

# ВИМІРЮВАННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ РЕЧОВИН

УДК 658.562:681.121+004.032.26+665.6/7

## УДОСКОНАЛЕННЯ СПЕКТРАЛЬНОГО МЕТОДУ ДЛЯ ЕКСПРЕС-КОНТРОЛЮ ЯКІСНИХ ПОКАЗНИКІВ НАФТОПРО- ДУКТІВ

© Карпаш О.М., Крижанівський Є.І., Карпаш М.О., Райтер П.М., 2005  
Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

©Петришин І.С., 2005

ДП „Івано-Франківськстандартметрологія”

*Розглянуто можливість вдосконалення спектрального методу для експрес-контролю якісних показників нафтопродуктів шляхом використання алгоритмів штучних нейронних мереж для покращення розрахункової частини приладу, основною перевагою яких є здатність вирішувати складні задачі апроксимації функції та розпізнавання образів.*

Згідно з чинними державними стандартами та технічними умовами на виробництво моторних палив, повна номенклатура характеристик, за якими контролюють якість бензинів, налічує 17 показників [1], якість дизельного палива контролюють за 19 показниками [2].

Аналіз якості палив у акредитованих спеціалізованих лабораторіях за усіма показниками є досить довготривалим процесом і займає декілька днів. Тому введення в дію експрес-методів контролю якості моторних палив в умовах АЗС за окремими, найбільш важливими експлуатаційними та екологічними показниками є актуальним завданням.

Проте практика роботи із пересувними лабораторіями контролю [3, 4] вказує на те, що проектування, виготовлення та експлуатація мобільних лабораторій для експрес-контролю із застосуванням широкого спектру технічних засобів може викликати значні труднощі щодо транспортабельності приладів лабораторного призначення, забезпечення пожежної безпеки та ін. Це також доповнюється тим, що на даний час не існує багатофункціональних приладів, які були б призначені для контролю кількох якісних показників пального, крім октано-цетанометрів.

Експрес-контроль із використанням множини технічних засобів передбачає для оператора велику кількість підготовчих та вимірювальних операцій, що може викликати збільшення тривалості контролю однієї проби до кількох годин, підвищити ймовірність помилки оператора та внесе суб'єктивний

фактор впливу на результати такого контролю, що особливо небажано, зважаючи на мету запровадження експрес-контролю.

Аналіз іноземних літературних джерел [5, 6] показав, що існує певна кількість методів комплексного контролю якісних показників палив. Найбільш поширеним і таким, що може бути технічно реалізований, є метод Фур'є інфрачервоної спектроскопії. Загальний принцип роботи спектроскопів високої точності (аналізаторів) полягає в наступному. Прилад просвічує пробу нафтопродукту на різних довжинах хвиль випромінювання і реєструє „спектральний портрет проби”. Оскільки бензин містить кілька десятків видів вуглеводнів, кожен із яких має свої характеристики поглинання, то результуючий спектр проби визначається сумарним поглинанням всіх хімічних компонентів, які входять до його складу. Із допомогою спеціальних математичних методів (в даному випадку – регресійного аналізу) прилад здатний вичленити із сумарного спектру те оптичне поглинання, яке пов'язане із вимірюваним компонентом у бензині, наприклад, бензолом. Для цього прилад попередньо калібрується („навчається”) по набору бензинів із відомими характеристиками (наприклад, концентрацією бензолу). При цьому немає необхідності в явному виді вимірювати спектр поглинання вимірюваного компоненту та вводити його в пам'ять приладу. Комп'ютер, який здійснює управління приладом, автоматично визначає ті особливості „портретів бензину”, які

пов'язані саме із шуканим параметром. Завдяки такій автоматизації підвищується точність вимірювання і, крім того, прилад легко може бути налаштований на вимірювання нових характеристик палива (октанове число, фракційний склад, і т.д.).

Спектральні аналізатори дозволяють вимірювати всі фізико-хімічні параметри нафтопродуктів, які визначаються їх вуглеводневим складом [7]. У процесі виготовлення прилади калібруються для визначення концентрації бензолу та октанового числа. Користувач приладу може замовити або створити самостійно додаткові калібрування для вимірювання інших характеристик, наприклад, концентрації органічних присадок, сумарного вмісту ароматичних вуглеводнів, температури спалаху дизельного пального і т.д. Виключення складають такі характеристики нафтопродуктів, які залежать від тих особливостей хімічного складу, які не відображаються в спектрах поглинання ближнього інфрачервоного діапазону. Наприклад, до таких параметрів відносяться концентрація металів в пальному.

