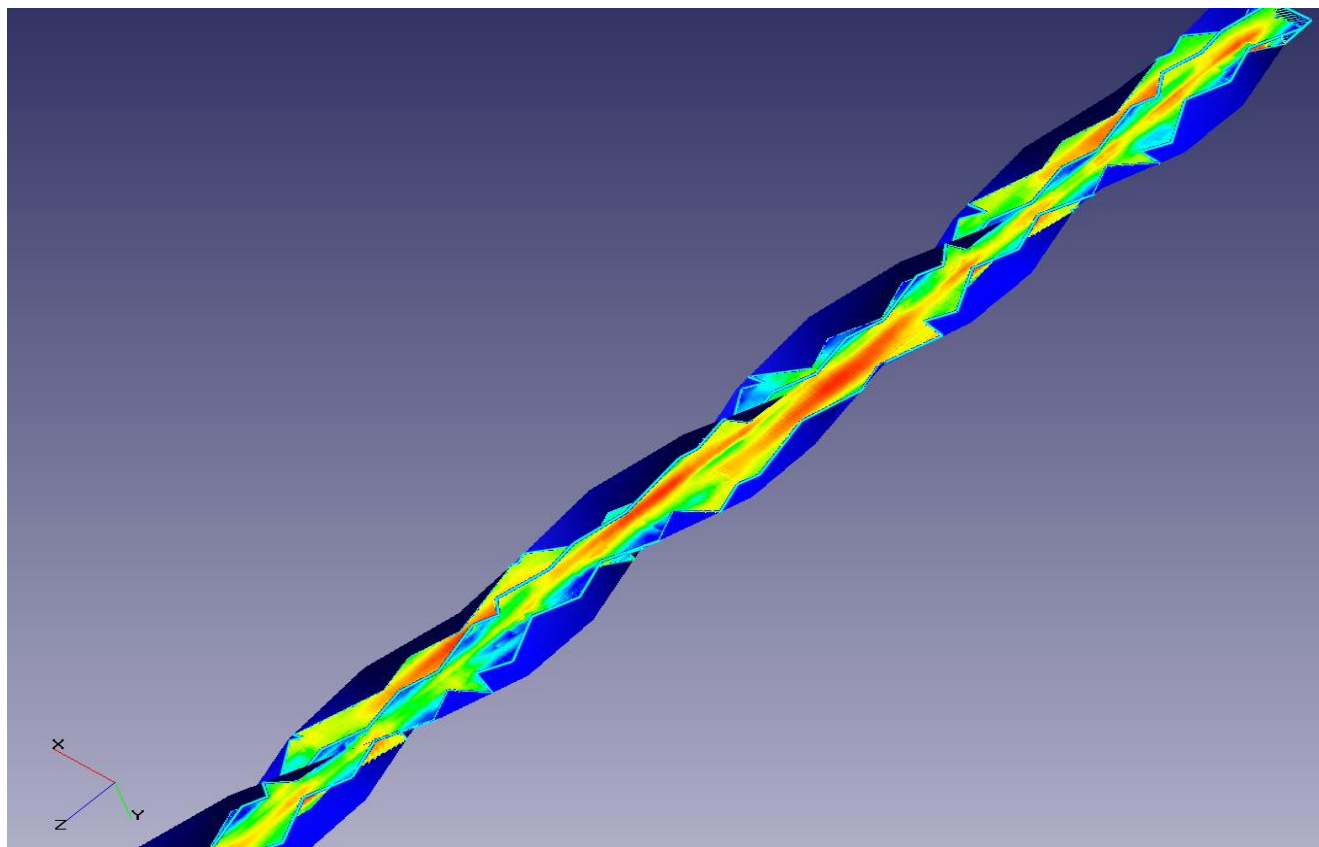


Рисунок Б.8 – Розподіл швидкості по каналу трикутного перетину

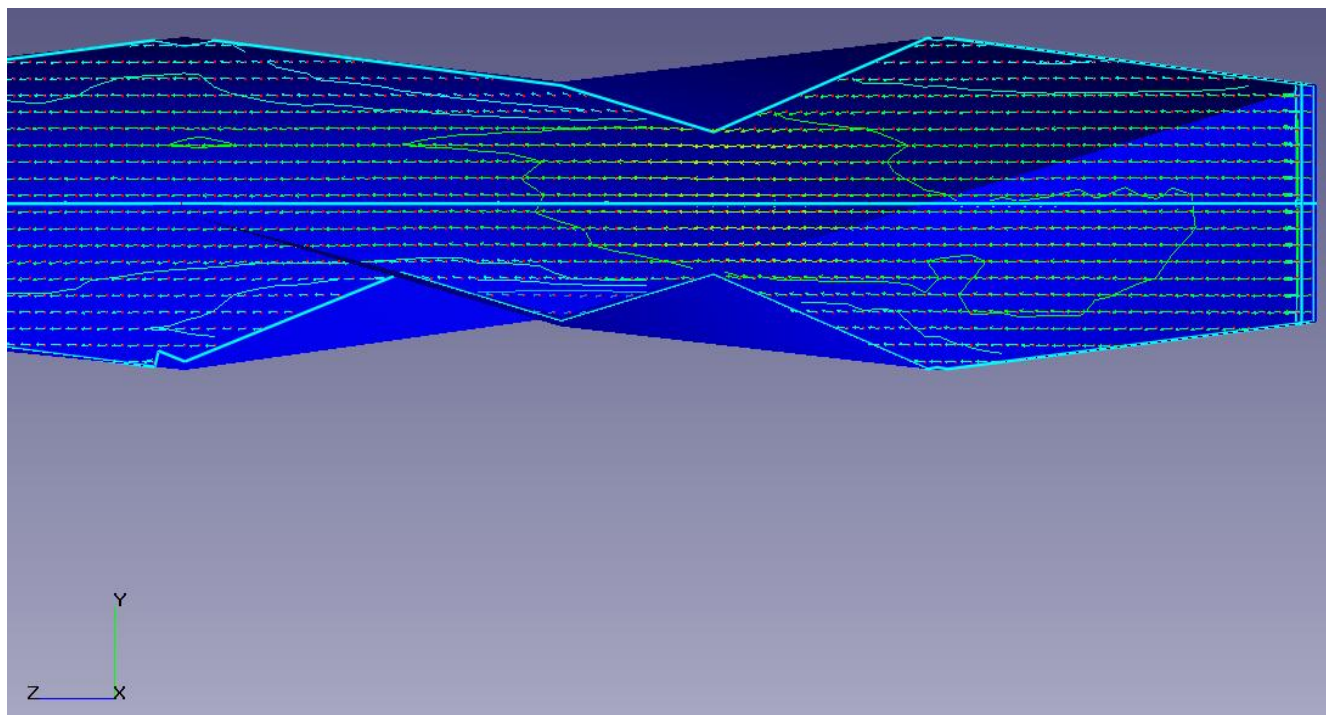


Рисунок Б.9 – Розподіл векторів та ізоліній швидкості в каналі квадратного перетину

