

Witold HOLICZER, Jurij GRISZIN, Dariusz JAŃCZAK, Eugeniusz OLECH

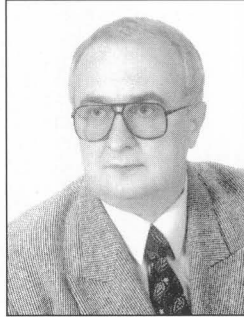
POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA, KATEDRA TELEKOMUNIKACJI I APARATURY ELEKTRONICZNEJ

Zastosowanie nowego algorytmu przetwarzania danych pomiarowych do likwidacji zaburzeń anomalnych w procesie pomiaru stężeń metodą fotometrii płomieniowej

Dr inż. Witold HOLICZER

Absolwent i pracownik Wydziału Automatyki Politechniki Śląskiej, gdzie otrzymał stopień doktora nauk technicznych. W 1981 r. podjął pracę w zakładzie UNITRA BIAZET na stanowisku kierownika Wydziału Aparatury Medycznej. Współzałożyciel i dyrektor techniczny Zakładu Aparatury Medycznej REMED. Od roku 1994 zatrudniony na stanowisku adiunkta. Specjalności zawodowe: konstrukcja, technologia i produkcja aparatury medycznej i laboratoryjnej, organizacja i zarządzanie małych i średnich firm, dydaktyka. Dyscypliny naukowe: metrologia i miernictwo, inżynieria biomedyczna.

e-mail: withol@wp.pl



Prof. dr hab. inż. Jurij GRISZIN

Jurij Grishin, urodzony w Leningradzie, ukończył Leningradzki Instytut Elektrotechniczny (LETI) w 1962 r., dr nauk technicznych od 1969 r., dr hab. inż. od 1985 r., profesor LETI od 1986 r. Od 1992 r. do chwili obecnej prof. zw. dr hab. inż. w Katedrze Telekomunikacji i Aparatury Elektronicznej Politechniki Białostockiej. Dyscypliny naukowe: telekomunikacja, cyfrowe przetwarzanie sygnałów, stochastyczna teoria sterowania, detekcja uszkodzeń w systemach dynamicznych.

e-mail: ypg@pb.bialystok.pl



Dr inż. Dariusz JAŃCZAK

Absolwent Wydziału Elektrycznego Politechniki Białostockiej, gdzie w roku 2001 obronił rozprawę doktorską z zakresu metod i algorytmów cyfrowego przetwarzania danych pomiarowych. Obecnie zatrudniony na stanowisku adiunkta w Katedrze Telekomunikacji i Aparatury Elektronicznej. Dyscypliny naukowe: cyfrowe przetwarzanie sygnałów, detekcja uszkodzeń w systemach dynamicznych.

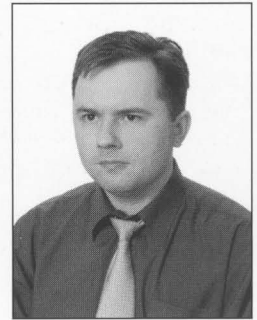
e-mail: djanczak@pb.bialystok.pl



Mgr inż. Eugeniusz OLECH

Absolwent Wydziału Elektrycznego Politechniki Białostockiej. Od roku 1998 zatrudniony na stanowisku asystenta w Katedrze Telekomunikacji i Aparatury Elektronicznej. Organizator i twórca pracowni technologicznej oraz laboratorium dydaktycznego z zakresu techniki mikroprocesorowej. Specjalizuje się w zakresie wykorzystania technik analogowych i mikroprocesorowych w systemach pomiarowych.

e-mail: eolech@wp.pl



Streszczenie

W opracowaniu przedstawiono nową metodę cyfrowego przetwarzania danych pomiarowych pozyskiwanych w procesie pomiaru stężenia jednowartościowych metali alkalicznych metodą fotometrii płomieniowej. Zwiększenie dokładności i powtarzalności pomiarów stężenia substancji w sytuacji występowania zaburzeń anomalnych zostało osiągnięte dzięki wprowadzeniu opisu dynamiki zakłóceń i zastosowaniu adaptacyjnych metod ich filtracji. Przedstawiona metoda może mieć zastosowanie w różnych dziedzinach zastosowań przemysłowych i ochronie środowiska, gdzie występuje potrzeba kontroli chemicznej czystości wody technologicznej.

