

© В. В. Чуркін, ст. викладач, НТУУ «КПІ», Київ, Україна

ЦИФРОВЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ВЗАЄМОДІЇ ДРУКАРСЬКОГО ПАПЕРУ З ФАРБАМИ

Розроблено структуру системи для автоматизації вимірювання та визначення статичної обмінної ємності з використанням програмно-апаратних засобів з проблемною орієнтацією.

Ключові слова: цифрове визначення, статична обмінна ємність, титрування, точка еквівалентності, аналого-цифрове перетворювання, програмно-апаратні засоби з проблемною орієнтацією.

Постановка проблеми

Незалежно від виду друку на друкарські властивості паперу впливають його непрозорість, білизна, м'якість, однорідність та інші показники. Важливе значення має здатність паперу сприймати друкарську фарбу. Барвники засвоюються волокнами адсорбційно або шляхом безпосередньої хімічної взаємодії. Для поліпшення процесів засвоєння барвників волокна паперу повинні мати функціональні групи, які споріднені до них. Такими вважаються катіоноактивні групи целюлози. Природні волокна целюлози мають незначну кількість таких груп, але шляхом хімічних перетворень (модифікації) кількість їх може бути збільшена.

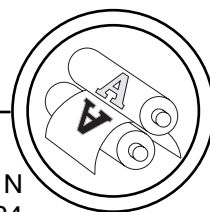
Іонообмінні властивості волокнистих матеріалів характеризуються статичною обмінною ємністю (СОЄ), яка обумовлена молекулярною природою волокна. Саме СОЄ і визначає пара-

метри ефективності взаємодії друкарського паперу з фарбою.

Актуальним рішенням проблеми автоматизації визначення СОЄ є застосування засобів з проблемною орієнтацією [1], які надають можливість опису процесів вимірювання та визначення параметрів з використанням програмно-апаратних засобів аналого-цифрового перетворювання та аналізу за рахунок застосування внутрішніх прикладних програм, які забезпечують об'єктивність та вірогідність вимірювання, а також дозволяють формувати базу даних експериментальних досліджень.

Аналіз попередніх досліджень

Існує декілька методів визначення СОЄ [2, 3], але класичним вважається кальцій-ацетатний, який ґрунтується на реакції обміну іона кальцію з дисоційованою солі на іон водню СО-ОН-груп. Оцтова кислота, що утворюється, титрується лу-



гом в присутності індикатора. Однак, при титруванні з фенолфталеїном або зі змішаним індикатором точка еквівалентності недостатньо чітко фіксується візуально. Тому визначення точки еквівалентності було вирішено проводити на основі потенціометричного титрування, яке доцільно застосовувати відносно тих визначень, що проводяться за допомогою методу нейтралізації, або для забарвлених чи каламутних розчинів.

Спосіб потенціометричного титрування дає можливість автоматизувати процес вимірювання та визначення точки еквівалентності титрування та об'єктивно оцінити результати, оскільки біля точки еквівалентності невеликій зміні концентрації речовин відповідає значна зміна потенціалу індикаторного електроду.

Мета роботи

Розробка системи для автоматизації цифрового вимірювання та визначення статичної обмінної ємності із застосуванням програмно-апаратних засобів з проблемною орієнтацією.

Результати проведених досліджень

Для ефективного виконання аналізу та отримання кривої титрування з чітко вираженою точкою еквівалентності було підібрано об'єм титрованої проби, концентрація розчину лугу та умови проведення експерименту. Методика визначення СОЕ волокнистих матеріалів виконується на зразку проби волокнистого матеріалу масою 1 г (з урахуванням вологості зразка),

яка заливається 50 мл 0,05 N розчину ацетату кальцію на 24 години при періодичному струшуванні. По закінченні зазначеного часу вміст фільтрується крізь паперовий фільтр (синя стрічка). Відбирається 25 мл фільтрату (кратність титрування 2) та здійснюється титрування 0,01 N розчином лугу з використанням магнітного змішувача для перемішування проби, що титрується. В ідентичних умовах проводять «контрольний іспит» по воді.