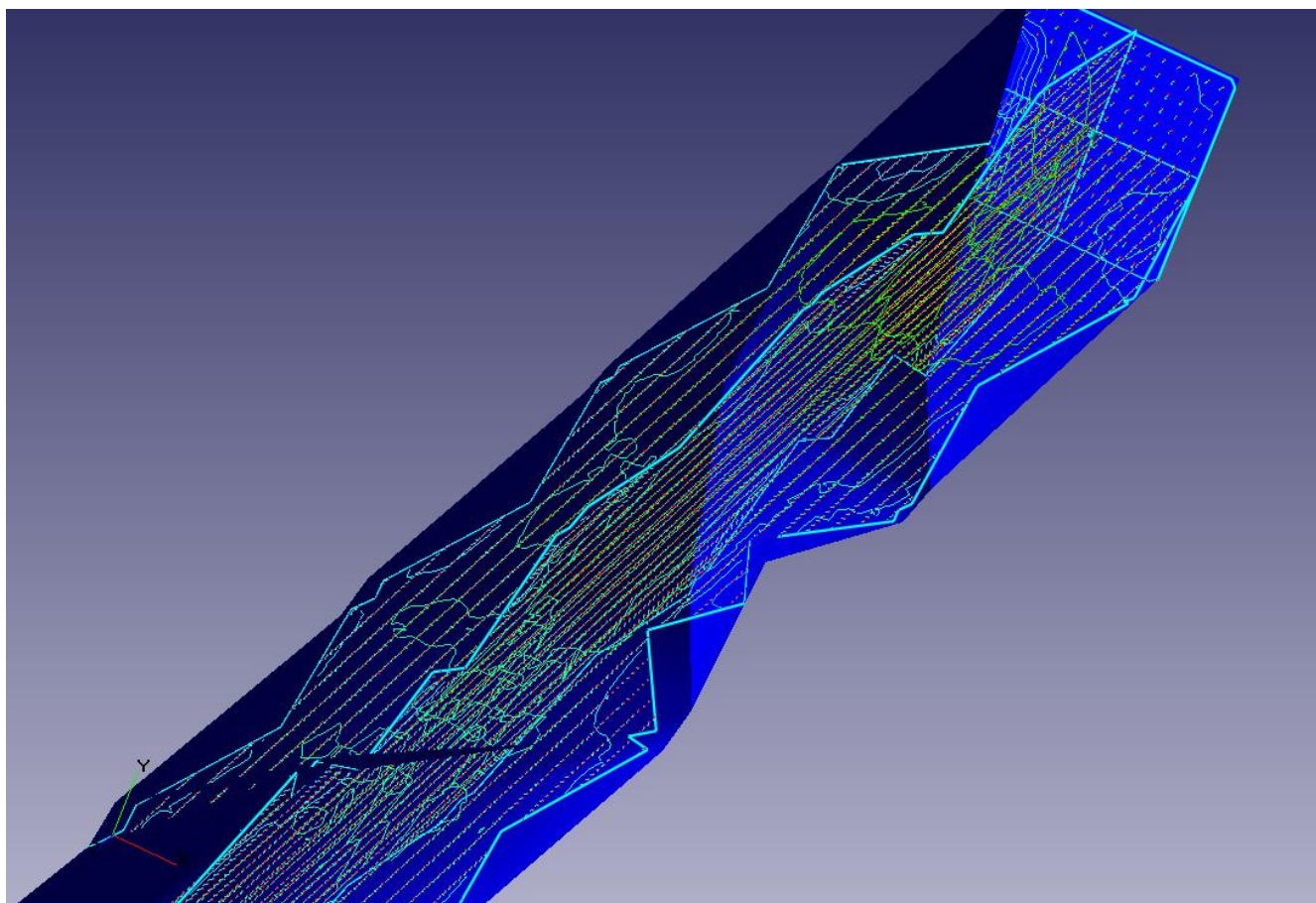


Рисунок Б.10 – Розподіл векторів та ізоліній швидкості в каналі квадратного перетину

