

Bartłomiej DZIADEK, Piotr KUCZYŃSKI, Piotr MAMLA, Adam SIERACKI,
Piotr ŚWIESZEK, Dariusz CHOIŃSKI, Ryszard JAKUSZEWSKI, Piotr KRAUZE,
Alicja WIORA
Politechnika Śląska

ZASTOSOWANIE BIEŻĄCEJ ANALIZY POMIARÓW SPEKTROFOTOMETRYCZNYCH DLA CELÓW STEROWANIA

Streszczenie. Niniejszy artykuł został sporządzony w oparciu o projekt automatyzacji pomiarów spektrometrycznych azotanów i azotynów w zbiorniku, stanowiącym element laboratoryjnej oczyszczalni ścieków. W ramach projektu wykorzystano spektrofotometr UV/VIS, dla którego opracowano procedurę pomiarową oraz wykonano aplikację do obsługi spektrofotometru i sterowania czyszczeniem sondy pomiarowej.

THE USING OF ON-LINE ANALYSIS OF SPECTROPHOTOMETRIC MEASUREMENTS FOR PROCESS CONTROLLING

Summary. This article was based on project of automatization spectrophotometric measurements of nitrate and nitrite in tank, which is a part of laboratory sewage plant. The project use a spectrophotometer UV/VIS, for which was developed the measurement procedure and made an application, to operate the spectrophotometer and control of cleaning the measurement probe.

1. Wstęp

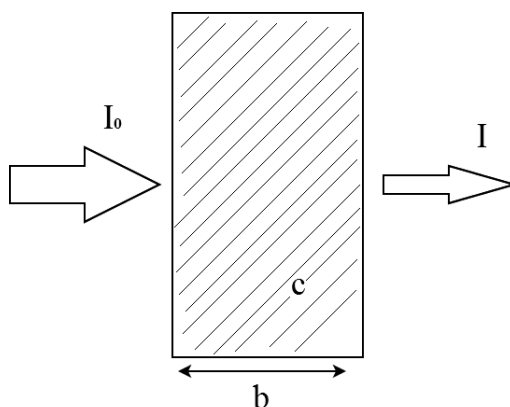
Jednym z etapów oczyszczania ścieków jest nitryfikacja, w wyniku której tworzą się azotany. Spektrofotometria, jako jedna z nielicznych metod, umożliwia szybki i bezinwazyjny pomiar on-line azotanów, dzięki któremu możliwe jest sprawne sterowanie procesami w reaktorze.

Spektrofotometria, jako technika pomiarowa, obejmuje metody badania materii przy użyciu promieniowania elektromagnetycznego, które może być emitowane lub pochłaniane przez próbkę. Zjawisko absorpcji jest związane z przejściami między poziomami energetycznymi elektronów na powłokach walencyjnych. Do metod absorpcyjnych, które mają szczególne znaczenie w analizie chemicznej, można zaliczyć między innymi spektrofotometrię UV-VIS oraz IR [5,6]. Podział ten jest związany z długością fali, wykorzystywaną do analizy ilościowej. Spektrofotometria UV-VIS obejmuje długości fali w zakresie 100-780 nm. Jest to zakres obejmujący nadfiolet oraz światło widzialne. Spektrofotometria IR obejmuje długość fali w zakresie 800 nm-10000 μm . W trakcie badań wykazano, że najlepszą długością fali dla pomiarów stężenia azotanów w wodzie jest długość fali 230 nm.

Pomiar spektrofotometryczny wykorzystuje prawo Lamberta-Beera, które opisuje ilościowo osłabienie promieniowania w zależności od stężenia c absorbujących cząsteczek, oraz długości b drogi optycznej, na której absorpcja zachodzi. Zjawisko obrazuje rysunek 1. W wyniku oddziaływania fotonów z absorbującymi cząsteczkami, natężenie promieniowania zmniejsza się od wartości I_0 do wartości I . Do określania absorbancji A (zdolność pochłaniania promieniowania), opisuje wzór (1) [6,7]:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (1)$$

gdzie: A – absorbancja, I_0 – natężenie wiązki promieniowania monochromatycznego padającego na jednorodny ośrodek absorbujący, I – natężenie promieniowania po przejściu przez ośrodek absorbujący.