Значення статичної обмінної ємності вимірюють у мг-екв/г і розраховують за формулою:

$$CO = \frac{0,01(V_{\text{exp}} - V_k) \cdot 2 \cdot 100}{g(100 - W)},$$

де 0,01 — нормальність лугу; V_{exp} — кількість лугу, що пішла на титрування робочого розчину, мл; V_k — кількість лугу, що пішла на титрування контрольного розчину, мл; 2 — кратність титрування; g — наважка повітряно-сухого зразка, г; W — вологість зразка, %.

Система цифрового автоматизованого визначення СОЕ волокнистих матеріалів (рис. 1) будується на основі установки для потенціометричного титрування [3] та програмно-апаратних засобів, керованих ПЕОМ, які складаються з аналого-цифрового перетворювача (АЦП), ЕОМ з програмним забезпеченням для вимірювання та аналізу значень з застосуванням засобів автоматизації програмування на основі проблемно-орієнтованого програмного забезпечення та підсистеми математичної обробки результатів.

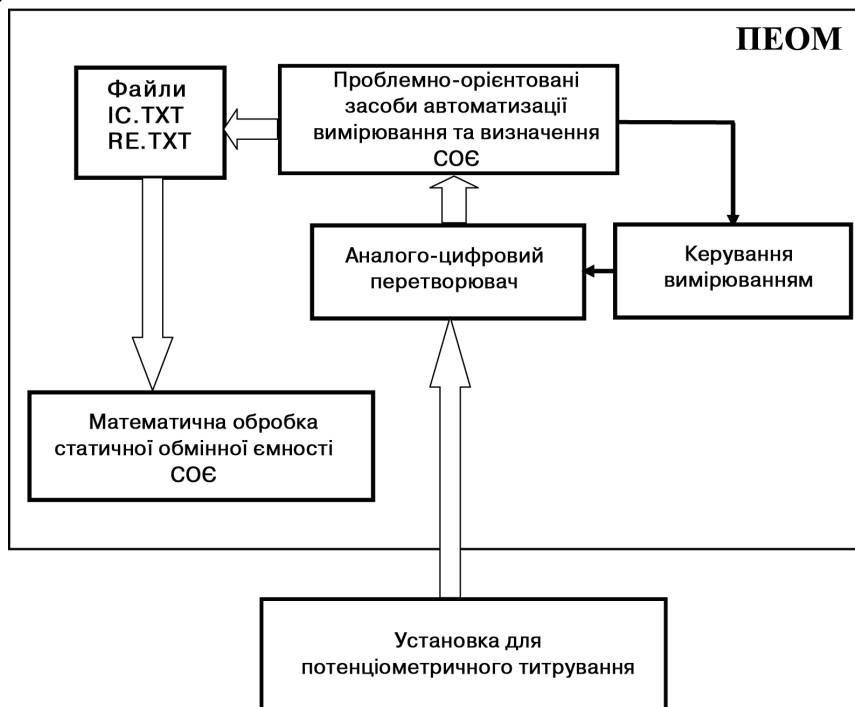
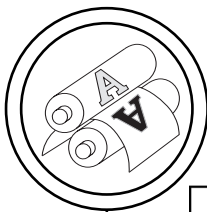


Рис. 1. Структурна схема автоматизації цифрового вимірювання та визначення статичної обмінної ємності волокнистих матеріалів

Ця концепція системи дозволяє створити якісно нову інформаційну технологію для прийняття оперативних рішень на основі сучасних ЕОМ, яка забезпечує об'єктивність, надійність, точність вимірювання потенціалу індикаторного електроду в процесі титрування і формує файл початкових умов іспиту (IC.TXT) та файл вимірів (RE.TXT) для автоматизації математичної обробки СОЄ.