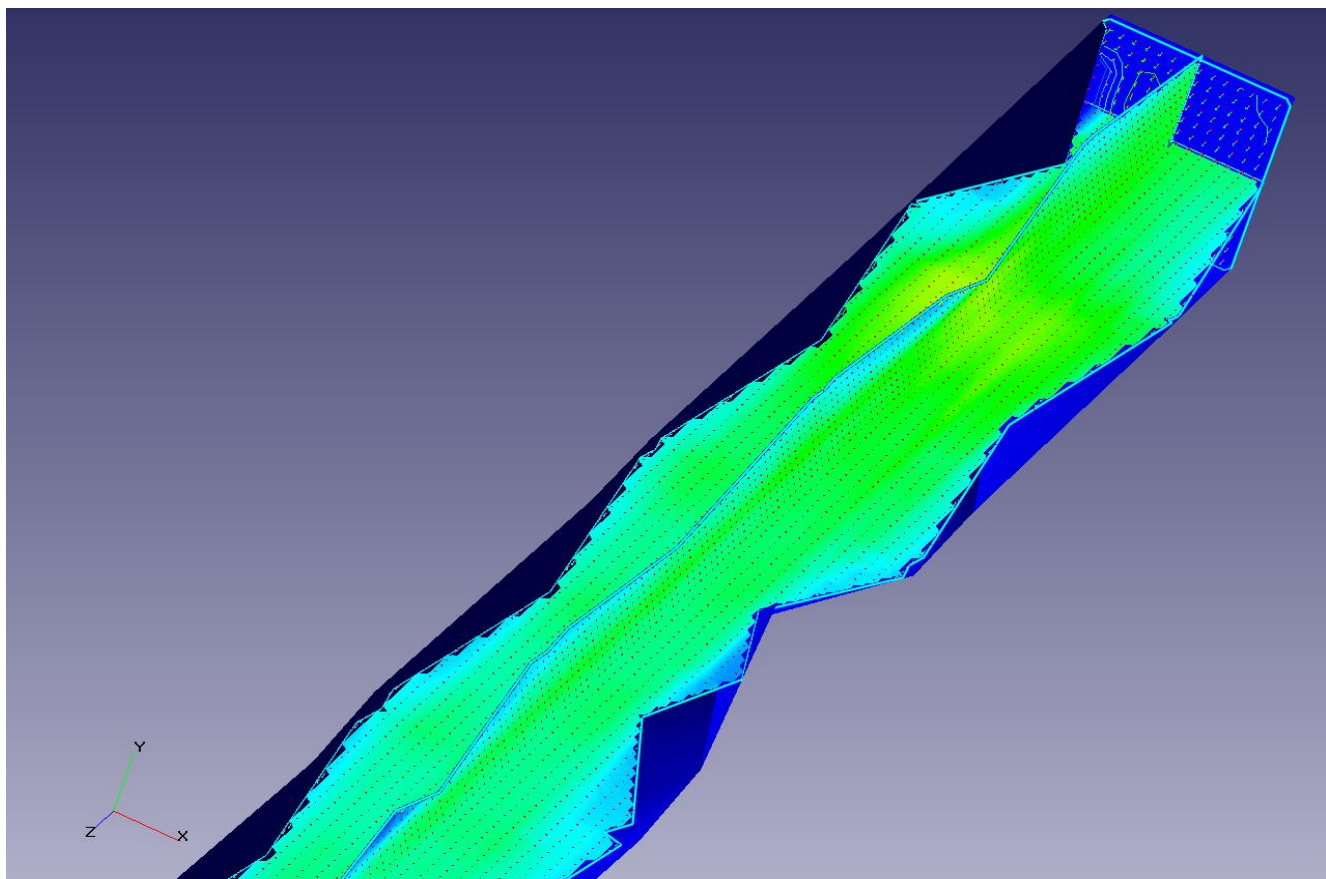


Рисунок Б.11 – Розподіл швидкості по каналу квадратного перетину

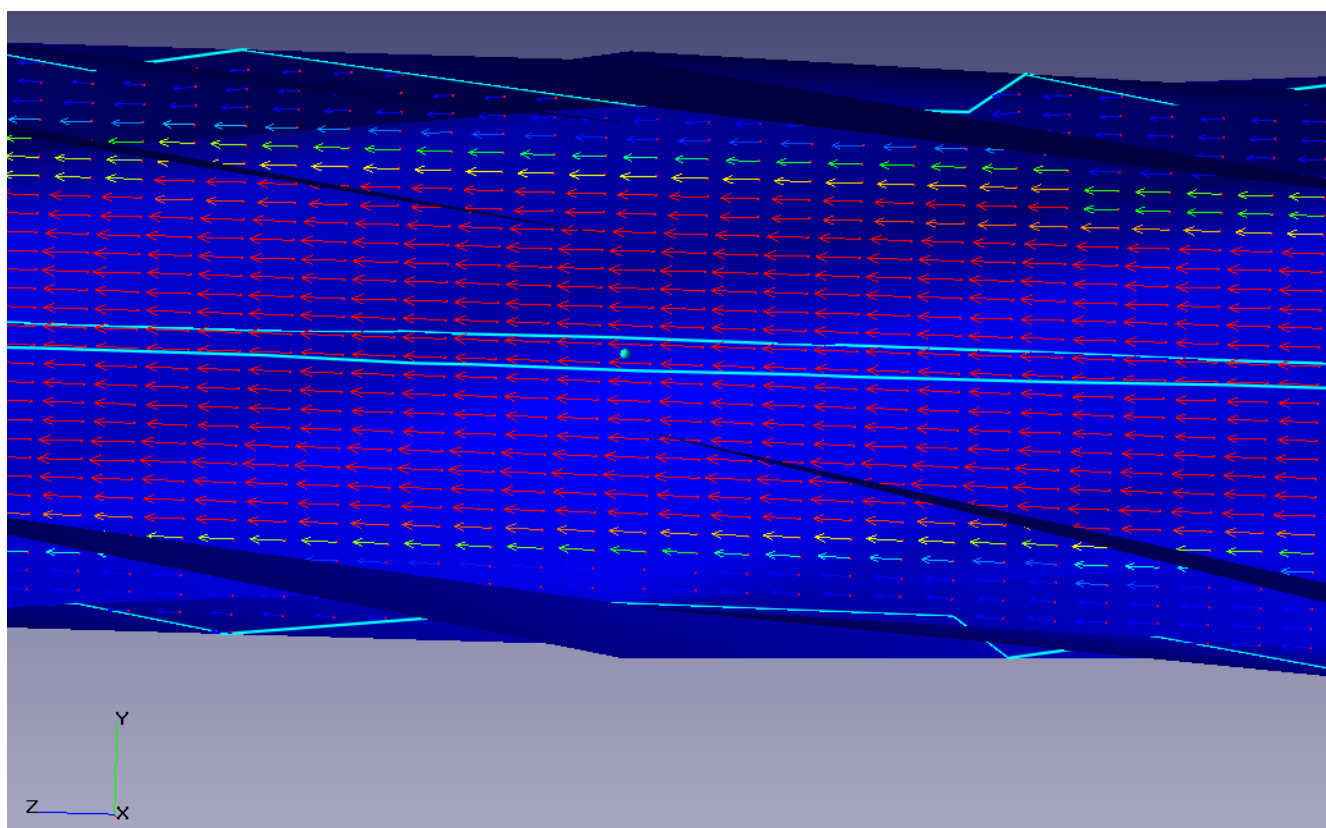


Рисунок Б.12 – Розподіл векторів швидкості в каналі з перетином у вигляді епіциклоїди

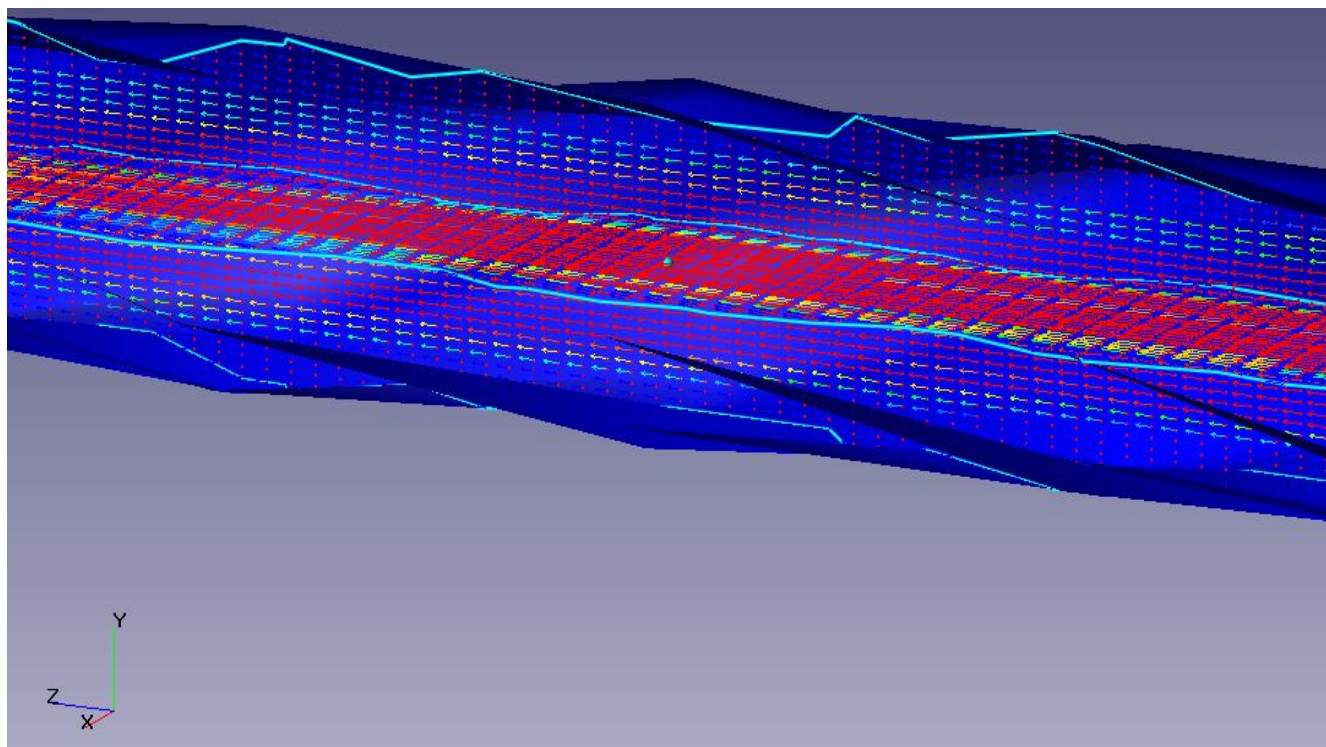


Рисунок Б.13 – Розподіл векторів швидкості в каналі з перетином у вигляді епіциклоїди