Rys. 1. Prawo Lamberta-Beera

Jeżeli współczynnik absorpcji rozpuszczalnika jest równy zero, to wiązka promieniowania monochromatycznego po przejściu przez jednorodny roztwór substancji absorbującej o stężeniu c ulega osłabieniu [6,7]:

$$I = I_0 \cdot \exp(-kbc) \quad (2)$$

stąd:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = abc \quad (3)$$

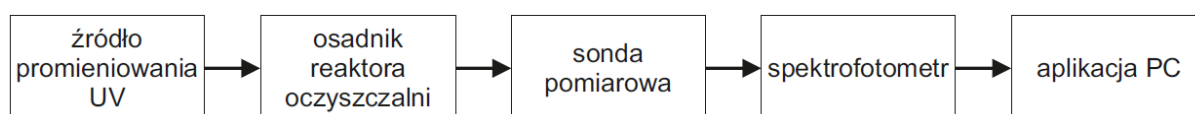
gdzie: k – współczynnik absorpcji, $a = 0,4343k$, b – grubość ośrodka absorbującego, c – stężenie substancji [6,7].

2. Stanowisko pomiarowe

Na rysunku 2. przedstawiono stanowisko pomiarowe do badania stężenia azotanów w ściekach. Składa się z następujących elementów:

- Sondy pomiarowe:
 - Sonda FRP firmy B&W Tek. Do sondy doprowadzone są dwa światłowody o średnicy $200 \mu m$. Jeden doprowadza światło do sondy, które po przejściu przez roztwór badany odbijane jest od powierzchni zwierciadła i doprowadzane drugim światłowodem do spektrofotometru.

- Sonda FDP-7UV200-2-VAR firmy Avantes. Główną zaletą tej sondy jest możliwość zmiany długości drogi optycznej. W dokumentacji technicznej podano, że minimalna droga optyczna to 0,2 mm a maksymalna 10 mm.
- Źródło promieniowania: lampa B&W Tek BDS130. Lampa ta pokrywa zakres widmowy UV/VIS/NIR od 190 nm do 2500 nm. Lampa posiada dwa źródła światła. Pierwsze z nich wykorzystywane jest do pomiarów UV/VIS od 190 nm do 400 nm i jest to lampa deuterowa o mocy 30 W. Druga lampa pokrywa zakres VIS/NIR od 400 nm do 2500 nm i jest to lampa halogenowa o mocy 5W [2].
- Spektrofotometr Exemplar LS firmy B&W Tek. Jest to spektrofotometr posiadający matrycę CCD. Wyposażony jest w sprzętowe przetwarzanie danych, USB 3.0 i kompensację temperatury. Zakres pracy tego urządzenia to 200 nm do 850 nm czyli zakres UV/VIS [4].



Rys. 2. Schemat blokowy toru pomiarowego stężenia azotanów w osadniku

3. Prace badawcze

Prace prowadzono w ramach kształcenia zorientowanego problemowo (PBL – Problem Based Learning). Podzielono je na kilka etapów.

3.1 Analiza pomiarów spektrofotometrycznych

W ramach projektu PBL wykonano między innymi: badanie dynamiki lampy, badanie zależności czułości od długości drogi optycznej, badanie powtarzalności obu sond, badanie szumu pomiarowego oraz wzorcowanie sondy.

