

А. Г. Дивин, С. В. Пономарев

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ИСПЫТАНИЙ И КОНТРОЛЯ

Часть 4

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ
СОСТАВА И СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ



Тамбов

• Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ» •
2014

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тамбовский государственный технический университет»

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ИСПЫТАНИЙ И КОНТРОЛЯ

В пяти частях

Часть 4

А. Г. Дивин, С. В. Пономарев

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ

*Допущено Учебно-методическим объединением по образованию
в области прикладной математики и управления качеством
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению 221400 «Управление качеством»*



Тамбов

• Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ» •
2014

УДК 53.082(075.8)
ББК 322я73
Д44

Рецензенты:

Кандидат технических наук, заместитель генерального директора
по реализации услуг, вопросам метрологии и перспективного развития
ОАО «Тамбовская сетевая компания»
С. В. Григорьева

Доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Биомедицинская техника» ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
С. В. Фролов

Дивин, А. Г.
Д44 Методы и средства измерений, испытаний и контроля : в 5 ч. /
А. Г. Дивин, С. В. Пономарев (ч. 1, 2011) ; А. Г. Дивин, С. В. По-
номарев, Г. В. Мозгова (ч. 2, 2012) ; А. Г. Дивин, С. В. Пономарев
(ч. 3, 2013). – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

ISBN 978-5-8265-1225-8

Ч. 4 : Методы и средства измерения состава и свойств веществ :
учебное пособие для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению 221400 «Управление качеством» /
А. Г. Дивин, С. В. Пономарев. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО
«ТГТУ», 2014. – 104 с. – 100 экз.

ISBN 978-5-8265-1272-2

Рассмотрены методы и средства аналитического контроля веществ,
материалов и изделий, используемых на предприятиях пищевых и хими-
ческих производств. Особое внимание уделено методам физического и
физико-химического анализа, а также приборам экологического монито-
ринга.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, обучаю-
щихся по направлению 221400 «Управление качеством».

УДК 53.082(075.8)

ББК 322я73

ISBN 978-5-8265-1272-2 (ч. 4)
ISBN 978-5-8265-1225-8

© Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тамбовский государственный технический
университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ»), 2014

1. ВВЕДЕНИЕ

В общем случае под анализом состава вещества понимают определение его элементарного, функционального или молекулярного состава; в ряде случаев необходимо определять фазовый состав среды. Задачи анализа веществ бывают связаны с определением содержания как одного какого-либо компонента анализируемой смеси, так и двух и более её компонентов. Приборы для определения состава называются **анализаторами** или аналитическими приборами. Анализаторы, предназначенные для определения содержания только одного компонента в смеси, называют **концентратомерами**. Свойства веществ характеризуются численными значениями физических или физико-химических величин (например, плотности, вязкости, электрической проводимости и т.п.), поддающихся измерению.

Практическое выполнение аналитических измерений основано на использовании взаимосвязи между составом анализируемого вещества (концентрациями его компонентов) и величинами, характеризующими его физические и физико-химические параметры.

Анализаторы используют прежде всего для контроля показателей качества продукции, для контроля за ходом производственных процессов в диапазонах как макро-, так и микроконцентраций. Эти приборы применяют также для определения предельно допустимых концентраций вредных и взрывчатых веществ для обеспечения безопасности при их обнаружении и выделении.

Важнейшей целью применения анализаторов является улучшение производственных процессов. Возрастающие требования к качеству исходных материалов и готовой продукции, рациональному использованию сырья, возможно более полному использованию производственных агрегатов, совершенствование и разработка новых производственных процессов и связанные с этим задачи контроля и управления и, наконец, охрана окружающей среды способствуют дальнейшему совершенствованию конструкций и развитию аналитических приборов.

Непрерывным условием любого технического измерения концентраций или определения состава является представительность пробы. Для этого необходим правильный её отбор и соответствующая подготовка. Точность аналитической информации определяется точностью всех элементов измерительного устройства и в первую очередь точностью отбора и подготовки пробы (табл. 1.1).

Избирательность анализа – одна из важнейших характеристик автоматического анализатора.

Практически выбор аналитических методик, обеспечивающих избирательное определение компонента непосредственным измерением физических или физико-химических параметров пробы, весьма ограничен. Избирательность большей части используемых аналитических методик определяется тем, что анализируемую пробу подвергают предварительно активному воздействию, в ходе которого она качественно изменяется.

1.1. Критерии выбора способа отбора проб

| Состояние пробы | Рекомендуемый способ отбора проб | Дополнительная информация |
|----------------------------------|---|--|
| Газ низкого давления | Периодически с помощью поршневого насоса с принудительным управлением клапанами | Важно длительное поддержание герметичности, исключение диспропорций (непредставительности) |
| Газ высокого давления | Непрерывно с помощью трубки; при необходимости добиваться гомогенности с помощью вспомогательного газа | Иногда неизбежно изменение состава смеси газов, так как растворимость сжатых газов может быть неожиданно высокой и специфичной |
| То же, с высокой температурой | Непрерывный отбор с помощью трубки | Возможное несоблюдение представительности пробы следует преодолеть с помощью вспомогательного газа |
| Газ, содержащий жидкость | Необходима система разделения фаз: охлаждение, разделение, фильтрация, осушка; разделение в температурных градиентах и/или в электрических полях | Если интересует состав жидкости, то следует отбирать пробу с обогащением |
| Газ, содержащий твердое вещество | Если анализируют твердое вещество, то необходим изокINETический отбор пробы; если газовая фаза – охлаждение, фильтрация, осушка | Определяющим является место отбора пробы; метод разделения зависит от распределения размеров частиц |
| Жидкость или многофазная проба | Периодический (предпочтительно автоматический) отбор пробы. Разделение фаз выдержкой во времени и отстаиванием пробы. Фильтрация и ударная обратная продувка фильтра. Или: сифонообразная заборная система с широкими трубами без сужения | Необходим постоянный самоконтроль системы при помощи обтекающего контроля. Желателен контроль правильности отобранной пробы |

| Состояние пробы | Рекомендуемый способ отбора проб | Дополнительная информация |
|---|--|--|
| Пробы для определения микроконцентраций | Предпочтителен периодический отбор пробы с обогащением, так как лишь таким образом можно повысить концентрации измеряемых веществ выше порога чувствительности прибора | Решающее значение имеет вид измеряемого вещества (веществ). Необходимы большие затраты на стабилизацию расхода и всех величин, влияющих на концентрацию, таких как температура, давление и др. |
| Пробы твердых веществ | Автоматизация отбора проб возможна только в исключительных случаях; предпочтителен ручной отбор | Почти всегда проба неоднородна |

Результатом воздействия на пробу может быть, например, изменение её агрегатного или фазового состояния, ионизация, пространственное или пространственно-временное разделение пробы, обогащение, изменение её состава.