Abstract

Measurements of monovalent alkaline metals in water solutions are commonly used in various fields of science and technology. Such researches are carried out with the purpose of quality control of reagents and preparations, water used in technological processes and environment protection. A flame photometry has been chosen because of its higher sensitivity and much higher selectivity than a potentiometric analysis. A block diagram of the flame photometer used during tests is presented in Fig. 1. Typical measurement process outliers are shown in Fig. 2. A new algorithm of measurement data processing designed for the flame photometer has been developed. The results of implementation of signal processing based on using the additive Gauss-Markov model are shown in Fig. 3. Metrological properties of filtering algorithms were compared (Fig. 4, Table 1, 2). The results have confirmed correctness of obtained estimator. Its application makes it possible to eliminate the outliers.

Słowa kluczowe: fotometria płomieniowa, jon sodowy, stężenie, cyfrowe przetwarzanie sygnałów, filtr adaptacyjny.

Keywords: flame photometry, sodium ion, concentration, digital signal processing, adaptive filter.

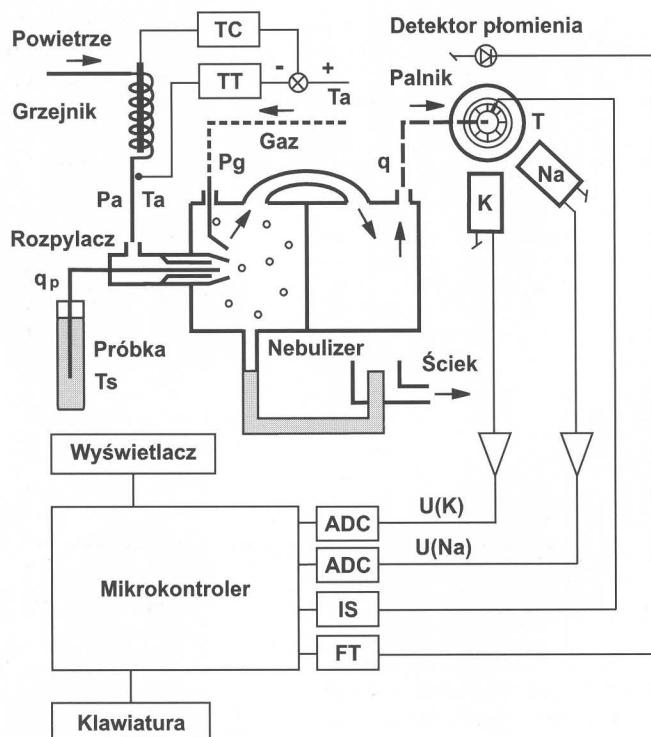
Wprowadzenie

Pomiar mikrosteżeń substancji ma istotne znaczenie w tych dziedzinach zastosowań przemysłowych, w których niezbędne jest utrzymanie bardzo dużej czystości wody używanej w procesach technologicznych. Z powodu znacznego rozpowszechnienia sodu (Na) i potasu (K) w naturze, pierwiastki te w wielu przypadkach są najbardziej istotnym jej zanieczyszczeniem. Jedną z metod pomiaru stężenia jonu sodowego i potasowego o największej czułości jest emisyjna fotometria płomieniowa. Strukturalna niestabilność płomienia w fotometrze płomieniowym jest przyczyną powstawania znacznego poziomu szumów, a zanieczyszczenia w postaci cząstek fazy stałej lub gazowej powodują zakłócenia procesu pomiarowego o charakterze anomalnym. Znaczące zmniejszenie poziomu szumów oraz eliminację zakłóceń anomalnych można osiągnąć stosując cyfrowe metody estymacji wartości sygnału pomiarowego, co w istotny sposób poprawia powtarzalność pomiarów.