Перевагою спектральних аналізаторів є дешева вимірювання – в сотні разів дешевше, ніж за допомогою одноциліндрової установки [7]. Хоч тут і криється недолік методу – аналіз можливий тільки для типів пального, для яких прилад „навчений”. Наприклад, застосування в паливі нового виду органічної присадки, ще не включеної в базу даних, може призвести до невірної аналізу такої проби. Іншим обмеженням для спектральних приладів є неможливість аналізувати етиловані бензини, так як наявність металу (свинцю) в пробі не змінює її „портрет”. Для такої проби прилад покаже октанове число до додавання етилової рідини.

В засобах вимірювальної техніки закладена можливість швидкого „навчання” для аналізу нових сортів бензину і нових видів органічних присадок по мірі їх появи. При цьому в аналізаторах бензини зі всіма видами присадок (введених у базу даних) коректно аналізуються автоматично. Оператору не обов'язково знати вид використовуваної присадки, її розпізнавання і коректне вимірювання буде виконано комп'ютером. Завдяки такому алгоритму роботи, пов'язаному із урахуванням хімічного складу нафтопродуктів, спектральний прилад має високу точність і достовірність вимірювань, порівнювану із хроматографічними системами, і характеризується при цьому швидкістю та простотою аналізу.

Завдяки достовірності вимірювань даний клас приладів і став основним, фактично єдиним, видом апаратури, прийнятним для експрес-аналізу бензинів [7].

Перейдемо до аналізу недоліків існуючих типів спектральних аналізаторів нафтопродуктів. У ряді найбільш простих типів приладів не використову-

ються персональні комп'ютери. В пам'яті вбудованих мікропроцесорів зберігаються не повні бази даних із „портретів” бензинів, а результат розрахунку на їх основі – так звані регресійні коефіцієнти. Для „навчання” такого приладу на новий тип пального або нову присадку необхідно накопичити 30-50 зразків такого пального із попередньо вимірними параметрами і ввести їх у прилад. Трудомісткість такого процесу додає певної обмеженості приладам даного типу. Інший же тип приладів передбачає використання персонального комп'ютера, в пам'яті якого містяться бази даних сотень і тисяч „спектральних портретів” бензинів. Тому для „навчання” аналізатора на новий тип бензину достатньо лише дописати в існуючу базу даних 4-6 нових „портретів”, і після певних розрахункових операцій прилад готовий до роботи із новим типом пального. Це є суттєвим аргументом на користь застосування комп'ютера. Переваги використання комп'ютера можна буде розкрити більш повно після аналізу факторів, що впливають на точність вимірювання характеристик нафтопродуктів спектрометричним методом.

Точність вимірювання характеристик нафтопродуктів складається із кількох складових:

прилад повинен забезпечувати стабільність оптичних вимірювань „спектральних портретів” бензинів. Існуючі аналізатори забезпечують точність вимірювань коефіцієнтів поглинання бензину на рівні тисячних відсотка;

кювета для проби бензину повинна мати оптичні вікна із надчистого матеріалу, при установці кювети в прилад недопустимі перехили, неоднозначність положення. В існуючих аналізаторах використовуються цільнометалічні кювети із вікнами і надчистого кварцу, а точність виготовлення кювет гарантує надійну фіксацію при установці кювети в прилад;

найбільш важливо, що спектральний „портрет” бензину повинен контролюватися на максимально можливій кількості довжин хвиль випромінювання. Мінімальна відома кількість довжин хвиль складає 10. Із ростом кількості довжин хвиль відповідно зростає і складність обробки вимірювальної інформації і, відповідно, вартість приладу. У відомих комерційних приладах максимальна кількість довжин хвиль, на яких здійснюється контроль, складає 15.

Аналіз джерел похибок спектральних аналізаторів показує, що основним джерелом похибок є алгоритм обробки вимірювальної інформації – регресійний аналіз. Отриманий спектральний „портрет” того чи іншого сорту бензину є набором значень поглинання випромінювання на різних довжинах хвиль. Априорно вважається, що певні значення поглинання корелюють із конкретними вимірюваними показниками пального. Вважається, що ці по-

казники зв'язані із значеннями поглинання інфрачервоного випромінювання на різних довжинах хвиль через поліноміальні залежності, для пошуку коефіцієнтів яких і використовується регресійний аналіз.