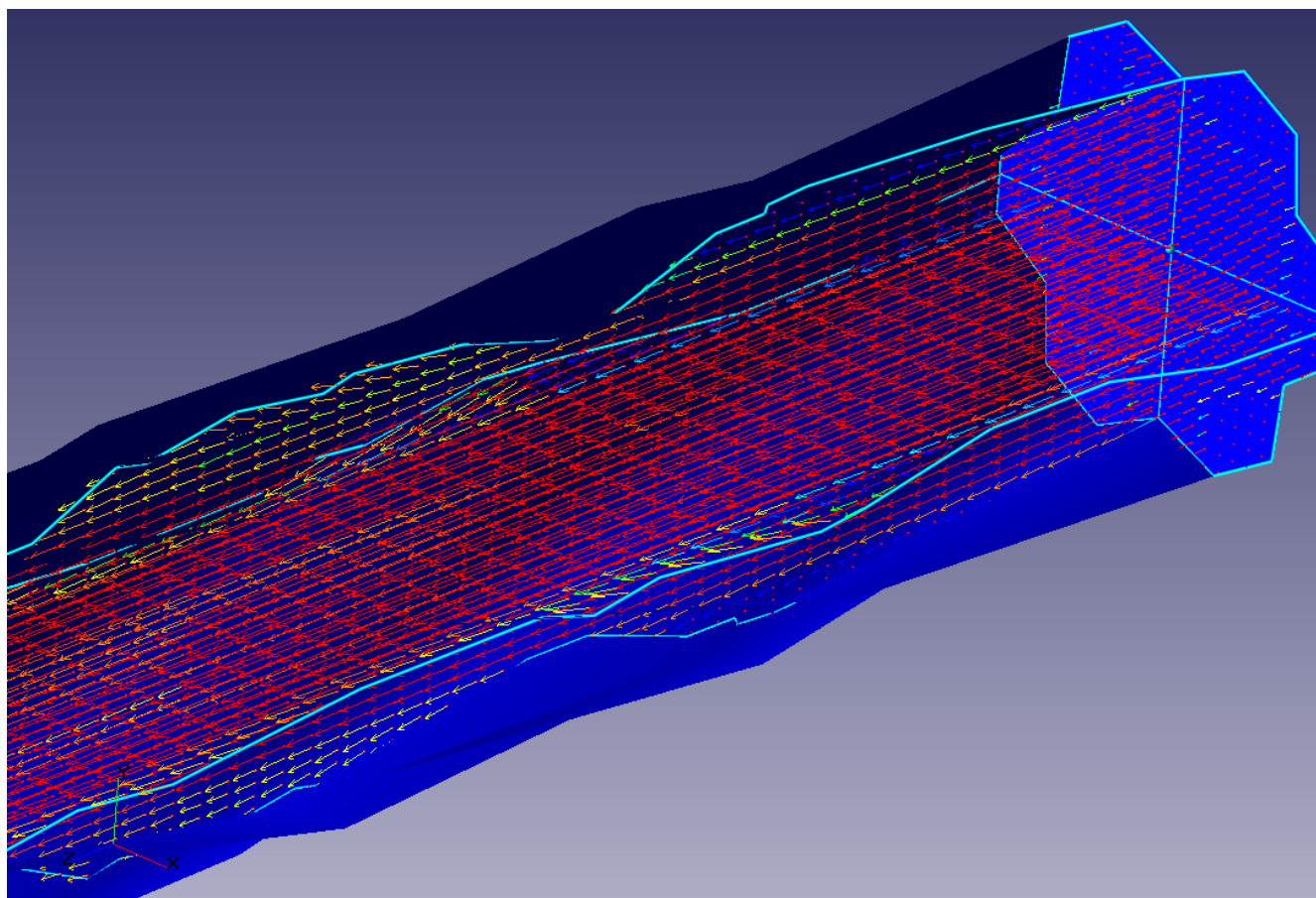


Рисунок Б.14 – Розподіл векторів швидкості в каналі з перетином у вигляді

Додаток В

Список публікацій здобувача за темою дисертації

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Sharapov V.M., Tychkov V.V., Stepanenko V.E. The method of iodide-selective electrode making // Вісник Черкаського державного технологічного університету. - 2005. - № 3. – С.71-73. *Фахове видання*
2. Sharapov V.M., Tychkov V.V., Stepanenko V.E. Improvement of mixers for a flow-injection analyzer // Вісник Черкаського державного технологічного університету. - 2006. – Спецвипуск. - С.284-286. *Фахове видання*
3. Тычков В.В., Подгорный О.В. Разработка информационно-измерительных систем контроля качества воды // Вісник Черкаського державного технологічного університету. - 2008. - № 3. – С.41-44. *Фахове видання*
4. Tychkov V.V., Podgorniy O.V. . The liquid stream motion model in the cylindrical ductings with geometrical features // Вісник Черкаського державного технологічного університету. - 2009. - Спецвипуск. – С. 156-158. *Фахове видання*
5. Tychkov V.V., Podgorniy O.V. , Tychkova N.B. The economic efficiency functioning indexes of the informative-measurements systems // Вісник Черкаського державного технологічного університету. - 2009. - Спецвипуск. – С. 189-190. *Фахове видання*
6. Тычков В.В. Ионметрический анализ фтора в сточных водах предприятий изготовителей фосфорных удобрений // Химическая промышленность. - 1998. - N 2. - С. 36 – 38. *Фахове видання*
7. Тычков В.В. Комплексний моніторинг довкілля // Експрес-новини: наука, техніка, виробництво. - 1997. - N 19-20. - С. 3-4. *Фахове видання*
8. Тычков В.В. Аналізатор фтору // Експрес-новини: наука, техніка, виробництво. - 1997. - N 19-20. - С. 4-6. *Фахове видання*
9. Tychkov V.V. The perfection of hardware of information-measuring systems for the checking of parameters of chemical-technological processes with the use of flow-injection method // Вісник Черкаського державного технологічного університету. - 2014. - № 3. – С. 68-73. *Фахове видання*
10. Tychkov V.V. Specificity of the chemical environmental analysis // 4-а Українська конференція з автоматичного управління (Автоматика-97). - Том V. - Черкаси : ЧІТІ. - 1997. - С. 76. *Фахове видання*

11. Tychkov V.V. Improved selectivity of the fluoride electrode ionometric systems // 4-а Українська конференція з автоматичного управління (Автоматика-97). - Том V. - Черкаси : ЧІПІ. - 1997. - С. 74. *Фахове видання*
12. Tychkov V.V. Ionometric flow-type equipment for continuous natural and waste waters monitoring // 4-а Українська конференція з автоматичного управління (Автоматика-97). - Том V. - Черкаси : ЧІПІ. - 1997. - С. 75. *Фахове видання*
13. Тычков В.В. Экспериментальное регулирование условий работы проточного потенциометрического анализатора // Збірник статей аспірантів і пошуковців ЧІПІ. - Черкаси: ЧеркасМТЦНТЭИ. - 1994. - С. 89 - 93.
14. Лукаш В.І., Тичков В.В. Система для багатоеlementних іонометричних визначень // Зб. статей аспірантів і здобувачів ЧІПІ. - Черкаси: ЧІПІ. - 1996. - N 3. - С. 15 - 17.
15. Тичков В.В. Ионметрический проточно-инжекционный анализатор в системе экологического мониторинга // Применение экспрессных методов при выполнении экологических исследований. - Киев: УДЭТЗ. - 1996. - С. 61 - 62.
16. Шарапов В.М., Базило К.В., Тычков В.В. Повышение стабильности работы пьезоэлектрических преобразователей при помощи двухконтурной пространственной обратной связи // Оралдың ғылым жаршысы. 2014 - № 4 (83). – С. 26 – 39. *Фахове іноземне видання*, <https://elibrary.ru/item.asp?id=25311931>, <https://elibrary.ru/item.asp?id=25587522>
17. Sharapov V.M., Bazilo K.V., Tychkov V.V. The equivalent circuit construction of piezoelectric transducer with dual circuit spatial feedback for parameters control of chemical-technological process // Nauka i Studia. 2014 – № 3 (113). – P. 32 – 41. *Фахове іноземне видання*, <https://elibrary.ru/item.asp?id=25311930>, <https://elibrary.ru/item.asp?id=25587521>
18. Тычков В.В. Особенности конструирования аналитических модулей проточно-инжекционного анализатора. Труды филиала МГТУ им. Н.Э. Баумана. – Калуга: Изд-во И.Бочкаревой. – 2000. – С. 432-436. *Фахове іноземне видання*
19. Tychkov V.V., Trembovetskaya R.V. Kisil T.Yu., Bondarenko Yu.Yu. Using Ion-selective Electrodes in Environmental Monitoring // 10th International Conference “Environmental Engineering”: 10th ICEE. - Selected papers. - April 27–28, 2017. Vilnius, Lithuania. - P. 1 – 8. *Фахове іноземне видання Thomson Reuters Conference Proceeding Citation Index (ISI) («Scopus»)* <https://doi.org/10.3846/enviro.2017.052>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