1. Źródła zakłóceń w fotometrze płomieniowym

Emisyjna fotometria płomieniowa wykorzystuje zjawisko wzbudzenia atomów pod wpływem energii cieplnej dostarczonej w procesie spalania próbki. Przejście wzbudzonych atomów do stanu podstawowego jest powiązane z emisją energii świetlnej, której moc jest funkcją stężenia atomów w spalanej próbce [1].

Na rys. 1 przedstawiono schemat blokowy fotometru płomieniowego stosowanego w badaniach. Podstawowymi elementami fotometru są: nebulizer z rozpylaczem, palnik i czujniki pomiarowe sodu (Na) i potasu (K).



Rys. 1. Schemat blokowy fotometru płomieniowego.

Fig. 1. Flame photometer block diagram.

Oznaczany pierwiastek znajduje się w próbce w postaci atomu, jonu czy związku chemicznego rozpuszczonego w wodzie. Próbkę roztworu po rozpyleniu w mieszaninie gazów palnych jest zasysana do palnika. W strefie płomienia rozpuszczalnik ulega odparowaniu, a pierwiastki podlegają wzbudzeniu, aby przy wyjściu z obszaru płomienia wyemitować kwant promieniowania świetlnego

Moc promieniowania P dla określonej długości fali emitowanego promieniowanego świetlnego wyraża się zależnością [1]:

$$P(c) = a(X, \lambda) \cdot e^{-\frac{E_m}{kT}} \cdot q \cdot c \quad (1)$$

$a(x, \lambda)$ – współczynnik zależny od rodzaju atomu (X) i długości fali (λ), E_m – energia atomu w stanie wzbudzenia, k – stała Boltzman'a, T – temperatura płomienia, q – strumień objętości badanej próbki w palniku, c – stężenie molowe badanej substancji.

Uwzględniając cechy konstrukcyjne fotometru płomieniowego, napięcie $U(c)$ na wyjściu toru pomiarowego można zapisać:

$$U(c) = U(c) = a(X, \lambda, T) \cdot q \cdot c = H(T, q) \cdot c \quad (2)$$

$a(x, \lambda, T)$ – współczynnik zależny od cech konstrukcyjnych fotometru, rodzaju atomu, długości fali promieniowania świetlnego i temperatury płomienia.

Z zależności (1) i (2) wynikają zasadnicze źródła błędów pomiaru stężenia:

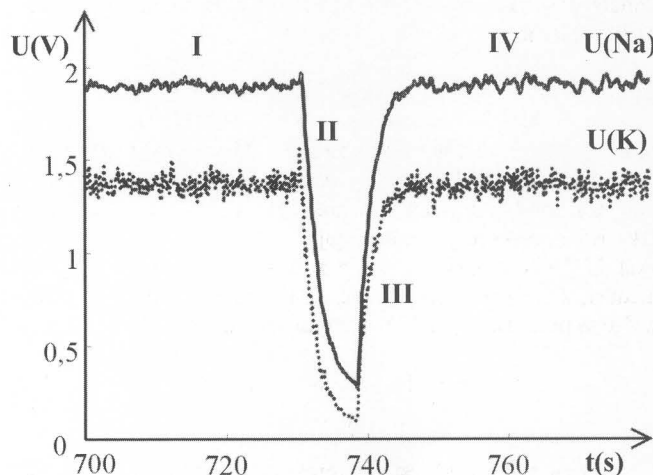
- zmiany strumienia q badanej próbki w palniku powodowane przez zmiany ciśnienia powietrza P_a i temperatury badanej próbki T_s (rys. 1),
- zmiany temperatury płomienia T wynikające z niekontrolowanych zmian proporcji mieszaniny gaz – powietrze (P_a , P_g) oraz temperatury powietrza T_p (rys. 1).