3.1.1 Wzorcowanie sondy

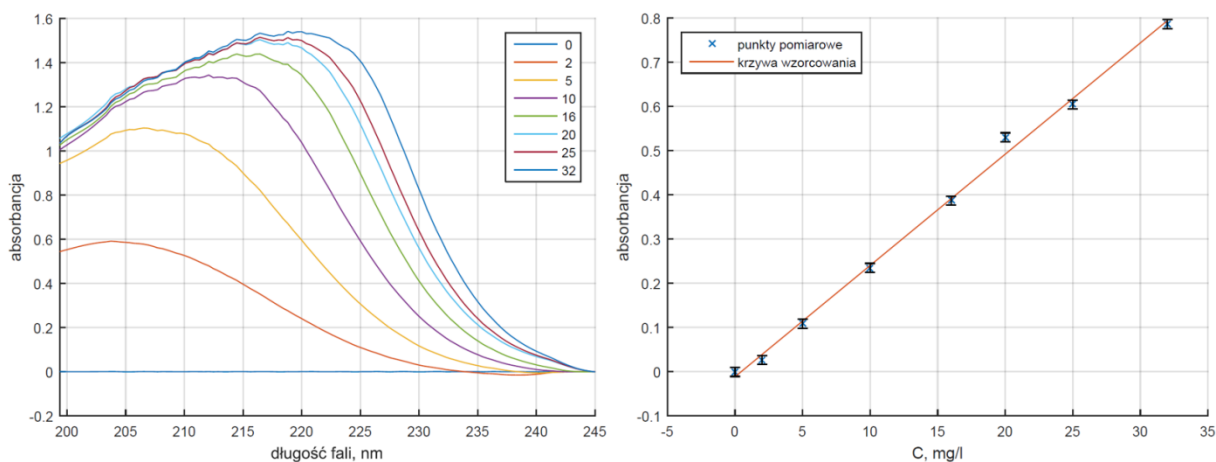
Do wykonania krzywej wzorcowej wykorzystano 7 roztworów o znanej zawartości jonów NO_3^- : 32, 25, 20, 16, 10, 5, 2 mg/l. Dla każdej próbki został wykonany pomiar z pięciokrotnym uśrednianiem. Dla wykonanych pomiarów została obliczona absorbancja. Spektrofotometr wykonuje pomiary dla określonego zakresu długości fal. W naszym badaniu wykorzystano zakres od 200 do 245 nm. W celu określenia optymalnej krzywej wzorcowej, znaleziono długość fali, dla której zależność absorbancji od stężenia była jak najbardziej liniowa. Do tego celu wykorzystano współczynnik korelacji Pearsona $R(\lambda)$:

$$R(\lambda) = \frac{\sum_{i=1}^n (X(\lambda) - \bar{X}(\lambda)) \cdot (Y - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X(\lambda) - \bar{X}(\lambda))^2 \cdot \sum_{i=1}^n (Y - \bar{Y})^2}} \quad (3)$$

gdzie: $X(\lambda)$ - wartość absorbancji, Y - wartość stężenia jonów NO_3^- .

Wartość optymalną przyjmuje on dla długości fali 230 nm. Zbiór punktów dla tej długości został przyjęty do aproksymacji krzywej wzorcowej wyznaczonej za pomocą

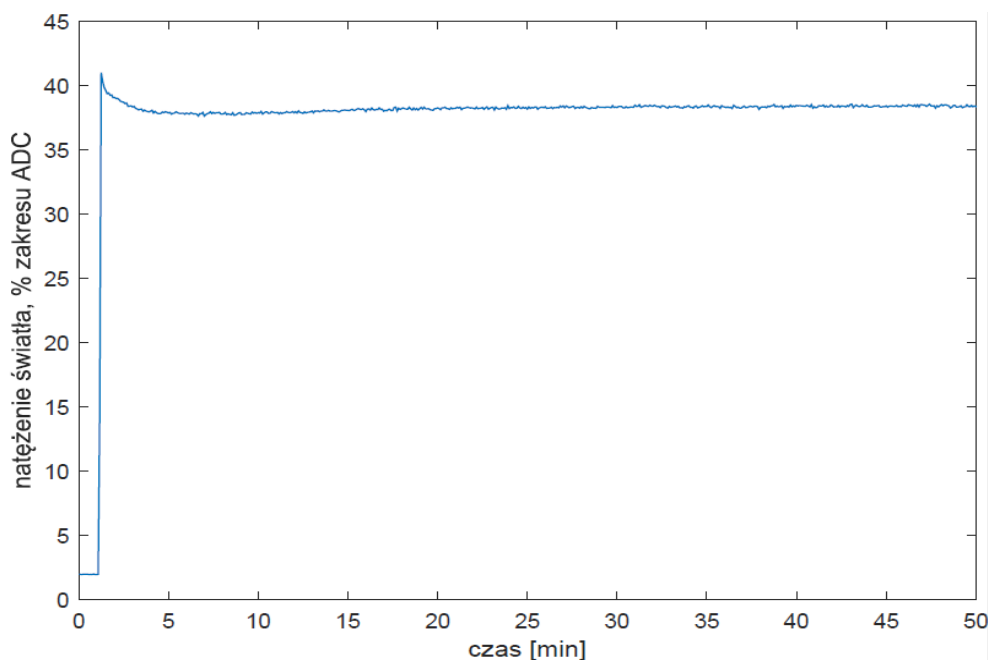
metody najmniejszych kwadratów. Takie wzorcowanie zostało wykonane dla dwóch sond ze względu na ich różne właściwości optyczne. Zależność absorbancji od długości fali i wyliczona krzywa wzorcowa przedstawione są na rysunku 3.