20. Пат. 3914 Україна МКИ 7G01N27/30, Спосіб виготовлення іонселективного електрода: Пат. 3914 Україна, МКИ 7G01N27/30 / Тичков В.В., Степаненко В.Є. (Україна) Держпатент. - № 2004042421; Заявл. 01.04.2004; Опубл. 15.12.2004. Бюл.№ 12. – 8 с. <http://uapatents.com/3-3914-sposib-vigotovlennya-ionselektivnogo-elektroda.html>

21. Пат. 3915 Україна МКИ 7G01N27/30, Спосіб виготовлення іонселективного електрода: Пат. 3915 Україна МКИ 7G01N27/30 / Тичков В.В., Степаненко В.Є. (Україна) Держпатент. - № 2004042422; Заявл. 01.04.2004; Опубл. 15.12.2004. Бюл.№ 12. – 6 с. <http://uapatents.com/2-3915-sposib-vigotovlennya-ionselektivnogo-elektroda.html>

22. Пат. 19671 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Підгорний О.В., Трембовецька Р.В., Тичков В.В. (Україна) Держпатент. - № u200608299; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с. <http://uapatents.com/2-19671-pehzoelektrichnij-peretvoryuvach-mekhanichnikh-velichin.html>

23. Пат. 19672 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Трембовецька Р.В., Тичков В.В., Підгорний О.В. (Україна) Держпатент. - № u200608300; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с. <http://uapatents.com/2-19672-pehzoelektrichnij-peretvoryuvach-mekhanichnikh-velichin.html>

24. Пат. 19673 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Тичков В.В., Трембовецька Р.В., Підгорний О.В. (Україна) Держпатент. - № u200608301; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с. <http://uapatents.com/2-19673-pehzoelektrichnij-peretvoryuvach-mekhanichnikh-velichin.html>

25. Пат. 19674 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Тичков В.В., Трембовецька Р.В., Підгорний О.В. (Україна) Держпатент. - № u200608302; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с. <http://uapatents.com/2-19674-pehzoelektrichnij-peretvoryuvach-mekhanichnikh-velichin.html>

26. Пат. 19675 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Тичков В.В., Трембовецька Р.В., Підгорний О.В. (Україна) Держпатент. - № u200608303; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с. <http://uapatents.com/2-19675-pehzoelektrichnij-peretvoryuvach-mekhanichnikh-velichin.html>

27. Пат. 19676 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Трембовецька Р.В., Тичков В.В., Підгорний О.В. (Україна) Держпатент. - № u200608304; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с. <http://uapatents.com/2-19676-pehzoelektrichnij-peretvoryuvach-mekhanichnikh-velichin.html>

28. Пат. 19677 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Підгорний О.В., Трембовецька Р.В., Тичков В.В. (Україна) Держпатент. - № u200608305; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с. <http://uapatents.com/2-19677-pehzoelektrichnij-peretvoryuvach-mekhanichnikh-velichin.html>

29. Пат. 19678 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Підгорний О.В., Трембовецька Р.В., Тичков В.В. (Україна) Держпатент. - № u200608306; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с. <http://uapatents.com/2-19678-pehzoelektrichnij-peretvoryuvach-mekhanichnikh-velichin.html>

30. Пат. 19679 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Трембовецька Р.В., Тичков В.В., Підгорний О.В. (Україна) Держпатент. - № u200608308; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с. <http://uapatents.com/2-19679-pehzoelektrichnijj-peretvoryuvach-mekhanichnikh-velichin.html>

31. Пат. 19683 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Трембовецька Р.В., Тичков В.В., Підгорний О.В. (Україна) Держпатент. - № u200608322; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с. <http://uapatents.com/2-19683-pehzoelektrichnijj-peretvoryuvach-mekhanichnikh-velichin.html>

32. Пат. 19684 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Тичков В.В., Трембовецька Р.В., Підгорний О.В. (Україна) Держпатент. - № u200608323; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с. <http://uapatents.com/2-19684-pehzoelektrichnijj-peretvoryuvach-mekhanichnikh-velichin.html>

33. Пат. 19686 Україна МПК G01L 1/16, G01P 15/09, П'єзоелектричний перетворювач механічних величин / Шарапов В.М., Підгорний О.В., Трембовецька Р.В., Тичков В.В. (Україна) Держпатент. - № u200608332; Заявл. 24.07.2006; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12. – 4 с. <http://uapatents.com/2-19686-pehzoelektrichnijj-peretvoryuvach-mekhanichnikh-velichin.html>

34. Пат. 96927 Україна МПК F04B 27/00, Електромагнітний насос-дозатор / Тичков В.В. (Україна) Держпатент. - № u 2014 09742, Заявл. 05.09.2014; Опубл. 25.02.2015. Бюл.№ 4. – 7 с. <http://uapatents.com/5-96927-elektromagnitnijj-nasos-dozator.html>

35. Пат. 97005 Україна МПК G01N 35/08, G01N 29/22, Спосіб ультразвукової пробопідготовки / Тичков В.В. (Україна) Держпатент. - № u 2014 10407, Заявл. 22.09.2014; Опубл. 25.02.2015. Бюл.№ 4. – 6 с. <http://uapatents.com/4-97005-sposib-ultrazvukovo-probopidgotovki.html>

36. Пат. 98197 Україна МПК G01N 35/08, Спосіб інжекційного аналізу / Тичков В.В. (Україна) Держпатент. - № u 2014 10223, Заявл. 18.09.2014; Опубл. 27.04.2015. Бюл.№ 8. – 7 с. <http://uapatents.com/5-98197-sposib-inzhekcijnogo-analizu.html>

37. Пат. 98198 Україна МПК G01N 27/333, Розчин для потенціометричного визначення фтору / Тичков В.В. (Україна) Держпатент. - № u 2014 10224, Заявл. 18.09.2014; Опубл. 27.04.2015. Бюл.№ 8. – 5 с. <http://uapatents.com/4-98198-rozchin-dlya-potenciometrchnogo-viznachennya-ftoru.html>

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

38. Тычков В.В. Универсальный проточно-инжекционный потенциометрический анализатор // Зб. матеріалів III НТК "Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах і конверсії виробництва". - Хмельницький: ТУП. - 1995. - С. 47 - 48.

39. Тычков В.В. Контроль примесей фтора в производстве и применении фосфорных удобрений // Тези доповідей V Української екологічної НПК "Проблеми охорони навколишнього

середовища у виробництві та використанні мінеральних добрив". - Черкаси: ЧеркасМТЦНТЭИ. - 1996. - С. 42 - 44.

40. Tychkov V.V. Analytical application of ion-selective electrodes in flow-injection environmental analysis // Праці 3-ї Української конференції з автоматичного керування (Автоматика - 96). - Том 3. - Севастополь: СевГТУ. - 1996. - С. 212.

41. Тичков В.В. Іонометрія - інструментальний метод аналізу якості стану водних об'єктів навколишнього природного середовища // Питання соціоекології. Т. 2.: Матеріали I Всеукраїнської конференції "Теоретичні та прикладні аспекти соціоекології". - Львів: ВНТЛ. - 1996. - С. 222 - 224.

42. Тычков В.В. Ионометрические анализаторы в системе экоаналитического мониторинга // Зб. матеріалів IV НТК "Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах". - Хмельницький: ТУП. - 1997. - С. 8.