Szereg spośród wymienionych źródeł błędów zostało ograniczonych poprzez działania konstrukcyjne lub odpowiedni reżim

pracy. Głównym źródłem błędów pozostają jednak zakłócenia anomalne w postaci:

- zmiany oporu hydraulicznego w przewodach zasysania próbki; np. chwilowe przytykanie przewodu przez zanieczyszczenia lub zasysanie pęcherzyków powietrza,
- zakłócenia typu impulsowego; np. rozbłyski płomienia na skutek spalania stałych zanieczyszczeń lub indukowane szpilki napięciowe.

Na rys. 2 zamieszczono przykłady zmian napięć w torze pomiaru stężenia sodu $U(\text{Na})$ oraz potasu $U(\text{K})$ spowodowane krótkotrwałym przepływem pęcherzyka powietrza.



Rys. 2. Przykłady zmian napięcia spowodowane przepływającym pęcherzykiem powietrza.

Fig. 2. Examples of voltage changes caused by air bubble.

2. Modelowanie zakłóceń.

Z analizy zamieszczonych na rys. 2 przebiegów zmian napięcia spowodowanych zaburzeniem przepływu q wynika, że charakter procesu jest zmienny i można go podzielić na cztery etapy:

- stałwartościowy pierwotny bez zakłóceń anomalnych (Etap I),
- inercyjny malejący z zaburzeniem przepływu próbki (Etap II),
- inercyjny narastający do stanu pierwotnego (Etap III),
- stałwartościowy pierwotny (Etap IV).

Równania stanu i obserwacji wynikające z analizy (2), opisujące proces pomiaru stężenia bez oddziaływania zakłóceń anomalnych są następujące:

$$\begin{aligned} x(k+1) &= x(k) + w(k) \\ y(k) &= H \cdot x(k) + v(k) \end{aligned} \quad (3)$$

$x(k)$ – wektor stanu reprezentujący stężenie, $w(k)$ – pomijalnie mały szum modelujący niejednorodność zasysanej próbki, $y(k)$ – mierzone napięcie w torze sodowym lub potasowym, $v(k)$ – szum biały gaussowski o zerowej średniej i wariancji zależnej od toru pomiarowego, $H = H(T, q)$ – macierz obserwacji (2).

W przypadku pojawienia się zakłócenia ulega zmianie dynamika obserwowanego systemu. Fakt ten należy wykryć i następnie skorygować modele stosowane w filtrze podstawowym oraz w banku filtrów dodatkowych o modelach adekwatnych do rodzaju i momentu pojawiającej się zmiany [2, 3].

W celu identyfikacji parametrów dynamicznych obiektu zbadano odpowiedź obiektu na skok jednostkowy stężenia. W wyniku badań otrzymano transmitancję w postaci:

$$H(z) = \frac{A \cdot T_d}{T + T_d} \cdot \frac{1}{1 - \frac{T}{T + T_d} z^{-1}} \quad (4)$$

A – stała przetwarzania obiektu, T – stała czasowa obiektu, T_d – okres próbkowania.

Etap I. Jak wynika z zależności (2) zmiany przepływu q spowodują zmianę mierzonego napięcia U . Sytuacja ta może zostać opisana jako zmiana wartości macierzy obserwacji H i przedstawiona przy pomocy modeli Gaussa-Markowa (AMGM) addytywnych do równania obserwacji [2]. W analizowanym przypadku:

$$\begin{aligned} x(k+1) &= x(k) + w(k) \\ y(k) &= H \cdot x(k) + v(k) + H_0(k) \cdot u(k) \end{aligned} \quad (5)$$

$H_0(k)$ jest macierzą obserwacji modelującego zakłócenie układu dodatkowego, którego wektor stanu $u(k)$ opisuje zmianę i określony jest zależnością:

$$u(k+1) = \phi \cdot u(k) + \xi(k) \quad (6)$$

Macierz przejścia ϕ , macierz obserwacji $H_0(k)$ oraz warunek początkowy zostały dobrane w procesie identyfikacji parametrów dynamicznego układu pomiarowego. Wariancję szumów obserwacji $\xi(k)$ ustalano eksperymentalnie [3].