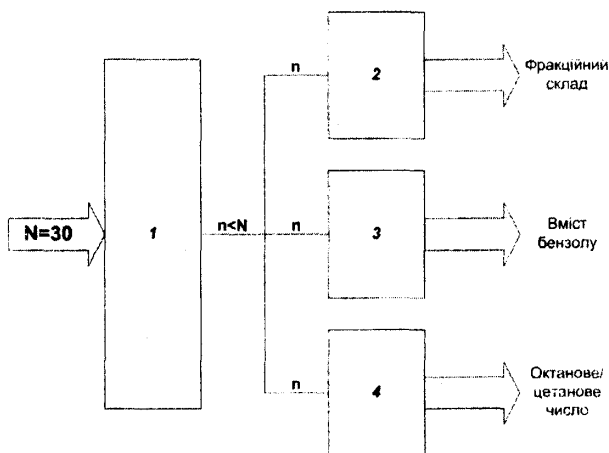
З математичної точки зору ми маємо справу із задачею багатопараметричної нелінійної апроксимації функції кількох змінних. При розв'язку цієї задачі методом регресійного аналізу не враховуються можливі складні та нелінійні взаємозв'язки між вихідними параметрами – якісними показниками палива. Використання ж комп'ютера чи вбудованого в прилад мікропроцесорного блоку не вирішує основної задачі – при надходженні нового зразка бензину необхідно кілька однакових проб і розрахунок додаткових коефіцієнтів, оскільки алгоритм передбачає тільки точну (із заданою похибкою) відповідність вимірюваного спектрального „портрету” тому, що міститься в його базі даних. Нові поєднання різних показників бензину неможливо проаналізувати без попередніх лабораторних багатократних вимірювань і розрахунків нових коефіцієнтів регресії. У підсумку можемо сказати, що регресійний метод аналізу спектральних характеристик палив для оцінки їх якісних показників містить суттєві недоліки.

Для усунення цих недоліків та покращення функціонування розрахункової частини приладу пропонується використати алгоритми штучних нейронних мереж [8]. Штучні нейронні мережі (ШНМ) – це моделі живих біологічних нейронних мереж, які складаються із елементарних обчислювальних вузлів (нейронів) та вагових коефіцієнтів (аналог синапсів) [9]. Основною перевагою є їхня здатність вирішувати складні задачі апроксимації функції та розпізнавання образів.

ШНМ у пропонуваному способі реалізована як паралельний алгоритм обробки інформації про інтенсивність спектральних складових екстинкції інфрачервоного випромінювання на пробі бензину чи дизпалива, який забезпечує на виході інформацію про вміст бензолу, фракційний склад, октанове (цетанове) число. ШНМ реалізується програмно, складаючись з набору багатовагових зважених однотипних уніфікованих модулів сумування та оцінки значимості вихідного сигналу. Вказані модулі групуються пошарово, так що на вхід всіх нейронів першого шару мережі подаються зважені інтенсивності всіх контрольованих спектральних складових екстинкції проби палива (30 складових).

На рис.1 приведено будову нейромережевого блоку обробки та ідентифікації спектрів. Блок ШНМ компресії вхідного набору даних призначений для трансформації значень інтенсивності 30 вхідних спектральних смуг інформаційного спектру в набір з меншою кількістю складових (до 10), зміна величин яких для різних типів палив найбільше корелює з

якісними показниками палив. В процесі тренування в блоці ШНМ коефіцієнти автоматизовано підбираються таким чином, щоб мінімізувати кількість складових спектру, які поступають на вхід наступних блоків, при цьому забезпечується адекватність їх змісту інформації, що міститься в первинному спектрі екстинкції палива.



1 - блок ШНМ компресії вхідного набору даних; 2 - блок ШНМ визначення фракційного складу палива; 3 - блок ШНМ визначення вмісту бензолу в паливі; 4 - блок ШНМ визначення октанового/цетанового числа палива

Рис. 1. Будова нейромережевого блоку обробки та ідентифікації спектрів

Блоки ШНМ визначення фракційного складу палива, вмісту бензолу в паливі, октанового (цетанового) числа палива призначені для визначення вказаних якісних показників на основі встановленого при калібруванні взаємозв'язку між складовими скомпресованого спектру екстинкції палива та вихідними контрольованими параметрами. В процесі тренування на спектрах палив з відомими якісними показниками в блоці ШНМ коефіцієнти автоматизовано підбираються таким чином, щоб мінімізувати відхилення якісних показників, отриманих на виході кожної з нейромереж, від відомих якісних показників кожного з видів палива, що підвищує точність вимірювань при проведенні експрес-контролю.

Безумовною перевагою використання ШНМ при ідентифікації якісних показників палив є можливість додаткового уточнення коефіцієнтів нейромережі в процесі продовження тренування ШНМ на додаткових зірцях марок палив. Структура ШНМ по своїй суті адаптована до таких тренувань і не вимагає виконання тренувань спочатку на всьому наборі даних, як це є у випадку використання регресійних лінійних чи нелінійних рівнянь.