После преобразования пробы измеряют её физические или физико-химические параметры. При этом измерение различных параметров пробы можно сочетать с одними и теми же видами её предварительного преобразования. Например, при хроматографическом методе анализа разделяют анализируемую смесь на компоненты в хроматографической колонке. Затем определяют концентрации компонентов в газе-носителе по измерению либо плотности, либо теплопроводности, либо эффективности ионизации и т.д. Для установления взаимосвязи между аналитическими методами (анализаторами) и определения их места в аналитическом приборостроении используют различные варианты их классификаций. В зависимости от целей классификации аналитические приборы можно классифицировать, например, по следующим признакам: принципу действия (методу анализа); свойствам анализируемой среды; числу определяемых компонентов; исполнению; способу унификации выходного сигнала; способу выдачи результатов измерения.

Возможны и другие признаки классификации. С учётом предварительного преобразования пробы представляется целесообразным классифицировать анализаторы по принципу действия в рамках двумерного множества. При таком подходе аналитические методы и приборы можно характеризовать способом преобразования пробы и измеряемым физическим параметром, т.е. классификационная таблица должна иметь как бы

две координатные оси: по одной располагают способы преобразования анализируемой пробы, а по другой – виды измеряемого физического параметра преобразованной пробы.

В простейшем случае анализ может быть выполнен без преобразования пробы, когда о составе анализируемой смеси можно судить непосредственно по измеряемому параметру.

Измеряемые параметры пробы можно подразделить на механические (скорость и поглощение звука, плотность), тепловые и кинетические (удельная теплота, теплопроводность, вязкость), электрические и магнитные (проводимость, потенциал, диэлектрическая проницаемость, магнитная восприимчивость), оптические (коэффициенты поглощения, отражения, преломления и рассеяния, интенсивность излучения, магнитооптическая вращаемость).

Измерение механических параметров (скорости и поглощения звука) составляет основу акустических методов анализа. На измерении тепловых и кинетических параметров – удельной теплоты, теплопроводности и вязкости – основаны методы соответственно калориметрия, термокондуктометрия и вискозиметрия. Значительная группа методов анализа базируется на измерении электрических и магнитных параметров: на измерении проводимости – кондуктометрия, потенциала – потенциометрия (рН-метрия), полярография, диэлектрической проницаемости – диэлькометрия, магнитной восприимчивости – магнитомеханические методы анализа.

Широко распространены в аналитической практике методы анализа, основанные на непосредственном измерении оптических параметров анализируемой пробы: на измерении коэффициента поглощения – абсорбционно-оптический, коэффициента преломления – рефрактометрия, коэффициента оптической активности – поляриметрия, коэффициента рассеяния – нефелометрия, турбидиметрия.

Дополнительное целенаправленное преобразование пробы при анализе позволяет обеспечить повышенную избирательность аналитического измерения. Для преобразования пробы можно использовать как физические, так и химические методы. Если воздействие на пробу приводит к существенному изменению её физических свойств при неизменном составе пробы, то такое преобразование будем называть физическим. Если же воздействие на пробу приводит к существенному изменению её состава, то такое преобразование будем называть химическим.

К физическим методам преобразования, используемым в аналитическом приборостроении, относятся: ионизация (возбуждение), изменение агрегатного состояния, пространственное и (или) временное разделение, обогащение (сорбция, экстракция). Химическое преобразование пробы осуществляют на основе химических реакций. Например, предварительной ионизацией пробы можно связать состав с процессами, протекающими в ионизированном газе. Сочетание ионизации с последующим измерением проводимости ионизированного газа составляет основу ионизацион-

ных методов анализа, а сочетание ионизации с измерением оптических параметров – основу атомно-абсорбционной спектрофотометрии. На предварительном пространственном и временном разделении пробы на компоненты с последующим измерением теплопроводности, электрической проводимости или оптических параметров основаны методы хроматографии и масс-спектрометрии.

Химическая реакция с последующим измерением цветового эффекта (оптических параметров) составляют основу фотоколориметрических методов, предварительная химическая реакция с последующим измерением теплового эффекта (удельной теплоты) – основу термохимии, а, например, предварительная химическая реакция в сочетании с измерением электрических параметров преобразованной пробы – основу электрохимических методов анализа.

При автоматическом контроле концентрации (состава) и свойств *жидкостей* наибольшее распространение получили следующие методы анализа (классификация по ГОСТ 16851–71): *без предварительного преобразования пробы* – кондуктометрический, потенциометрический, полярографический, диэлькометрический, оптические (рефрактометрический, абсорбционный, люминесцентный, поляризационный, турбидиметрический, нефелометрический), по величине температурной депрессии, по давлению насыщенных паров, радиоизотопный, механический (плотность), кинетический (вязкость); *с предварительным преобразованием пробы* – титрометрический.

Для автоматического анализа *газов*; *без предварительного преобразования пробы* (классификация по ГОСТ 13320–81) – абсорбционно-оптические (инфракрасного и ультрафиолетового поглощения), термокондуктометрический, термомагнитный, пневматический; *с предварительным преобразованием пробы* – электрохимический (кондуктометрический, кулонометрический, полярографический, потенциометрический), термохимический, фотоколориметрический, пламенно-ионизационный, аэрозольно-ионизационный, хроматографический, масс-спектрометрический. В дальнейшем изложении принята приведённая классификация.