Etap II. W momencie wykrycia zmiany spowodowanej pojawieniem się zaburzenia przepływu q należy zmienić model stosowany w filtrze podstawowym, który przybiera postać:

$$\begin{aligned} x'(k+1) &= \Phi' \cdot x'(k) + w'(k) \\ y(k) &= H' \cdot x'(k) + v(k) \end{aligned} \quad (7)$$

Wektor stanu $x'(k)$ jest wektorem $x(k)$ z równania (3) rozszerzonym o wektor $u(k)$.

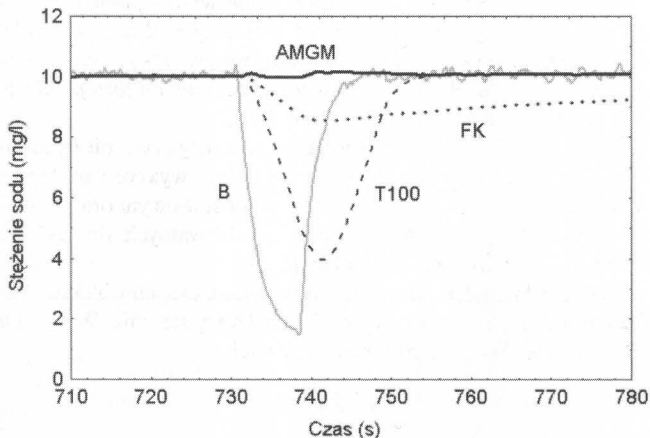
Etap III. Ten etap jest procesem powrotu do warunków pomiaru bez zakłóceń. Stosowany model w filtrze podstawowym jest identyczny jak w etapie II z wyjątkiem wartości początkowej estymat wektora stanu. Jeśli w ciągu określonego czasu nie nastąpi wykrycie kolejnego zakłócenia to filtr przełącza się do stanu z etapu I.

Etap IV. Stan ten jest identyczny jak stan w etapie I. Zmienia się jedynie warunek początkowy.

Przedstawiony powyżej opis matematyczny procesu na poszczególnych etapach posłużył do opracowania procedur obróbki danych pomiarowych. Jako estymator zastosowano filtr adaptacyjny. Przyjęte modele bazują na addytywnym do równania obserwacji modelu Gauss'a-Markow'a. Szczegółowy opis estymatora można znaleźć w [3].

3. Wyniki badań

Badania polegały na rejestracji napięć $U(\text{Na})$ i $U(\text{K})$ (rys. 1) w trakcie występowania zakłóceń anomalnych oraz ich filtracji cyfrowej przy użyciu opracowanego algorytmu AMGM. Dla porównania skuteczności filtracji wykonano także badania przy zastosowaniu

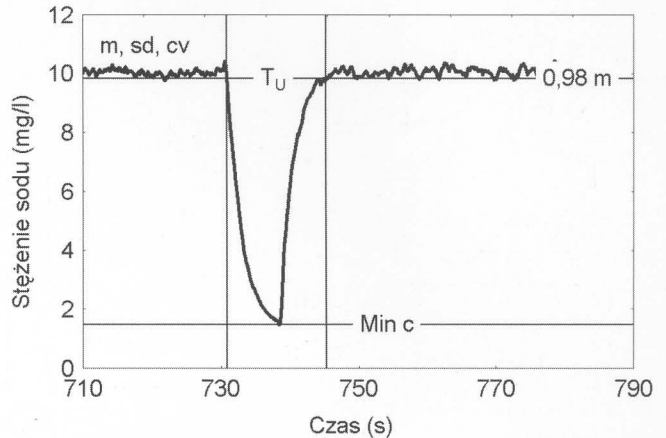


Rys. 3. Przebiegi sygnałów po filtracji.