Rys. 3. Zależność absorbancji od długości fali i krzywa wzorcowa dla $\lambda = 230$ nm wyznaczona dla jonów NO_3^- w próbce

3.1.2 Badanie dynamiki lampy

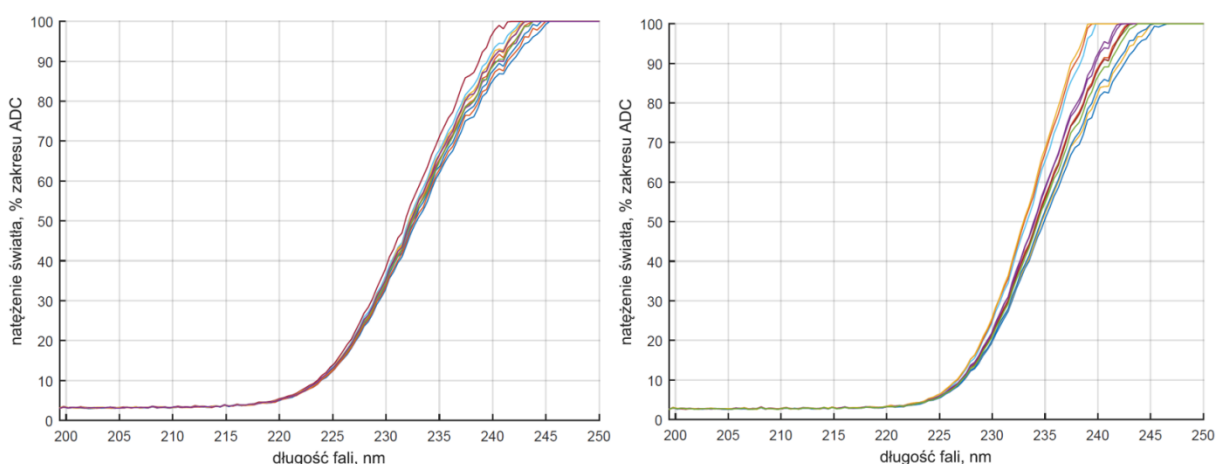
Ze względu na rozgrzewanie się źródła światła, emitowane promieniowanie wymaga pewnego czasu stabilizacji. Po włączeniu lampy rejestrowano natężenie światła w odstępach czasu równych 5 sekund. Badanie trwało 50 minut. W tym czasie dokonano 600 pomiarów dla długości fali 230 nm. Wynik badania przedstawiono na rysunku 4. Z wykresu można odczytać, że stabilność źródła promieniowania osiągnięta jest po ok. 5 minutach.



Rys. 4. Dynamika lampy

3.1.3 Badanie powtarzalności sond

Każdy przyrząd pomiarowy powinien charakteryzować się dużą powtarzalnością wykonywania pomiarów. Gwarantuje to otrzymanie podobnych wyników podczas wykonywania pomiarów w różnym czasie. W celu wykonania badania powtarzalności pomiarów wykonano serie dziesięciu pomiarów dla każdej z sond. Badanym roztworem był roztwór o stężeniu 10 mg/l NO_3^- . Wyznaczanie powtarzalności polegało na wykonywaniu pomiarów z wynurzaniem i zanurzaniem sondy pomiędzy kolejnymi pomiarami. Wynik przedstawiono na rysunku 5. Dla niższych długości fal obie sondy charakteryzują się dobrą powtarzalnością. Wraz ze wzrostem długości fali, powtarzalność pomiarów pogarsza się. Jest to związane z pozycją sondy pomiarowej w naczyniu z roztworem badanym. W przypadku niewielkiej zmiany pozycji, zmieniają się warunki drogi optycznej.