43. Тичков В.В. Метрологічне забезпечення проточно-інжекційних потенціометричних аналізаторів // Зб. наукових праць IV міжнародної НПК "Сучасні інформаційні та енергозберігаючі технології життєзабезпечення людини" (СИЭТ4-98). - Вип. 4, кн. 2. - Київ: ДАЛПУ. - 1998. - С. 14 - 17.

44. Тичков В.В. Іонометричний аналізатор // Тези доповідей республіканського семінару "Стан та перспективи розвитку метрологічного забезпечення вимірювань складу та властивостей речовин і матеріалів". - Київ: УкрЦСМ. - 1999. - С. 65 - 66.

45. Тичков В.В. Особливості проведення градування іонометричних детекторів у проточно-інжекційному методі аналізу // Тези доповідей республіканського семінару "Стан та перспективи розвитку метрологічного забезпечення вимірювань складу та властивостей речовин і матеріалів". - Київ: УкрЦСМ. - 1999. - С. 67 - 68.

46. Тычков В.В., Подгорный О.В. Объектно-ориентированное моделирование систем контроля технологических процессов химической промышленности // Тези доповідей VII Всеукраїнської конференції «Інформаційні технології в освіті, науці і техніці» (ІТОНТ-2010). - Черкаси. - С. 59.

47. Тычков В.В., Подгорный О.В., Тычкова Н.Б. Информационные системы и технологии эффективности внедрения новой техники // Тези доповідей VII Всеукраїнської конференції «Інформаційні технології в освіті, науці і техніці» (ІТОНТ-2010). - Черкаси. - С. 107.

48. Тичков В.В., Підгорний О.В. Розробка математичних та комп'ютерних моделей іонометричних первинних перетворювачів // Збірник тез доповідей X Міжнародної науково-технічної конференції «Приладобудування 2011: стан і перспективи». - К.: КПІ, 2011. - С.164.

49. Тычков В.В., Подгорный О.В. Объектно-ориентированный анализ информационно-измерительных систем и систем автоматического контроля качества технологической воды // Тези доповідей VIII Всеукраїнської конференції «Інформаційні технології в освіті, науці і техніці» (ІТОНТ-2012). – Черкаси.: ЧДТУ, 2012. - Т.1 - С.52-53.

50. Тычков В.В. Разработка измерительных модулей ИИС контроля качества воды // Збірник тез доповідей XI Міжнародної науково-технічної конференції «Приладобудування: стан і перспективи». – К.: КПІ, 2012. – С.148-149. http://pbf.kpi.ua/ua/arch/scientific/PB/2012/conf_PB_titul_2012.pdf

51. Шарапов В.М., Тычков В.В. Применение ультразвуковой пробоподготовки в проточно-инжекционном методе анализа качества технологической воды // Збірник тез доповідей XII Міжнародної науково-технічної конференції «Приладобудування: стан і перспективи», 23-24 квітня 2013 р., Київ, ПФФ, НТУУ «КПІ». – 2013. – С. 173 – 174. http://pbf.kpi.ua/ua/arch/scientific/PB/2013/conf_PB_titul_2013.pdf

52. Tychkov V.V., Trembovetskaya R.V. Selection criterion control methods automate complex chemical processes // Conference proceedings of the II International Scientific-Practical Conference «Information Technologies in Education, Science and Technology» (ITEST-2014): Cherkassy, April 24-26, 2014 – 2 volumes. – Cherkassy, 2014. – V.1 – 38 – 39 pp.

53. Тычков В.В., Трёмбовецька Р.В., Базіло К.В., Шляхи підвищення точності вимірювання тиску п'єзоелектричними перетворювачами // Збірник тез доповідей XIII Міжнародної науково-технічної конференції «Приладобудування: стан і перспективи», 23-24 квітня 2014 р., м. Київ, ПФФ, НТТУ «КПІ». – 2014. – 149 – 150 с. http://pbf.kpi.ua/ua/arch/scientific/PB/2014/conf_PB_titul_2014.pdf

54. Шарапов В.М., Базіло К.В., Тычков В.В. Пьезоэлектрический преобразователь с двухконтурной пространственной обратной связью // Матеріали науково-технічної конференції «Інформатика, математика, автоматика. ІМА:2014. – 21 - 26 квітня 2014 р., м. Суми, СДУ – С. 95. *наукометричне видання (google scholar)* <http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/39247>

55. Тычков В.В., Трёмбовецька Р.В. Стратегія сталого розвитку способів інжекційного аналізу // XIV Міжнародна науково-технічна конференція «Приладобудування: стан і перспективи», 22-23 квітня 2015 р., м. Київ, ПФФ, НТТУ «КПІ». – 2015. – С. *наукометричне видання (google scholar)* http://pbf.kpi.ua/arch/scientific/PB/2015/conf_PB_s5_2015.pdf

56. Tychkov V.V., Trembovetskaya R.V. A Device for Successive Injection Analysis // Науково-технічна конференція «Інформатика, математика, автоматика. ІМА:2015». – 20 - 25 квітня 2015 р., м. Суми, СДУ. *наукометричне видання (google scholar)* <http://essuir.sumdu.edu.ua/bitstream/123456789/41216/1/tychkov.pdf>

57. Tychkov V.V., Trembovetskaya R.V. Automation of process of measuring and control of technological water // Науково-технічна конференція «Фізика. Електроніка. Електротехніка,

ФЕЕ.:2015». – 20 - 25 квітня 2015 р., м. Суми, СДУ. *наукометричне видання (google scholar)*
http://essuir.sumdu.edu.ua/bitstream/123456789/40984/1/Tychkov_technological%20water.pdf

58. Tychkov V.V., Trembovetskaya R.V., Kisil T.Yu. The Flow-Injection Device for Remaining Chlorine in Technological Water // Науково-технічна конференція «Інформатика, математика, автоматика. ІМА:2016». – 18 - 22 квітня 2016 р., м. Суми, СДУ. – С. 139. *наукометричне видання (google scholar)* http://essuir.sumdu.edu.ua/bitstream/123456789/46371/1/Tychkov_flow-injection%20device.pdf

59. Тичков В.В., Трембовецька Р.В. Метрологічні аспекти оцінки невизначеності електрохімічними методами вимірювання параметрів небезпечних об'єктів // Метрологічні аспекти прийняття рішень в умовах роботи на техногенно небезпечних об'єктах: матеріали Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції молодих учених. – Харків: ХНАДУ, 2016. – 115-117. *наукометричне видання (google scholar)*
http://dl.khadi.kharkov.ua/pluginfile.php/17929/mod_resource/content/1/el_sbornik_konf_2016.pdf

60. Tychkov V.V., Trembovetskaya R.V. Measurement uncertainty evaluation result ionometric information-measuring system // Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку (ТЕБ-2016): Тези доповідей VI Всеукраїнської науково-практичної Інтернет-конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. – Ірпінь: УДФСУ, 2016. - 153–154. *наукометричне видання (google scholar)* [\[PDF\] ldubgd.edu.ua http://sci.ldubgd.edu.ua:8080/bitstream/handle/123456789/3333/3бipник%20TEБ%202016%2015.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://sci.ldubgd.edu.ua:8080/bitstream/handle/123456789/3333/3бipник%20TEБ%202016%2015.pdf?sequence=1&isAllowed=y)

61. Tychkov V.V., Trembovetskaya R.V. Calibration of ionometric transducers for information-measuring systems and automatic control systems in real mode // Науково-технічна конференція «Інформатика, математика, автоматика. ІМА:2017». – 17 - 21 квітня 2017 р., м. Суми, СДУ. – С. 145. *наукометричне видання (google scholar)*
http://essuir.sumdu.edu.ua/bitstream/123456789/55677/1/ИМА2017_2.pdf