Из приведённой классификации выделены измерители влажности, объединённые в специальный раздел по назначению.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА [1, 2]

2.1. ВИСКОЗИМЕТРЫ [1]

Вискозиметры – это приборы для измерения вязкости. Вязкость является важным параметром в различных технологических процессах, связанных с транспортированием жидкостей, теплообменом, фильтрацией и другими операциями. Как основной показатель качества вязкость используется для характеристики качества горюче-смазочных материалов, лаков,

красок, смол и т.д. При проведении научно-исследовательских работ весьма часто возникает необходимость в измерении вязкости.

Вязкостью называется свойство жидкостей и газов, характеризующее их сопротивление скольжению или сдвигу. Коэффициент динамической вязкости μ может быть определён из формулы Ньютона

$$\mu = \frac{F}{S \frac{dv}{dn}},$$

где F – сила сдвига; S – площадь внутреннего трения; dv/dn – градиент скорости или скорость сдвига; v – скорость течения; n – ось, направленная поперечно направлению течения.

В системе СИ динамическая вязкость имеет единицу измерения Н·с/м² (Па·с). В системе СГС единица вязкости называется пуаз (Пз) и имеет размерность дин·с/см², причём

$$1 \text{ Пз} = 1 \text{ дин·с/см}^2 = 0,1 \text{ Н·с/м}^2.$$

Кроме динамической вязкости широко используется кинематическая вязкость: $\nu = \mu/\rho$, где ρ – плотность жидкости. Единица кинематической вязкости имеет размерность м²/с в системе СИ и см²/с в системе СГС, где она называется Стокс (Ст), причём 1Ст = 1 см²/с = 10⁻⁴ м²/с.

Часто при изменении вязкости пользуются условными единицами: 1) секундами; 2) градусами Энглера. При измерении в секундах мерой вязкости служит время вытекания определённого объёма жидкости из калиброванного сосуда с отверстием. Отношение этого времени ко времени вытекания того же объёма воды при температуре 20 °С и определяет вязкость жидкости в градусах Энглера (°E). Связь между градусами Энглера и Пуазами выражается приближённой формулой Убеллоде

$$\mu = (0,0731^\circ E - (0,631/^\circ E))\rho,$$

где μ – вязкость в Пуазах; $^\circ E$ – вязкость в градусах Энглера; ρ – плотность жидкости.

По принципу действия вискозиметры можно разбить на несколько групп.

Капиллярные вискозиметры основаны на закономерностях истечения жидкости из капиллярных трубок, определяемых формулой Пуазейля:

$$Q = k \frac{\pi d^4 g \Delta P}{\mu l},$$

где Q – расход жидкости через капилляр; k – коэффициент, зависящий от принятой размерности; d – диаметр капилляра; g – ускорение свободного падения; l – длина капилляра; ΔP – перепад давления между входом и выходом капилляра.

Поскольку для данного вискозиметра Q , k , d , g и l – величины постоянны, то динамическая вязкость μ определяется по перепаду давления.

Показанный на рис. 2.1 автоматический капиллярный вискозиметр состоит из шестерёнчатого насоса 1, приводимого в движение от синхронного двигателя. Насос обеспечивает строго постоянный расход жидкости через напорную трубу 2, оканчивающуюся калибровочным капилляром 3. Напорная трубка соединена с манометром 4.

Вискозиметры с падающим шариком основаны на использовании законов Стокса, связывающего скорость падения шарика в жидкости с её вязкостью:

$$\mu = k((\rho - \rho_0)gr^2)/v,$$

где μ – динамическая вязкость; $k = 0,222$ (для шара) – коэффициент, зависящий от формы падающего тела; ρ , ρ_0 – плотность материала шарика и исследуемой жидкости; r – радиус шарика; g – ускорение свободного падения; v – скорость равномерного падения шарика.

Измерение вязкости сводится к отсчёту времени, в течение которого шарик при падении проходит определённый участок длины:

$$\mu = k_2 t,$$

где k_2 – постоянная прибора; t – время прохождения заданного участка.

Пределы измерения вискозиметра можно менять в широком диапазоне, изменяя длину участка и диаметр шарика. В вискозиметре Хепплера используется калиброванная стеклянная трубка, наклонённая под углом 10° к вертикали. Такой угол наклона трубки обеспечивает стабильность траектории движения шарика. При измерении вязкости прозрачных жидкостей стекло позволяет следить за ходом эксперимента. Как правило, трубка термостатируется в ванне, которая также прозрачна. Промышленные выпускают также автоматические вискозиметры Хепплера (периодического действия), в которых время прохождения шарика 2 (рис. 2.2) через измерительный участок трубки 1 длиной l фиксируется с