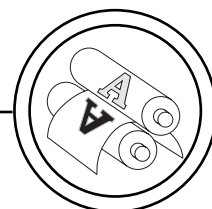
Процес виміру базується на використанні значень напруги, які вимірюються за допомогою АЦП під управлінням ЕОМ і записуються у цифровому вигляді у ЕОМ для подальшої обробки і аналізу та прикладних програм на проблемно-орієнтованій мові (ПОМ) у вигляді інтегрованої

оболонки EXP.PRO (рис. 2), яка об'єднує модуль формування початкових умов YE.DAT (рис. 3) і модуль керування вимірюваннями AUT.DAT (рис. 4) для керування процесом експерименту.

Вимірювання виконується за допомогою 12-ти розрядного двійкового аналого-цифрового перетворювача, з діапазоном вимірюваних вхідних значень напруги від 0 В до 2,0 В. У відповідності з цим обчислюється уніфіковане значення КР для визначення статичної обмінної ємності:

$$КР = PV \cdot U / 4096,$$

де U — вихідне значення аналого-цифрового перетворювача; 4096 — кількість одиниць АЦП; PV — діапазон вимірюваних вхідних значень напруги.



EXP.PRO – інтегрована оболонка ПОМ
YE.DAT – модуль формування початкових умов
AUT.DAT – модуль керування вимірюваннями

Рис. 2. Інтегрована оболонка ПОМ

YE.DAT

МОДУЛЬ ПОЧАТКОВІ УМОВИ

НАЧ “Статична обмінна ємність - СОЕ “;
 ВЫВ “Початок роботи”;
 ВЫВ “ ”;
 ПРИ K=1;
 ПРИ W=8.2; – вологість зразка
 ПРИ NY(K)=W;
 ПРИ K=2;
 ПРИ G=0.9846; – маса зразка
 ПРИ NY(K)=G;
 ПРИ K=3;
 ПРИ VP=5; – кількість титранту
 ПРИ NY(K)=VP;
 ВЫВ W,G,VP;
 ПАУ “Початкові умови обрані правильно ???”;
 КОН “Роботу програми завершено”;

Рис. 3. Модуль формування початкових умов

Підсистема математичної обробки результатів експерименту (рис. 5) призначена для автоматизації визначення СОЕ та реалізована у системі математичних розрахунків MathCAD 2000.

Для обчислення значення СОЕ (1) необхідно визначити точку еквівалентності при титруванні.

Вирішення задачі знаходження точки еквівалентності при титруванні здійснюється у декілька етапів:

— підготовка даних експерименту до обробки;

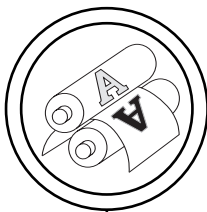
— апроксимація кривої титрування за експериментальними даними;

— обчислення значень похідної від функції титрування;

— визначення точки еквівалентності при титруванні.

Підготовка даних експерименту до обробки полягає у перетворенні текстових файлів початкових умов (IC.TXT) та даних експерименту (RE.TXT) у вектори даних за допомогою операторів READPRN системи MathCAD.

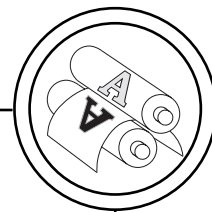
Для здійснення апроксимації кривої титрування використовується сплайн-апроксимація, яка виконується з використанням функцій системи MathCAD [4] у два етапи. На першому етапі обчислюються сплайн-коефіцієнти (функція cspline), а на другому — значення функції $\text{titr}(v)$ для кожної точки на заданому інтервалі (функція interp).