Додаток Г

Відомості про апробацію результатів дисертації

1. II Всеукраїнська науково-практична конференція "Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах і конверсії виробництва" (Хмельницький, 1995) – очна участь.
2. IV Всеукраїнська науково-практична конференція "Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах і конверсії виробництва" (Хмельницький 1997) – заочна участь.
3. Міжнародна науково-практична конференція "Чорнобиль: екологія, природа, суспільство" (Умань, 1996) – очна участь.
4. V Українська екологічна науково-практична конференція "Проблеми охорони навколишнього середовища у виробництві і використанні мінеральних добрив" (Черкаси, 1996) – очна участь.
5. III Українська за участю зарубіжних представників науково-практична конференція з автоматичного управління "Автоматика-96" (Севастополь, 1996) – очна участь.
6. IV Українська за участю зарубіжних представників науково-практична конференція з автоматичного управління "Автоматика-97" (Черкаси, 1997) - очна участь.
7. I Всеукраїнська конференція «Теоретичні та прикладні аспекти соціоекології» (Львів, 1996) - очна участь.
8. Науково-практичний семінар "Застосування експресних методів при виконанні екологічних досліджень" (Київ, 1996) - очна участь.
9. IV міжнародна науково-практична конференція "Сучасні інформаційні та енергозберігаючі технології життєзабезпечення людини" (Севастополь, 1998 г.) - заочна участь.
10. Республіканський семінарі "Стан і перспективи розвитку метрологічного забезпечення вимірювання складу і властивостей речовин" (Київ, 1999) - очна участь.
11. Науково-технічна конференція "Датчики, прилади та системи 2005 (ДПС, 2005)" (Ялта, 2005) - очна участь.
12. I Всеукраїнська конференція «Інформаційні технології в освіті, науці і техніці» (Черкаси, 2010) - очна участь.

13. II Всеукраїнська конференція «Інформаційні технології в освіті, науці і техніці» (Черкаси, 2012) - очна участь.
14. III Всеукраїнська конференція «Інформаційні технології в освіті, науці і техніці» (Черкаси, 2014) - очна участь.
15. X Міжнародна науково-технічна конференція «Приладобудування: стан і перспективи» (Київ, 2011) - заочна участь.
16. XI Міжнародна науково-технічна конференція «Приладобудування: стан і перспективи» (Київ, 2012) - заочна участь.
17. XII Міжнародна науково-технічна конференція «Приладобудування: стан і перспективи» (Київ, 2013) - заочна участь.
18. XIII Міжнародна науково-технічна конференція «Приладобудування: стан і перспективи» (Київ, 2014) - заочна участь.
19. XIV Міжнародна науково-технічна конференція «Приладобудування: стан і перспективи» (Київ, 2015) - заочна участь.
20. Науково-технічна конференція «Інформатика, математика, автоматика. ІМА» (Суми, 2014) - заочна участь.
21. Науково-технічна конференція «Інформатика, математика, автоматика. ІМА» (Суми, 2015) - заочна участь.
22. Науково-технічна конференція «Фізика. Електроніка. Електротехніка, ФЕЕ::2015» (Суми, 2015) - заочна участь.
23. Науково-технічна конференція «Інформатика, математика, автоматика. ІМА» (Суми, 2016) - заочна участь.
24. Науково-технічна конференція «Інформатика, математика, автоматика. ІМА» (Суми, 2017) - заочна участь.
25. Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція молодих учених «Метрологічні аспекти прийняття рішень в умовах роботи на техногенно небезпечних об'єктах» (Харків, 2016) - заочна участь.
26. VI Всеукраїнська науково-практична Інтернет-конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку (ТЕБ-2016)» (Ірпінь, 2016) - заочна участь.
27. 10th International Conference "Environmental Engineering" (Vilnius, 2017) - заочна участь.

ДОДАТОК Д

Акти про впровадження матеріалів дисертаційного дослідження

ЗАТВЕРДЖУЮ

Ректор ІТІ Черкаського державного
технологічного університету,
кандидат наук, доцент

О.О. Григор

2017 р.

АКТ

**про впровадження в навчальний процес
матеріалів дисертаційного дослідження «Методи підвищення якості первинних
перетворювачів для систем автоматичного контролю технологічної води»
Тичкова Володимира Володимировича**

Основні результати дисертаційної роботи «Методи підвищення якості первинних перетворювачів для систем автоматичного контролю технологічної води» Тичкова В.В. використані при викладанні спеціалізованого курсу «Метрологічне забезпечення екологічної безпеки» студентам напряму підготовки 6.051003 «Приладобудування».


До лекційного курсу включено такі результати, отримані автором:

1. Застосування методу проектування іонометричних перетворювачів за допомогою їх переведення та елементів і пристроїв вимірювального модуля САК в проточний тонкошаровий вид.
2. Застосування блочно-модульного методу проектування САК дозволяє використовувати розроблені вузли САК якості технологічної води з підвищеною точністю при аналізі галогеновмісних елементів.

На основі отриманих матеріалів розроблено лабораторну роботу: «Проточно-інжекційний метод аналізу».

Виконання даної лабораторної роботи забезпечує ознайомлення студентів з методами покращення технічних характеристик іонометричних проточних перетворювачів, зокрема, з методами підвищення точності вимірювання фторид-іонів з використанням рекомендованого складу фонових електроліту, а також дозволяє студентам оволодіти знаннями теоретичних основ проектування іонометричних перетворювачів.

Начальник навчально-методичного відділу, к.е.н.



С.М. Мильніченко

Декан факультету електронних технологій, к.т.н., доцент



А.В. Гончаров

Завідувач кафедри комп'ютеризованих та інформаційних технологій у приладобудуванні, к.т.н., доцент



Ю.Ю. Бондаренко

ДЕРЖАВНИЙ КОНЦЕРН
«УКРОБОРОНПРОМ»



STATE CONCERN
«UKROBORONPROM»

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
НАУКОВО- ВИРОБНИЧИЙ
КОМПЛЕКС «ФОТОПРИЛАД»

STATE ENTERPRISE
RESEARCH AND PRODUCTION
COMPLEX «PHOTOPRYLAD»

вул. Б. Вишневецького, 85, м. Черкаси, 18000
тел./факс (0472) 45-12-75, (0472) 37-45-31
тел. (0472) 36-03-08
E – mail: oaspu@photopribor.ck.ua

85, B. Vyshnevetsky St., Cherkasy, 18000
tel./fax (0472) 45-12-75, (0472) 37-45-31
tel. (0472) 36-03-08
E – mail: oaspu@photopribor.ck.ua

25.01.2014 № ЦКБ/10
на № _____ від _____

АКТ

про впровадження стенду для дослідження циліндричних п'єзоелектричних перетворювачів з двоконтурним просторовим зворотним зв'язком

На держаному підприємстві НВК «Фотоприлад» для визначення характеристик циліндричних п'єзоелектричних перетворювачів з двоконтурним просторовим зворотним зв'язком використані наукові результати дисертаційної роботи Тичкова Володимира Володимировича, а саме методи та засоби проектування п'єзоелектричних перетворювачів для систем автоматичного контролю.

Технічну реалізацію отримали:

- Схема стенду для дослідження циліндричних п'єзоелектричних перетворювачів, що дає можливість в автоматичному режимі знімати характеристики п'єзоелектричних перетворювачів, які працюють на частотах до 100 Гц та передавати отримані дані на персональний комп'ютер.

- Система автоматичного контролю з використанням двоконтурного просторового зворотного зв'язку розроблених п'єзоелектричних перетворювачів, що дозволяє поліпшити температурну стабільність п'єзоелектричних перетворювачів при зміні температури від 20 до 60°C.