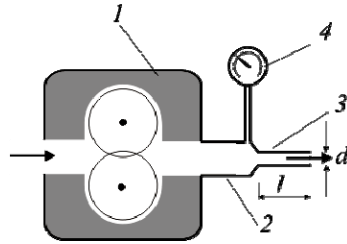


Рис. 2.1. Схема автоматического капиллярного вискозиметра

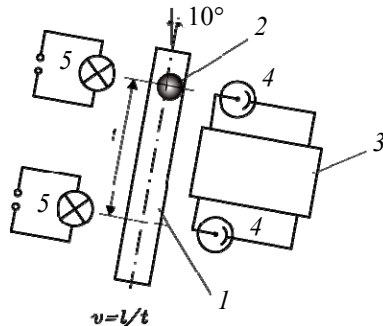


Рис. 2.2. Схема вискозиметра Хепплера с падающим шариком

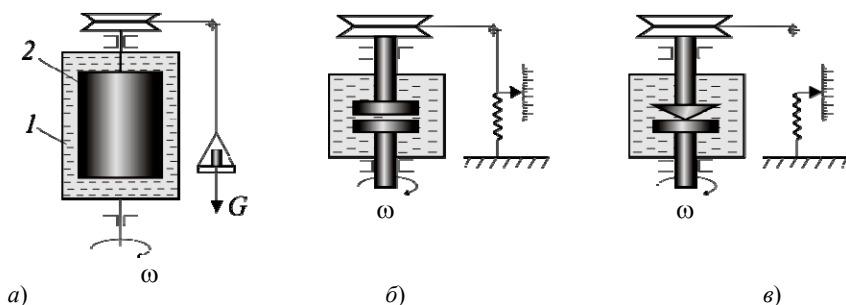


Рис. 2.3. Схемы ротационных вискозиметров

применением фотоэлектрических преобразователей перемещений 4. Сигналом преобразователей является изменение фототока, когда шарик 2 при падении перекрывает луч света от источника 5. При этом сигнал верхнего фотоприёмника запускает электронный секундомер 3, а сигнал нижнего останавливает его.

Ротационные вискозиметры основаны на измерении крутящего момента, передаваемого жидкостью. Наиболее часто применяют вискозиметры с коаксиальными цилиндрами, с параллельными дисками и вискозиметры с парой диск–конус (рис. 2.3).

Пространство между двумя телами вращения заполнено исследуемой жидкостью. При вращении одного из этих тел с постоянной угловой скоростью жидкость стремится сообщить вращение второму телу. Например, при вращении цилиндра 1 жидкость передаёт крутящий момент на цилиндр 2 (рис. 2.3, а), величина которого выражается зависимостью

$$M = k\omega\mu,$$

где M – крутящий момент; k – постоянная прибора, зависящая от размеров обоих цилиндров; ω – угловая скорость вращения; μ – динамическая вязкость. Зная M , k , ω , можно легко вычислить динамическую вязкость μ .

Принцип действия вискозиметров с параллельными дисками (рис. 2.3, б) или с парой диск–конус (рис. 2.3, в) аналогичен.

Вискозиметры истечения предназначены для определения условной вязкости материалов в лабораторных условиях.

Вискозиметр истечения типа ВЗ-4 представляет собой металлический или пластмассовый резервуар 1 с отверстием 2. Резервуар имеет объём 100 мл. В верхней части резервуара имеется кольцевое углубление для излишков жидкости. Вискозиметр ВЗ-4 устанавливают на обычном штативе. Под капилляром устанавливают стакан 3 для слива жидкости (рис. 2.4).

Измерение вязкости основано на законе истечения. Время истечения заданного объёма жидкости и вязкость последней связаны зависимостью вида

$$\mu = kt,$$

где μ – вязкость в секундах; t – время истечения заданного объема испытуемой жидкости (100 мл); k – постоянная вискозиметра (указывается на специальной табличке, закреплённой на вискозиметре).

Подготовка вискозиметра ВЗ-4 к работе заключается в его промывке и визуальном осмотре капилляра.

При определении вязкости испытуемую жидкость наливают в резервуар до полного его заполнения (часть жидкости должна перелиться в кольцевое углубление). После этого резервуар закрывают крышкой, а под ним устанавливают сосуд. При измерении быстро снимают крышку и с появлением жидкости из капилляра включают секундомер. В момент прекращения течения жидкости из капилляра секундомер выключают. Эксперимент проводят не менее 2 раз, при этом расхождение между отдельными измерениями не должно превышать 5%. Среднее значение времени истечения испытуемой жидкости, умноженное на поправочный коэффициент, указанный на корпусе прибора, является условной вязкостью жидкости.

Вибрационные вискозиметры. На тело, совершающее гармонические колебания в вязкой среде, действует тормозящее усилие F , величина которого связана с динамической вязкостью μ среды соотношением

$$F = k\sqrt{\rho\mu},$$

где k – константа, зависящая от размеров и формы тела и частоты колебаний; ρ – плотность среды.

В зависимости от частоты колебаний вибрационные вискозиметры можно разделить на два типа: 1) низкочастотные вибрационные вискозиметры, работающие на частоте до 1 кГц; 2) ультразвуковые вискозиметры, работающие на частоте 20...100 кГц.

Создание низкочастотных вибрационных вискозиметров возможно на двух принципах:

1. При постоянной амплитуде гармонического усилия возбуждающего колебания измеряют амплитуду колебаний чувствительного элемента.

2. Измеряют амплитуду колебаний возбуждающего усилия, необходимого для поддержания заданной амплитуды колебаний чувствительного элемента в контролируемой среде.

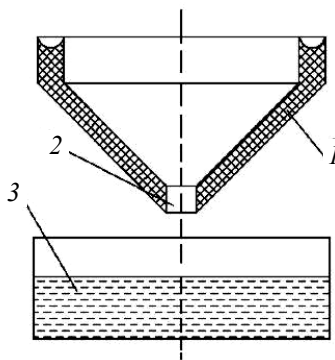


Рис. 2.4. Вискозиметр истечения ВЗ-4

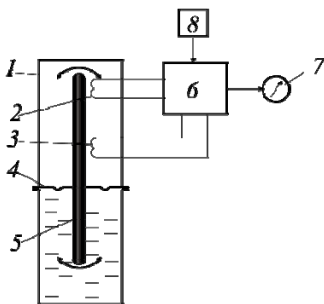


Рис. 2.5. Принципиальная схема вибрационного вискозиметра

С точки зрения обеспечения линейности шкалы второй метод предпочтительнее. На рисунке 2.5 приведена схема вискозиметра, работающего по этому принципу. В корпусе 1 датчика вискозиметра с эластичной мембраной 4 укреплен чувствительный элемент 5, нижний конец которого погружен в контролируемую среду, а верхний находится в магнитном поле возбуждающей 3 и измерительной 2 катушек. Измерительная катушка подключена к входу, а возбуждающая – к выходу электронного усилителя 6 с автоматически регулируемым коэффициентом усиления. Чувствительный элемент может колебаться за счет упругости мембраны. При включении электронного усилителя 6 в системе чувствительный элемент–измерительная катушка–электронный усилитель–возбуждающая катушка возникают гармонические автоколебания на частоте механического резонанса чувствительного элемента (около 400 Гц). Коэффициент усиления электронного усилителя 6 автоматически устанавливается таким образом, чтобы амплитуда переменного напряжения, снимаемого с измерительной катушки, была постоянна и равна опорному напряжению, подаваемому с источника 3. Мерой вязкости является амплитуда силы тока, подаваемого на возбуждающую катушку 3. Сигнал, пропорциональный этой величине, поступает на вторичный прибор 7. Для изменения диапазона необходимо изменить длину нижнего конца чувствительного элемента. Прибор градуируют, используя в качестве эталонов жидкости с известной вязкостью.