**AUT.DAT**

МОДУЛЬ ВИМІРЮВАННЯ ПАРАМЕТРІВ

НАЧ "Статична обмінна ємність - СОЕ";
ПРИ $N=50$; – кількість вимірів
ПРИ $K=N/2$;
ПРИ $PV=2,0$; діапазон вимірювання напруги
ПРИ $N=1$;
ПРИ $GRAD=2.5$; – мінімум зміни градієнта потенціалу
ВЫВ "Починаємо вимірювання";
ВКЛ АЦП12 N1;
ПРИ $I=1$; – кількість циклів (15) для виміру одного значення
2 ПРИ $J=0$;
ВЫВ I;
ИЗМ U; – вимірювання на АЦП12 N1
ПРИ $KP = PV*U/4096$;
ПРИ $PA(I)=KP$;
ЕСЛ ($I \leq 5$) ПЕР 3;
ПРИ $L=I-1$;
ПРИ $R1=PA(L)$;
ПРИ $R2=PA(I)$;
ПРИ $RAZ=R2-R1$;
ЕСЛ ($RAZ \geq 0$) ПЕР 5;
ПРИ $RAZ=-RAZ$;
5 ЕСЛ ($RAZ > 0.1$) ПЕР 3;
ВЫВ RAZ;
ПРИ $PAR(N)=PA(I)$;
ВЫВ N;
ВЫВ $PAR(N)$;
ПЕР 4;
3 ПРИ $I=I+1$;
ЕСЛ ($I > 15$) ПЕР 6;
ПЕР 2;
6 ПАУ "Порушено експеримент !!!";
ПЕР 11;
4 ПАУ "Продовжити титрування";
ПРИ $N=N+1$;
ЕСЛ ($N \leq K$) ПЕР 9;
ПРИ $M=N-1$;
ПРИ $R3=PAR(M)$;
ПРИ $R4=PAR(N)$;
ПРИ $GR=R4-R3$;
ЕСЛ ($GR > GRAD$) ПЕР 9;
ПЕР 10;
9 ЕСЛ ($N > N$) ПЕР 10;
ПРИ $I=1$;
ПЕР 2;
10 ВЫВ "Виміри виконано";
ЗАП $PAR(N) > RE.TXT$;
ЗАП $NY(K) > IC.TXT$
11 КОН "Роботу програми завершено";

Рис. 4. Модуль керування вимірюваннями



Підготовка даних експерименту до обробки

```
IC:=READPRN("D:\IZM\ic.txt")
RE:=READPRN("D:\IZM\re.txt")
RE:=csort(RE,0)
```

```
V := RE(0)
```

```
E := RE(1)
```

Апроксимація кривої титрування

```
S:=cspline(V,E)
titr(v):=interp(S,V,E,v)
```

Обчислення значень похідної від функції титрування

```
dtitr(v):= $\frac{d}{dv}$  titr(v)      n:=0..rows(V)-2
```

Визначення точки еквівалентності при титруванні

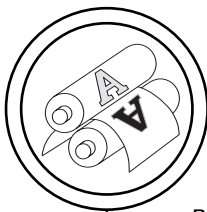
```
TET(dv):=
  for i e 0..max(V)
    Dtitra ← dtitr(i)
    Dmaxa ← max(Dtitra)
    i ← 0
    while Dtitra < Dmaxa
      i = i + 1
      p ← i
      k ← p - 1
      m ← p + 1
      Vv0 ← k
      for i e 0.. $\frac{(m-k)}{dv}$ 
        Vvi+1 ← Vvi + dv
        Dtitrpi ← dtitr(Vvi)
      Dmaxp ← max(Dtitrp)
      i ← 0
      while Dtitrpi < Dmaxp
        i ← i + 1
      Vekv ← Vvi
      Vekv
```

```
Vexp:= TET(0.01)
```

Розрахунок статичної обмінної ємності

$$COС:= \frac{0.01 \cdot (V_{exp} - V_k) \cdot 2 \cdot 100}{g \cdot (100 - W)}, \quad (2.4)$$

Рис. 5. Підсистема математичної обробки результатів експерименту



Обчислення значень похідної від функції титрування $\text{titr}(v)$ необхідні для визначення у подальшому точки еквівалентності, поблизу від якої незначному змінюванню концентрації іонів відповідає значне змінювання потенціалу електроду, тобто значення похідної у цій точці досягає максимального значення.