Схемотехнічна модель п'єзоелектричного перетворювача з двоконтурним просторовим зворотним зв'язком і результати моделювання АЧХ в програмі Micro-Cap, що дозволяє за допомогою прикладних програм здійснювати оцінку характеристик, прогнозувати параметри і режими роботи п'єзоелектричних перетворювачів.

Впроваджені у виробництво результати дисертаційного дослідження Тичкова Володимира Володимировича дозволили підвищити техніко-експлуатаційні якості вимірювальних систем при проектуванні п'єзоелектричних перетворювачів механічних величин (тиск, сила, прискорення) для вимірювальної техніки, систем автоматичного регулювання та виробів спеціальної техніки, розроблених НВК «Фотоприлад».

Заступник генерального директора з науки
Головний конструктор ДП НВК «Фотоприлад»
доктор технічних наук,
старший науковий співробітник



В.І.Гордієнко

Комунальне підприємство
ЧЕРКАСИВОДОКАНАЛ
 Черкаської міської ради

вул. Гетьмана Сагайдачного, 12
 м. Черкаси, 18036
 тел.(факс) (0472)37-33-00



р/р 26003317673900 в АТ
 "УкрСиббанк"
 МФО 351005, код 03357168

19 СІЧ 2017

№ 2338/01

На № _____

АКТ

про впровадження в виробничий процес системи автоматичного контролю якості технологічної води

На комунальному підприємстві "Черкасиводоканал" Черкаської міської ради для визначення якості технологічної води використані наукові результати дисертаційної роботи «Методи підвищення якості первинних перетворювачів для систем автоматичного контролю технологічної води» Тичкова Володимира Володимировича, а саме методи та засоби проектування іонометричних перетворювачів для систем автоматичного контролю.

Технічну реалізацію отримали:

- Система автоматичного контролю фторид-іонів та іонів залишкового активного хлору, що дає можливість в автоматичному режимі знімати характеристики іонометричних перетворювачів, які працюють в проточно-інжекційному методі аналізу та передавати отримані дані на персональний комп'ютер;

- Комп'ютеризована іонометрична вимірювальна система з використанням іон-селективних електродів та ультразвукової пробопідготовки, що дозволяє вдосконалити конструкції запропонованих перетворювачів, елементів і пристроїв САК за рахунок більш детального уявлення про електрохімічні процеси, які мають місце під час вимірювального контролю;

- Безконтактний метод вимірювання тиску за допомогою циліндричних п'єзоелектричних перетворювачів з двоконтурним просторовим зворотним зв'язком, що дає можливість їх використання при перепаді температури від 20 до 60 °С.

Впроваджені у виробництво результати дисертаційного дослідження Тичкова Володимира Володимировича, дозволили підвищити якість контролю питної води (із колодязів, підземних джерел, після систем доочистки), якість перевірки води із поверхневих джерел (річки, озера, ставків та ін.), а також якість контролю стічних вод (господарсько-побутової, зливної та виробничої).

Директор
 КП "Черкасиводоканал" ЧМР



С.В. Овчаренко



**ПУБЛІЧНЕ
АКЦІОНЕРНЕ
ТОВАРИСТВО
"УКРП'ЄЗО"**

вул. Сумгаїтська, 10, м. Черкаси, 18016, Україна
Телефон: +38(0472) 66-16-10, 66-65-36
Факс: +38(0472) 360300
Веб-сайт: <http://www.ukrpiezo.by.ru>

**ПУБЛИЧНОЕ
АКЦИОНЕРНОЕ
ОБЩЕСТВО
"УКРПЬЕЗО"**

ул. Сумгайтская, 10, г. Черкассы, 18016, Украина
Телефон: +38(0472) 66-16-10, 66-65-36
Факс: +38(0472) 360300
Веб-сайт: <http://www.ukrpiezo.by.ru>

«15» 03 2017 р. № 201/3

на № _____ від «_____» _____ 20__ р.

АКТ

**про впровадження у виробничий процес результатів схемотехнічного моделювання
для дослідження циліндричних п'єзоелектричних перетворювачів
з двоконтурним просторовим зворотним зв'язком**

У публічному акціонерному товаристві "УКРП'ЄЗО" для визначення характеристик циліндричних п'єзоелектричних перетворювачів з двоконтурним просторовим зворотним зв'язком використані наукові результати дисертаційної роботи Тичкова Володимира Володимировича, а саме методи та засоби проектування п'єзоелектричних перетворювачів для систем автоматичного контролю та їх схемотехнічне моделювання.

Технічну реалізацію отримали:

- Методи та засоби проектування циліндричних п'єзоелектричних перетворювачів з використанням двох підсилювачів, які підключені для створення двох ланок зворотного зв'язку, що дозволяє підвищити точність вимірювання.
- Метод використання двоконтурного просторового зворотного зв'язку, що дозволяє зменшити температурну нестабільність запропонованих п'єзоелектричних перетворювачів;
- Метод використання еквівалентних схем п'єзоелектричних перетворювачів з двоконтурним просторовим зворотним зв'язком, що дозволяє за допомогою прикладних програм здійснювати оцінку характеристик і прогнозувати параметри і режими роботи п'єзоелектричних перетворювачів.

Впроваджені у виробництво результати дисертаційного дослідження Тичкова Володимира Володимировича дозволили підвищити техніко-експлуатаційні якості вимірювальних систем при проектуванні п'єзоелектричних перетворювачів механічних величин (тиску, сили, прискорення) для вимірювальної техніки, систем автоматичного регулювання та виробів спеціальної техніки, розроблених ПАТ "УКРП'ЄЗО".

Директор ПАТ "Укрп'єзо"



Г. К. Мовсіков

ДОДАТОК Е

Виписки з протоколів засідання секції про рекомендації до впровадження

ВЫПИСКА

из протокола заседания секции № 14

"УПРАВЛЕНИЕ В СИСТЕМАХ МОНИТОРИНГА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ"

3-й Украинской конференции по автоматическому управлению

"АВТОМАТИКА - 96" (9-14 сентября 1996 г., г. Севастополь)

Заслушав и обсудив доклад Тычкова В. В. "Analytical application of ion-selective electrodes in flow-injection environmental analysis" секция постановила:

1. Данные разработки представляют интерес для морского приборостроения.
2. Рекомендовать использовать представленные результаты работы при разработке приборов и систем контроля параметров окружающей среды.

Председатель секции, зав. отделом автоматизации

МГИ НАНУ, д.т.н.



Гайский В. А.

Секретарь секции, с.н.с. отдела автоматизации



МГИ НАНУ, к.т.н.



Греков Н. А.

Виписка

з протоколу засідання секції № 2 "Метрологічне забезпечення вимірювань фізико-хімічних величин. Розробка та виробництво засобів вимірювальної техніки" Республіканського семінару "Стан та перспективи розвитку метрологічного забезпечення вимірювань складу та властивостей речовин і матеріалів"

(22-26 листопада 1999 р., м. Київ)

Заслухавши і обговоривши доповіді Тичкова В.В. "Тонетричний аналізатор", "Особливості проведення градування іонометричних детекторів у проточно-інжекційному методі аналізу"

постановили:

1. Розробка має інтерес для розробників автоматизованих іонометричних приладів.
2. Рекомендувати використання результатів роботи при розробці приладів і систем контролю за станом навколишнього середовища.

Голова оргкомітету семінару, начальник науково-виробничого відділення метрологічного забезпечення вимірювань фізико-хімічних величин Українського державного науково-виробничого центру стандартизації, метрології та сертифікації (УкрЦСМ), к.х.н.



М.С.Рожнов