Принцип действия *ультразвуковых вискозиметров* основан на использовании прямого и обратного магнестрикционного или пьезометрического эффектов. Наибольшее распространение из ультразвуковых вискозиметров получили приборы с магнестрикционными преобразователями, работающие в импульсном режиме возбуждения.

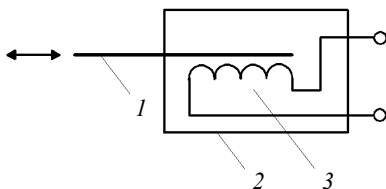


Рис. 2.6. Принципиальная схема магнестрикционного преобразователя

Такой преобразователь (рис. 2.6) представляет собой пластинку 1 из магнестрикционного материала толщиной 0,2...0,4 мм, закреплённую в герметизированной гильзе 2. Часть пластины помещена в жидкость, а другая часть охвачена обмоткой возбуждения 3, находящейся внутри

гильзы. На обмотке от генератора возникают продольные колебания, затухающие во времени.

При колебании пластины благодаря обратному магнитострикционному эффекту напряжение в катушке имеет частоту колебаний пластины:

$$U = U_m e^{-\alpha t} \sin(\omega t),$$

где U – напряжение на концах катушки;

U_m – начальная амплитуда напряжения; α – коэффициент затухания колебаний, зависящий от вязкости жидкости; ω – частота свободных колебаний.

Структурная схема ультразвукового вискозиметра, работающего в импульсном режиме, приведена на рис. 2.7. Генератор Γ вырабатывает кратковременные импульсы тока, возбуждающие свободные затухающие колебания вибратора В. Напряжение, пропорциональное амплитуде колебаний, усиливается линейным усилителем ЛУ и через детектор Д и фильтр Ф поступает на устройство сравнения УС, имеющее два постоянных уровня реагирования по напряжениям U_1 и U_2 .

В моменты времени t_1 и t_2 , когда $U_1 = U_m e^{-\alpha t_1}$ и $U_2 = U_m e^{-\alpha t_2}$, устройство УС вырабатывает импульсы, фиксирующие эти моменты, причём

$$\alpha = \frac{\ln(U_1/U_2)}{t_2 - t_1} = \frac{K}{\Delta t}.$$

Следовательно, α однозначно определяется величиной $\Delta t = t_2 - t_1$ и не зависит от изменения начальной амплитуды напряжения. Импульсы с устройства УС поступают через усилитель У и триггер Т в измерительное устройство ИУ.

Погрешность ультразвуковых вискозиметров порядка 2,5% в зависимости от конструкции. Диапазон измерений от 0,0001 до 100 Па·с.

Область применения вибрационных, особенно ультразвуковых вискозиметров, ограничивается **ньютоновскими жидкостями**, вязкость которых не зависит от интенсивности механического воздействия (скорости сдвига). На **неньютоновских жидкостях** они, как правило, дают заниженные показания, а в этом случае их можно использовать только в качестве индикаторов.

2.2. ПОЛЯРИЗАЦИОННО-ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА [1]

Известно, что световые волны представляют собой электромагнитные колебания. У естественного луча колебания электрического и магнитных полей происходят во всех плоскостях, перпендикулярных к его направлению (рис. 2.8, а).

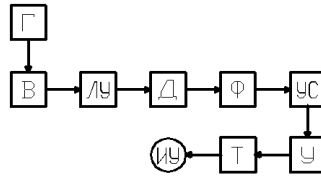


Рис. 2.7. Структурная схема импульсного ультразвукового вискозиметра

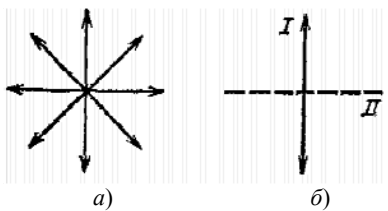


Рис. 2.8. Схемы естественного (а) и поляризованного (б) лучей

Луч, колебания которого происходят только в одной плоскости, называется поляризованным. Плоскость I, в которой происходит колебание луча, называется плоскостью колебания поляризованного луча, а плоскость II, перпендикулярная к ней, плоскостью поляризации (рис. 2.8, б).

В качестве источника поляризованных лучей может служить, например призма Николя, изготовленная из голландского шпата. Призма состоит из двух половинок кристалла, склеенных под углом 22° (рис. 2.9). Луч света, входя в призму, разделяется на «обыкновенный» луч *O* и «необыкновенный» луч *E*; последний поляризован во взаимно перпендикулярных плоскостях. Обыкновенный луч испытывает полное внутреннее отражение от плоскости раздела, и через призму проходит только поляризованный луч (необыкновенный).

Поляризационно-оптические методы определения концентрации вещества в растворе основаны на взаимодействии поляризованного излучения с оптически активной средой, которая меняет параметры поляризации.