Rys. 5. Porównanie powtarzalności pomiarów sondy B&W Tek i sondy Avantes

3.1.4 Badanie zależności czułości od długości drogi optycznej

Badanie to miało na celu wykazanie, jak zmienia się czułość sondy Avantes przy zmianie długości drogi optycznej. Wykonano 41 pomiarów sprawdzających cały zakres sondy. Każdy pomiar odpowiadał połowie obrotu głowicy, czyli zmiana długości drogi optycznej wyniosła $0,0245 \text{ mm}$. Każda zmiana długości drogi optycznej wymusza wykonanie nowej krzywej wzorcowej. Dlatego po wykonaniu badania zdecydowano się używać drogi optycznej która wyniosła ok. 0.47 mm , odpowiadała ona $9,5$ obrotom. Dla takiej długości optycznej wyniki sondy Avantes były zbliżone do wyników otrzymanych z sondy B&W Tek.

4. Aplikacja PC

Stanowisko pomiarowe wymagało napisania oprogramowania składającego się z dwóch aplikacji. Pierwsza z nich, napisana w języku LabView, odpowiedzialna jest za sterowanie mechanizmem czyszczenia sondy. Druga, napisana w Visual Basic 6.0, służy do komunikacji, akwizycji i prezentowania danych.

4.1 Aplikacja w LabView

Aplikacja ma za zadanie sterowanie mechanizmem czyszczącym sondę. Czyszczenie następuje poprzez wysterowanie siłownika, do którego przymocowana jest sonda pomiarowa. Czyszczenie ma za zadanie usunięcie zabrudzeń ze zwierciadła sondy pomiarowej. Program wywołać można z poziomu aplikacji w VB6 tak, aby całym procesem pomiaru można było sterować przy pomocy jednej aplikacji. Komunikacja między aplikacjami odbywa się poprzez protokół TCP/IP.

4.2 Aplikacja w Visual Basic 6.0

Aplikacja ta składa się z programu podrzędnego, którego zadaniem jest komunikowanie się ze spektrofotometrem (zapis konfiguracji, odczyt danych z pamięci) i jest on niewidoczny dla użytkownika. Aplikacja nadrzędna pełni funkcję aplikacji głównej, z której korzysta użytkownik. Podczas uruchomienia aplikacja przeprowadza procedurę startową i wyświetla komunikaty przypominające użytkownikowi m. in. o włączeniu lampy i otwarciu przesłony. W celu uniknięcia błędów, w aplikacji wyświetlane są komunikaty o kolejnych krokach, oraz blokowane są opcje tak, aby nie rozpocząć pomiarów bez pełnej konfiguracji.