Fig. 3. Filtered signal waveforms.

waniu filtru transwersalnego FT100 ($n = 100$) oraz filtru Kalmana FK. Na rys. 3 przedstawiono przebiegi sygnałów po filtracji sygnału bezpośredniego (B), zarejestrowanego w torze sodowym fotometru płomieniowego.

Obliczono wartości wybranych parametrów metrologicznych dla sygnału bezpośredniego oraz sygnałów poddanych filtracji cyfrowej. Analizowanymi parametrami opisującymi sygnał przed wystąpieniem zakłócenia są: wartość średnia m , odchylenie standardowe sd oraz współczynnik zmienności cv (rys. 4). Jako wielkości charakterystyczne dla stanu zakłócenia przyjęto: T_U – czas dojścia do stanu ustalonego (kryterium 2%), minimalna wartość stężenia sodu $Min\ c$ (rys. 4).



Rys. 4. Ilustracja parametrów sygnałów.

Fig. 4. Signal parameters illustration.

Dodatkowo obliczono średnie stężenie w okresie 20. sekund od chwili wystąpienia zakłócenia – mc , maksymalny chwilowy błąd względny – δ_{Max} oraz średni błąd względny – δ_M , definiowane następująco:

$$\delta_{Max} = \frac{Min\ c}{m} \cdot 100; \quad \delta_M = \frac{mc}{m} \cdot 100 \quad (8)$$

Podstawowe parametry statystyczne przebiegu sygnału przed wystąpieniem zakłócenia przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Podstawowe parametry statystyczne przed wystąpieniem zakłócenia.

Table 1. Basic statistical parameters of signal without disturbances.

Typ filtru	m (mg/l)	sd (mg/l)	cv (%)
B	9,930	0,1107	1,11
T100	9,958	0,0670	0,67
FK	9,982	0,0209	0,21
AMGM	9,982	0,0209	0,21

Z przedstawionych rezultatów wynika, że w stanie stacjonarnym (etap I, rys. 2) optymalnymi filtrami są: filtr Kalmana oraz zaprojektowany filtr AMGM. Wartości osiągniętych współczynników zmienności wyniosły $cv = 0,21\%$. Jest to wynik spełniający z dużą rezerwą wymagania stawiane analitycznym urządzeniom laboratoryjnym. Parametry opisujące przebieg sygnału w obecności zakłóceń pokazano w tabeli 2.

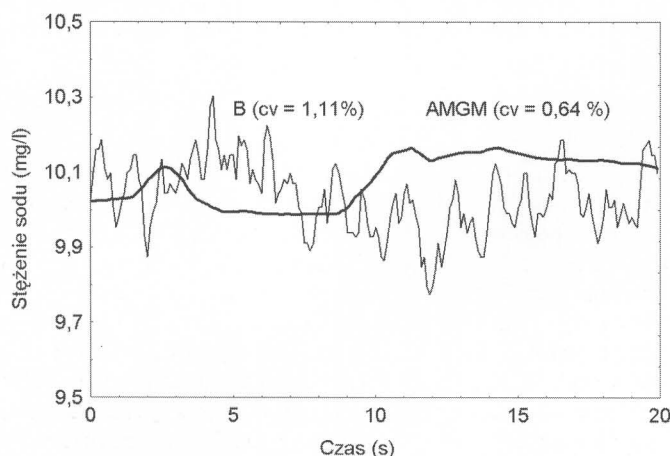
Tabela 2. Parametry opisujące sygnał w obecności zakłóceń.

Table 2. Parameters describing concentration changes during disturbance.