Если пропустить монохроматическое излучение через линейный поляризатор (поляроид, призму Николя, призму Глана и др.), то оно становится линейно поляризованным. Это означает, что за поляризатором электрический вектор *E* колеблется только в одной плоскости, которая совпадает с плоскостью колебаний, пропускаемых поляризатором. Взаимодействие линейно поляризованного излучения с **оптически активной средой** (кристаллом, жидкостью, газом, раствором вещества) приводит к повороту азимута поляризации на угол α , который, в частности, пропорционален концентрации вещества *C* и толщине *b* слоя исследуемого раствора: $\alpha = \alpha_0 C b$, где α_0 удельный угол, зависящий от рода вещества и длины волны излучения. Зная α , α_0 и *b*, можно определить концентрацию *C*.

В настоящее время считают, что оптическая активность обусловлена особенностями строения электронных оболочек индивидуальных молекул. Вращение азимута поляризации линейно поляризованного излучения и различное поглощение правой и левой форм поляризации происходят при наличии в среде молекул, не имеющих центра или плоскости симметрии, т.е. при асимметричном расположении атомов в молекуле. Класс оптически активных соединений очень обширен. Из наиболее известных, в качестве примера, можно привести скипидар, эфирные масла, различные полисахариды.

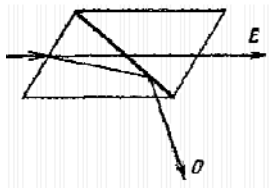


Рис. 2.9. Призма Николя

Поляризационно-оптическими методами можно определять концентрацию и оптически неактивных веществ. Обычное вещество можно привести в оптически активное состояние, воздействуя на него внешними силами – механическими, магнитными, электрическими. В случае искусственной оптической активности результат взаимодействия линейно поляризованного излучения с веществами зависит от ориентации азимута поляризации относительно направления действия внешних сил.

Явление магнитного вращения азимута поляризации («**магнитно-оптический эффект**») открыто Фарадеем в 1845 г. Магнитное вращение азимута поляризации происходит при распространении излучения в прозрачном веществе вдоль линий магнитного поля. Оно может быть обнаружено в системе с двумя скрещенными поляроидами. Угол γ поворота азимута поляризации в этом случае пропорционален толщине слоя вещества, находящегося в магнитном поле напряженностью H : $\gamma = kbH \cos \varphi$, где φ – угол между направлениями линий магнитного поля и распространения излучения. Явление искусственной оптической активности вызвано изменениями, которые происходят с электронами, входящими в состав атомов и молекул вещества, под воздействием магнитного поля.

Поляриметрические измерения проводят с помощью поляризатора и анализатора. На рисунке 2.10 показано расположение поляризатора и анализатора при поляриметрических измерениях. Когда поляризатор 1 и анализатор 2 установлены так, что их плоскости поляризации параллельны (рис. 2.10, а), то лучи света проходят через них. Если анализатор повернут на 90° (рис. 2.10, б), то лучи света не могут пройти через него, так как лучи, прошедшие через поляризатор, имеют плоскость колебаний, перпендикулярную плоскости пропускания лучей анализатора. В этом случае света за анализатором не будет; такая схема установки поляризатора и анализатора называется установкой на «темноту».

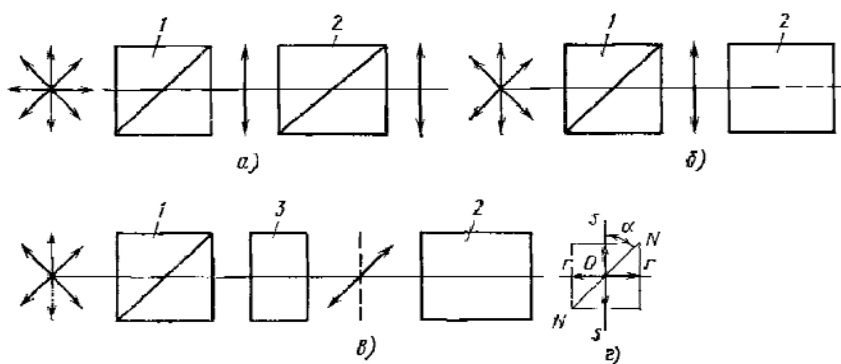


Рис. 2.10. Схемы расположения поляризатора и анализатора при поляриметрических измерениях

Если между анализатором и поляризатором, поставленными на темноту, поместить раствор 3 оптически активного вещества, то за анализатором появится свет (рис. 2.10, в). Появление света связано с тем, что луч, вышедший из раствора, колеблется не в плоскости, перпендикулярной плоскости анализатора, а в плоскости NN , и может быть разложен на два луча or и os (рис. 2.10, г). Луч or колеблется в плоскости пропускания лучей анализатора и, следовательно, может пройти через него. Для вторичного достижения темноты необходимо повернуть анализатор так, чтобы плоскость его стала перпендикулярной плоскости NN , т.е. на угол α . Величину этого угла и определяют при измерении.

На рисунке 2.11 показана схема автоматического поляриметра. Излучение от источника света 1, сформированное линзой 2 в пучок, близкий к параллельному, пройдя интерференционный фильтр 3, становится монохроматическим. Поляризатор 4 превращает это излучение в линейно поляризованное с определённым азимутом. Модулятор 5 (например, ячейка Фарадея) меняет азимут поляризации с частотой f на одинаковую величину от среднего положения. Анализатор 7 установлен под углом 90° к среднему положению азимута поляризации, и на фотоприёмник 8 поступает излучение с амплитудной модуляцией удвоенной частоты ($2f$) изменения азимута поляризации. Фотоприёмник работает от блока питания 9 и преобразует излучение в электрический сигнал. Если между модулятором и анализатором поместить оптически активный объект 6, то среднее положение азимута поляризации будет повернуто на определённый угол α , и на фотоприёмник поступит излучение частотой f . Электрический сигнал частотой f вызовет появление в электронном усилителе 10 сигнала рассогласования, который поступает в исполнительный механизм 11, имеющий жёсткую связь с анализатором.