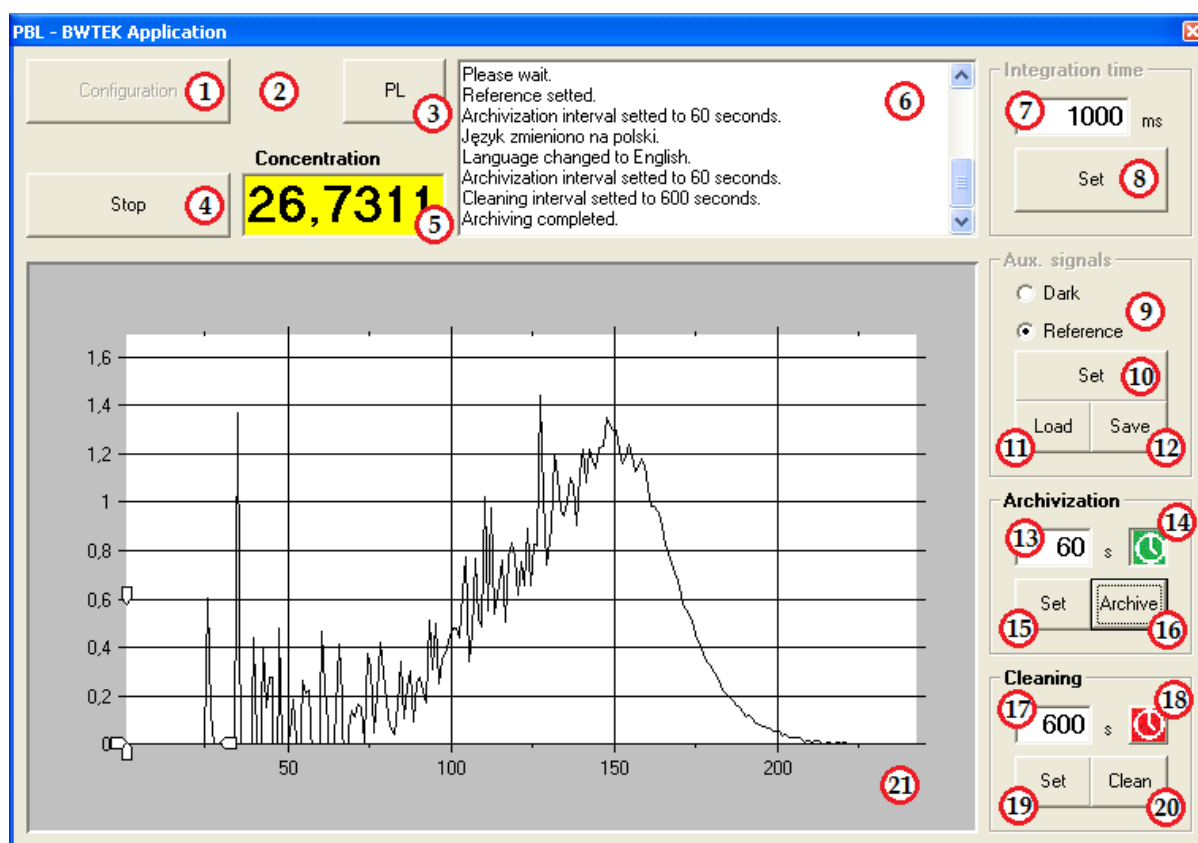
Podczas pomiarów aplikacja wyświetla aktualną absorbancję oraz stężenie azotanów. Stężenie liczone jest za pomocą wykonanej wcześniej krzywej wzorcowej, natomiast absorbancja liczona jest ze wzoru:

$$A = \ln \frac{rawData - dark}{referenceData - dark} \quad (4)$$

gdzie: *rawData* - bieżące dane , *referenceData* - pomiar referencyjny, *dark* - pomiar prądu ciemnego (pomiar szumów występujących na matrycy CCD, polega on na wykonaniu pomiaru przy zamkniętej przesłonie sondy pomiarowej).

Ważne jest przeprowadzenie poprawnej procedury początkowej. W celu wykonania poprawnego pomiaru absorbancji, należy najpierw dokonać pomiarów *dark* i *referenceData*.

Aplikacja umożliwia zapisywanie wyników pomiarów do plików tekstowych. Może to odbywać się cyklicznie albo na żądanie użytkownika. Panel aplikacji przedstawiony jest na rysunku 6. Zaznaczone są na nim elementy aktywne, które opisane są na rysunku 7 .



Rys. 6. Panel czołowy aplikacji z oznaczonymi elementami aktywnymi

Nr elementu	Opis w j. polskim	Opis w j. angielskim	Funkcja
1	Konfiguracja	Configuration	wyszukuje i inicjalizuje podłączony spektrometr, ustawia domyślny czas całkowania, rozpoczyna test stabilności pracy lampy
2	OK.	OK.	przycisk pojawiający się tylko podczas testu stabilności lampy, potwierdza włączenie lampy i otwarcie przesłony w celu rozpoczęcia testu
3	PL	ENG	przełącza wersję językową
4	Start / Stop	Start / Stop	rozpoczyna lub zatrzymuje pomiary cykliczne
5	Stężenie azotanów	Concentration	wskazuje bieżące stężenie azotanów, obsługuje ostrzeżenia i alarmy poprzez zmianę koloru
6	Okno dialogowe	Log Window	wyświetla komunikaty i polecenia
7	Czas całkowania	Integration time	pozwala wprowadzić nową wartość czasu całkowania
8	Ustaw	Set	inicjuje zmianę czasu całkowania
9	Sygnal pomocniczy	Auxiliary signal	określa dla którego sygnału pomocniczego aktywne są w danej chwili przyciski 10, 11 i 12
10	Ustaw	Set	ustawia zmierzone w danej chwili widmo jako wybrany sygnał pomocniczy
11	Wczytaj	Load	pozwala wczytać wybrany sygnał pomocniczy z pliku tekstowego
12	Zapisz	Save	pozwala zapisać wybrany sygnał pomocniczy do pliku tekstowego
13	Okres archiwizacji	Archivization period	pozwala wprowadzić nową wartość okresu, co jaki wykonywana będzie archiwizacja cykliczna
14	Archiwizacja cykliczna	Cyclic archivization	włącza lub wyłącza archiwizację cykliczną
15	Ustaw	Set	inicjuje zmianę okresu archiwizacji cyklicznej
16	Zapisz	Archive	wymusza natychmiastową archiwizację
17	Okres czyszczenia	Cleaning period	pozwala wprowadzić nową wartość okresu, co jaki wykonywane będzie czyszczenie cykliczne
18	Czyszczenie cykliczne	Cyclic cleaning	włącza lub wyłącza czyszczenie cykliczne
19	Ustaw	Set	inicjuje zmianę okresu czyszczenia cyklicznego
20	Czyść	Clean	wymusza natychmiastowe rozpoczęcie czyszczenia
21	Wykres	Chart	prezentuje absorbancję uzyskanego w danej chwili widma