Typ filtru	T_U (s)	Min c(mg/l)	mc (mg/l)	δ_{Max} %	δ_M %
B	9,3	2,72	8,53	-73	-14
T100	16,1	7,05	8,49	-29	-14
FK	∞	9,36	9,50	-5,7	-4,3
AMGM	0,0	9,93	10,1	0,0	+1,3

Z analizy danych zawartych w tabeli wynika, że zarówno z punktu widzenia czasu dojścia do stanu ustalonego, jak i wartości błędu bezwzględnego i względnego, najlepszym rozwiązaniem jest zastosowanie filtru AMGM.

Do interesującego wniosku można dojść obliczając współczynnik zmienności sygnału w trakcie występującego zaburzenia procesu, po filtracji AMGM (AMGM, $cv = 0,64\%$) i porównując go z odpowiadającym mu współczynnikiem sygnału bezpośredniego (B, $cv = 1,11\%$) rejestrowanego przy braku tegoż zaburzenia (rys. 5).



Rys. 5. Porównanie zmienności sygnału bezpośredniego (B) z sygnałem po filtracji AMGM w obecności zakłócenia anormalnego.

Fig. 5. Comparison of direct signal variation (B) and AMGM filtered signal in presence of the outlier.

4. Podsumowanie

Na podstawie analizy błędów pomiarowych, których przyczyną są zakłócenia anormalne w torze przepływu próbki, opracowa-

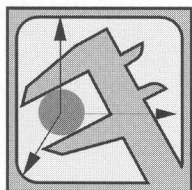
no adaptacyjne algorytmy eliminujące ich wpływ na dokładność pomiarów. Badania potwierdziły większą skuteczność użytej metody w porównaniu z innymi metodami eliminacji tego typu zakłóceń. Z przeprowadzonego porównania wynika, że zaprojektowany filtr adaptacyjny polepsza właściwości metrologiczne mierzonych sygnałów w stanie ustalonym, jak też czyni system bardziej odpornym na zakłócenia. Zaproponowany i sprawdzony algorytm cyfrowego przetwarzania sygnału oparty o addytywny model Gauss'a-Markow'a (AMGM) jest istotnym osiągnięciem z praktycznego punktu widzenia, bowiem może być stosowany w procesach pomiarowych, w których występują zakłócenia o charakterze anormalnym.

Literatura

- [1] W. Holiczer: Emisyjna fotometria płomieniowa w zastosowaniu do pomiaru małych stężeń sodu i potasu w roztworach wodnych. V Konferencja Naukowa Czujniki Optoelektroniczne i Elektroniczne, Jurata 1998.
- [2] J. P. Griszyn: An application of the additive Gauss-Markov models of discrete time dynamic systems to the problem of abrupt changes detection. Proc Inter. ASME Conf., Lyon (France), v. 1, pp. 211-220, 1994.
- [3] D. Jańczak: Metody i algorytmy cyfrowego przetwarzania danych pomiarowych w warunkach nieokreśloności dynamiki obiektu i obecności anomalii. Zakłady Graficzne Politechniki Białostockiej, Białystok 2001.

Title: A new measurement data processing algorithm used for outliers elimination in concentration measurement process using flame photometry.

Artykuł recenzowany



IV Targi Przemysłowej Techniki Pomiarowej

CONTROL-TECH

22-24.09.2004

www.control-tech.pl

- Pomiar
- Automatyka przemysłowa
- Aparatura badawcza i sprzęt laboratoryjny
- Urządzenia ważące
- Metrologia w systemach zapewniania jakości
- Oprogramowanie kontrolne dla procesów technologicznych
- Technologia laserowa

W programie:

SEMINARIUM

- nt. Zapewnienia wiarygodności pomiarowej na poziomie krajowym i międzynarodowym organizowane przez Główny Urząd Miar

- Prezentacja firmy TQMsoft, nt.eEquip CAL opartego na sprawdzonych rozwiązaniach programu służącego do nadzorowania środkami kontrolno - pomiarowymi w Firmie

Informacji udziela Komisarz Targów **Joanna Adamczyk**
tel. (41) 365 12 14, fax (41) 365 13 13; e-mail: control-tech@targikielce.pl