В зависимости от фазы сигнала рассогласования исполнительный механизм будет поворачивать анализатор в ту или иную сторону вокруг оптической оси системы. Это будет продолжаться до тех пор, пока анализатор вновь не установится под углом 90° и частота излучения за анализатором не станет равной $2f$. Угол поворота анализатора равен углу враще-

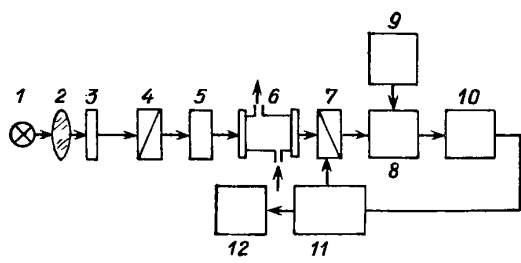


Рис. 2.11. Схема автоматического поляриметра

ния азимута поляризации оптически активным объектом. Результат измерения фиксируется отсчетным устройством 12, связанным с анализатором через исполнительный механизм 11.

Поляризационно-оптические методы практически безынерционны и обладают высокой чувствительностью. Определяемая законом Био строго линейная зависимость между измеренной величиной поворота, плоскости колебаний и протяжённостью пробы позволяет для часто повторяющихся измерений при постоянной толщине пробы градуировать шкалы непосредственно в значениях концентраций. Для сахарозы, концентрация которой чаще всего определяется поляриметрическим способом, разработана специальная шкала, принятая в качестве международной. В её основу с учётом линейной области действия закона Био положено растворение 26 г анализируемого вещества, содержащего сахарозу, в 100 мл воды при 20 °С концентрация принята за конечную точку линейной шкалы, разделённой на 100 равных частей при выбранной длине волны и толщине пробы. Значение угла поворота этого «нормального» сахарного раствора известным способом можно сопоставить с показаниями контрольных кварцевых пластин. Единицей измерения в этой международной шкале сахарозы является один градус сахарозы (1 °S), который при принятых условиях является не мерой измерения угла, а мерой измерения концентрации, непосредственно показывающей процентное содержание сахарозы относительно концентрации, принятой за 100%.

2.3. РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА [1, 2]

Рефрактометрический метод анализа жидких сред основан на использовании зависимости показателя преломления бинарной смеси от соотношения её компонентов. **Показатель преломления** определяют как отношение (рис. 2.12) синуса угла α (угол между падающим лучом и нормалью NN к поверхности раздела двух сред) к синусу угла преломления β (угол между преломлённым лучом и нормалью NN). Эта величина постоянна и равна отношению скоростей распространения световых волн в первой (v_1) и во второй (v_2) средах, т.е.

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2} = n .$$

Показатель преломления называют *абсолютным*, если первая среда «пустота». Абсолютный показатель преломления вещества $N = c/v$, где c – скорость света в пустоте; v – скорость света в веществе.

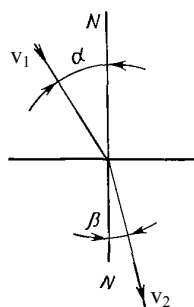


Рис. 2.12. Схема преломления светового луча на границе двух сред

Для видимых лучей света показатель преломления воздуха обычно принимают равным единице. При температуре 0°C и давлении $101\,325\text{ Па}$ показатель преломления воздуха $n_0 = 1,000293$. В связи с этим для получения абсолютного значения показатель преломления, определяемый при обычных условиях в воздухе, значение n необходимо умножить на n_0 , т.е. $N = n_0 n$.

Для растворов одного и того же вещества различной концентрации при условии выполнения правила аддитивности показатели преломления $C_1 n_1 + C_2 n_2 = (C_1 + C_2) n$ справедлива формула

$$C_1/C_2 = k(n - n_0)/(n_1 - n_2),$$

где C_1 и C_2 – концентрация компонентов смеси; n_1 и n_2 – показатели преломления компонентов; n – показатель преломления смеси; k – постоянная, равная модулю перехода от объёмных долей к массовым.

Проведя расчёты в объёмных долях, т.е. при $k = 1$ с учётом, что $C_1 + C_2 = 100\%$, для определенной концентрации получим

$$C_x = (n_x - n_2)/(n_1 - n_2) \cdot 100\%.$$

Обозначив $(n_1 - n_2) / 100 = k$ (инкремент показателя преломления), получим $n_x = n_2 + k C_x$.

Эта формула связывает показатель преломления смеси n_x с определяемой концентрацией C_x .

Наибольшее распространение в промышленности получили автоматические рефрактометры, использующие метод разностной призмы. Кюветный преобразователь такого рефрактометра состоит из двух или трех полых призм (рис. 2.13), одна из которых заполнена эталонной (сравнительной) жидкостью со средним показателем преломления $n_{\text{ср}}$. Отклонение светового пучка на выходе такого кюветного преобразователя определяют для двухпризменного кюветного преобразователя (рис. 2.13, а) как $\sin \beta = (n_x - n_{\text{ср}}) \text{tg} \alpha$, а для трехпризменного кюветного преобразователя (рис. 2.13, б) как $\sin \beta = 2 \cdot (n_x - n_{\text{ср}}) \text{tg}(\alpha/2)$. Измеряя автоматическим рефрактометром отклонение светового пучка на выходе кюветного преобразователя, можно тем самым определять изменение концентрации C_x .

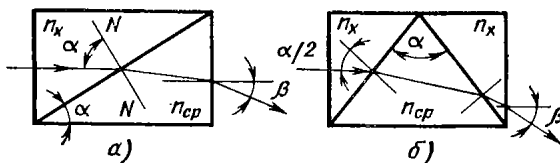


Рис. 2.13. Кюветные преобразователи:

а – из двух полых призм; б – из трёх полых призм

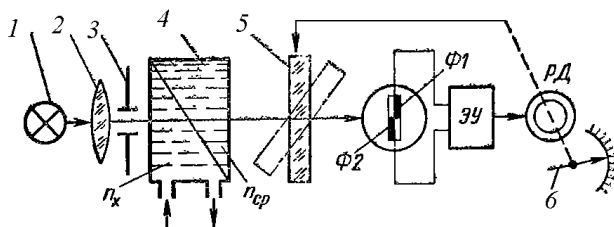


Рис. 2.14. Принципиальная схема автоматического рефрактометра с дифференциальной кюветой

Использование разностной призмы позволяет также осуществлять в определенной степени компенсацию ошибок, связанных с колебаниями температуры измеряемой жидкости.