Для апаратної реалізації способу використовується спектрофотометр високої точності. Проба на-

фтопродукту просвічується на визначених різних довжинах хвиль ближнього інфрачервоного діапазону випромінювання та реєструється її спектральний склад. Зокрема, бензин складається з кількох десятків видів вуглеводнів, кожен з яких має свій характерний спектр екстинкції. Результуючий спектр проби визначається сумарним поглинанням усіх хімічних компонентів, що входять до його складу. Спектроаналізатор у комплексі з комп'ютером або обчислювачем за допомогою ШНМ виділяє з сумарного спектру те оптичне поглинання, яке пов'язане з компонентом, що вимірюється в бензині (наприклад, бензолом чи компонентами фракційного складу). Для цього прилад попередньо піддається калібруванню, що полягає в тренуванні мережі по набору бензинів з раніше відомими характеристиками (наприклад, концентрацією бензолу чи фракційним складом). Результатом такої процедури є покроковий автоматизований підбір оптимальних вагових коефіцієнтів нейромережевої функції перетворення. Вказані коефіцієнти вважаються оптимальними, коли вони забезпечують після подачі на вхід мережі тестових спектрів поглинання взірцевих бензинів мінімальне задане відхилення між відомими параметрами бензинів і генерованими в процесі нейромережевої обробки тестового спектру. При цьому немає необхідності у явному вигляді вимірювати спектр поглинання компонента, що визначається, та вводити його в пам'ять. Комп'ютер або обчислювач, що керує засобом вимірювальної техніки, автоматично визначає ті особливості спектрального складу палив, які пов'язані власне з шуканим параметром. Завдяки такій автоматизації підвищується точність вимірювання і забезпечується швидке налагодження для вимірювання характеристик нових марок палив. Октанове число бензину визначається аналогічно контролю окремих хімічних компонент. На октанове число впливають різні компоненти палива, зокрема процеси детонації залежать від ступеня ненасиченості, ароматичності та розгалуженості вуглеводнів. Ці ж хімічні особливості бензину визначають і його спектральний склад. У процесі калібрування відбувається тренування на взірцевих пробах бензину з відомими октановими числами. В результаті комп'ютер відповідно до програми, яка реалізує штучну нейронну мережу, автоматично співставляє ті особливості спектрального складу, які через хімічний склад корелюють з детонаційними властивостями палив.

Фактично, визначають октанове число бензину по його хімічному складу, не вимірюючи в явному вигляді концентрації всіх основних компонент палива. Причому в такому розрахунку враховується також і взаємний вплив на детонацію різних типів вуглеводнів для конкретних сортів палива. Завдяки такому алгоритму роботи, пов'язаному з урахуванням хімічного складу нафтопродуктів, прилад має порівняно малі габарити, високу чутливість та достовірність вимірювань, що є співрозмірними з параметрами хроматографічних систем, але при цьому має вищу швидкість та більшу зручність обробки інформації. Це дає змогу використовувати апаратну реалізацію способу для проведення мобільного експрес-контролю палив.

1. ДСТУ 4063-2001. Бензини автомобільні. Технічні умови. – Замість ГОСТ 2084-77; Введ. 29.11.01. – К.: Держстандарт України, 2002. – 10 с.
2. ДСТУ 3868-99. Паливо дизельне. Технічні умови. – Замість ГОСТ 305-82; Введ. 08.04.99. – К.: Держстандарт України, 1999. – 9 с.
3. Карпаш О.М., Криничний П.Я., Молчанов М.О., Вісков О.В. Мобільні засоби комплексного контролю якості труб // Матер. б Міжнародної конференції „Нафта і газ 2000”, м. Івано-Франківськ, с. 206-208.
4. Карпаш О.М., Криничний П.Я., Молчанов М.О. Пересувна установка для комплексного неруйнівного контролю нафтогазового інструменту та обладнання // Фізичні методи та засоби контролю середовища матеріалів. – 2000 – вип. 5 – Київ-Львів – с. 28-31.
5. Andrade JM, Sarabia L. Chemom Intell Lab Syst 1999;25:325.
6. M.Blanco, J.Pages. Classification and quantification of finishing oils by near infrared spectroscopy // Analytica Chimica Acta 463 (2002) 295-303.
7. Веб-сторінка Лабораторії інжекційних лазерів та інфрачервоної спектроскопії Державного університету Нижнього Новгороду <http://rf.unn.ru>.
8. Neural Network Toolbox. For use with Matlab. User's guide. Howard Demuth, Mark Beale. – Electronic version available at <http://www.mathworks.com>.
9. Заявка № 20041008753 від 26.10.04 р. на патент України на винахід „Спосіб визначення якісних параметрів бензинів та дизельних палив при проведенні їх мобільного експрес-контролю”. Автори: Школьник Л.С., Петришин І.С., Крижанівський Є.І., Карпаш О.М.