Визначення точки еквівалентності при титруванні здійснюється шляхом пошуку серед значень похідної її максимального значення та фіксації відповідного йому значення об'єму титранту. Функція ТЕТ(dv) вирішує цю задачу у два етапи.

На першому етапі визначається приблизне значення максимуму похідної та відповідного йому значення об'єму титранту, а на другому — уточнене значення завдяки розрахунку похідної на інтервалі, де об'єм титранту (v) змінюється з заданим кроком (dv).

Розрахунок статичної обмінної ємності (СОЄ) виконується за формулою (1). Об-

числення СОЄ і є підсумком роботи підсистеми математичної обробки результатів експерименту.

Висновки

1. Цифрове вимірювання та визначення статичної обмінної ємності із застосуванням програмно-апаратних засобів з проблемною орієнтацією дозволяє автоматизувати метод потенціометричного титрування для аналізу показника обмінної ємності іонообмінних модифікованих волокон целюлози, що дає можливість з великою достовірністю прогнозувати необхідні друкарські властивості паперу.

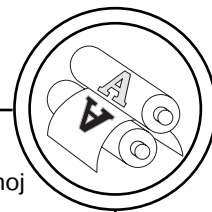
2. Застосування програмно-апаратних засобів з проблемною орієнтацією забезпечує об'єктивність, надійність, точність вимірювання технологічних параметрів, дозволяє формувати інтегровану базу даних технологічних параметрів та створити якісно нову інформаційну технологію для прийняття оперативних рішень на основі сучасних ЕОМ.

Список використаної літератури

1. Морфлюк В. Ф. Проблемно-орієнтовані засоби керування технологічним процесом друку. — Збірник наукових праць УАД «Комп'ютерні технології друкарства». — Львів, 2002. — № 8. — С. 47–49.
2. ГОСТ 20255.1-89. Иониты. Метод определения статической обменной емкости.
3. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О. М. Петрухина. — М. : Химия, 1987. — 248 с.
4. Дьяконов В. П. MathCAD 7.0 в математике, физике и в Internet / В. П. Дьяконов, И. В. Абраменкова. — Москва : Нолидж, 1998. — 352 с.

References

1. Morfliuk V. F. Problemno-oriientovani zasoby keruvannia tekhnolohichnym protsesom druku. — Zbirnyk naukovykh prats UAD «Komp'iuterni tekhnolohii drukarstva». — Lviv, 2002. — № 8. — S. 47–49.



2. GOST 20255.1-89. Ionity. Metod opredelenija staticheskoj obmennoj emkosti.

3. Praktikum po fiziko-himicheskim metodam analiza / Pod red. O. M. Petruhina. — M. : Himija, 1987. — 248 s.

4. D'jakonov V. P. MathCAD 7.0 v matematike, fizike i v Internet / V. P. D'jakonov, I. V. Abramenkova. — Moskva : Nolidzh, 1998. — 352 s.

Разработана структура системы для автоматизации измерения и определения статической обменной емкости с применением программно-аппаратных средств с проблемной ориентацией.

Ключевые слова: цифровое определение, статическая обменная емкость, титрование, точка эквивалентности, аналого-цифровое преобразование, программно-аппаратные средства с проблемной ориентацией.

The structure of the system is developed for automation of measuring and determination of the static exchange capacity with the use of software and hardware with a problem orientation.

Keywords: digital definition, static ion-exchange capacity, titration, equivalence point, analog-to-digital conversion, software and hardware with problem orientation.

Рецензент — Р. А. Хохлова, к.т.н.,
доцент, НТУУ «КПІ»

Надійшла до редакції 29.03.14