Rys. 7. Funkcje poszczególnych elementów aktywnych panelu

5. Podsumowanie

Dzięki rozwojowi w technice pomiarowej, spektrofotometria staje się coraz częściej stosowaną metodą pomiarową. Coraz dokładniejsze pomiary i zmniejszenie rozmiarów urządzeń, umożliwiły stosowanie jej w miejscach, gdzie wcześniej nie było takiej możliwości. Celem projektu było zaprojektowanie i wykonanie systemu pomiarowego służącego do pomiaru stężenia jonów NO_3^- w mieszaninie stanowiącej zawartość osadnika oczyszczalni ścieków. W zakresie projektu było napisanie aplikacji w języku VB6 obsługującej spektrofotometr, napisanie aplikacji w LabView umożliwiającej sterowanie siłownikiem, do którego zamontowana jest sonda pomiarowa w celu jej oczyszczenia.

Wykonano szereg badań, które umożliwiły lepsze poznanie zjawisk zachodzących podczas pomiaru oraz dostosowanie do nich aplikacji wykonującej pomiary. Dzięki badaniom szumu oraz czułości od drogi optycznej można było wyznaczyć optymalne parametry pomiaru takie jak czas całkowania i uśrednianie, aby był on szybki i pozbawiony szumu.

W aplikacji zaimplementowano system komunikatów, który umożliwia łatwe wykonanie poprawnego pomiaru. Użytkownik ma możliwość wprowadzenia zmian parametrów pomiaru w oknie aplikacji. Aplikacja umożliwia bieżący podgląd pomiarów oraz archiwizację danych. Badanie dynamiki lampy umożliwiło dodanie do aplikacji funkcji, która blokuje możliwość wykonania pomiarów zanim lampa osiągnie stabilny punkt pracy. Aplikacja po wykonanym pomiarze wyświetla stężenie badanego roztworu. Możliwe jest to dzięki zaimplementowaniu w aplikacji krzywej wzorcowej. Dodatkową opcją jest możliwość z poziomu aplikacji oczyszczania sondy pomiarowej z zabrudzeń.

Wykonany projekt ułatwia monitorowanie stężenia NO_3^- , a przez to lepsze sterowanie oczyszczalnią i efektywniejsze oczyszczanie ścieków.

LITERATURA

1. B&W Tek, Inc., BWSpec4 Software User Manual, 2013.
2. Dokumentacja techniczna lampy B&W Tek BDS130 (Doc-Rev 280001169-C).
3. Dokumentacja techniczna sondy B&W Tek FRP Series(Doc-Rev 280001165-A).
4. Dokumentacja techniczna spektrofotometru B&W Tek Exlempplar LS (Doc-Rev 280001228-A).
5. Dojlido J., Zerbe J.: Instrumentalne metody badania wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1997.
6. Praca zbiorowa: Red. Nowicka-Jankowska T.: Spektrofotometria UV/VIS w analizie chemicznej. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1988.
7. Szczepaniak W.: Metody instrumentalne w analizie chemicznej, wydanie czwarte poprawione i rozszerzone. Wydawnictwo Naukowe PWN , Warszawa 2002.