На рисунке. 2.14 показана принципиальная схема автоматического рефрактометра, в котором использована кювета дифференциального типа. Луч света от источника 1 проходит через конденсорную линзу 2, диафрагму 3 и попадает в кювету 4.

Если концентрация контролируемого раствора равна концентрации сравнительного раствора, то луч проходит через кювету без отклонения и равномерно освещает оба фотодиода $\Phi 1$ и $\Phi 2$, работающих в генераторном режиме. Напряжения, которые они генерируют, равны по модулю, но имеют противоположную полярность. В итоге сигнал на выходе равен нулю. При изменении концентрации анализируемого раствора луч отклоняется в ту или иную сторону и равенство освещённости встречно включённых фотодиодов нарушается. В результате на вход электронного усилителя (ЭУ) подаётся сигнал, знак и величина которого определяются отклонением концентрации контролируемого раствора от сравнительного раствора. Этот сигнал усиливается в ЭУ и включает реверсивный двигатель РД, который через систему передач поворачивает компенсационную пластину 5 до тех пор, пока не восстанавливается равенство освещённостей фотодиодов $\Phi 1$ и $\Phi 2$. При этом угол поворота пластины и связанной с ней отсчётной системы 6 прибора пропорционален изменению концентрации контролируемого раствора. Изменением толщины пластины 5 можно изменять пределы измерения прибора.

Кювета 4, состоящая из двух камер, автоматически обеспечивает температурную компенсацию результатов измерения, если сравнительная (эталонная) жидкость имеет тот же температурный коэффициент, что и контролируемая.

Другой распространённой группой являются рефрактометры, основанные на использовании явления полного внутреннего отражения, которое заключается в следующем (рис. 2.15).

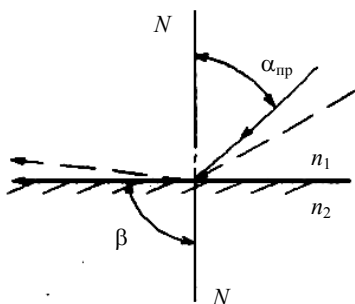


Рис. 2.15. Схема полного внутреннего отражения луча

Световой пучок от источника 1 через светофильтр 2 и конденсор 3 попадает на сферическую поверхность измерительной призмы 4, плоская грань которой омывается контролируемым раствором. Световой поток, отражённый от плоской поверхности, проходит через сферическую выходную поверхность призмы, выполняющую роль объектива. Можно обеспечить полное внутреннее отражение луча в измерительной призме изменением угла падения входного светового луча, так как показатель преломления материала призмы больше показателя преломления контролируемой жидкости. Отражённый световой пучок делится на две зоны (световую и затемнённую) и воздействует на два фотоэлемента $\Phi 1$ и $\Phi 2$, один из которых ($\Phi 2$) закреплён неподвижно, а другой может перемещаться. Фотоэлементы включены по дифференциальной схеме на вход ЭУ.

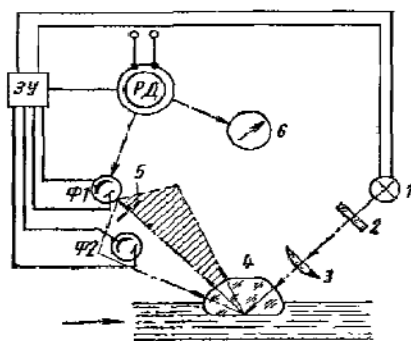


Рис. 2.16. Принципиальная схема автоматического рефрактометра с использованием принципа полного внутреннего отражения

При переходе светового луча из среды с меньшим показателем преломления можно подобрать такой предельный угол падения $\alpha_{пр} < \pi/2$, при котором угол преломления β будет равен 90° . В этом случае луч не попадает в оптически менее плотную среду, а проходит по границе раздела сред.

На рисунке 2.16 приведена принципиальная схема автоматического рефрактометра с использованием принципа полного внутреннего отражения.

Световой пучок от источника 1 через светофильтр 2 и конденсор 3 попадает на сферическую поверхность измерительной призмы 4, плоская грань которой омывается контролируемым раствором. Световой поток, отражённый от плоской поверхности, проходит через сферическую выходную поверхность призмы, выполняющую роль объектива. Можно обеспечить полное внутреннее отражение луча в измерительной призме изменением угла падения входного светового луча, так как показатель преломления материала призмы больше показателя преломления контролируемой жидкости. Отражённый световой пучок делится на две зоны (световую и затемнённую) и воздействует на два фотоэлемента $\Phi 1$ и $\Phi 2$, один из которых ($\Phi 2$) закреплён неподвижно, а другой может перемещаться. Фотоэлементы включены по дифференциальной схеме на вход ЭУ.

Изменение концентрации контролируемого раствора приводит к изменению его показателя преломления и к смещению границы светотени. При этом элемент $\Phi 1$ оказывается целиком в светлой или тёмной зоне и получает соответственно больше или меньше света, чем в равновесном состоянии. От положения подвижного фотоэлемента зависит фаза выходного напряжения ЭУ и направление вращения реверсивного двигателя. Изменение концентрации нарушает равновесие системы.

Новое положение равновесия достигается, когда щель диафраг-

мы 5 фотоэлемента Ф1 опять совпадает с границей светотени. Таким образом, перемещение подвижного фотоэлемента является мерой изменения показателя преломления контролируемого раствора, т.е. мерой изменения его концентрации. С осью ротора реверсивного двигателя связана стрелка вторичного прибора 6.

Имеются рефрактометры с двумя неподвижными фотоэлементами, оптическая система уравнивается при повороте зеркала, изменяющего освещённость одного из фотоэлементов. Преимущество автоматических рефрактометров, основанных на принципе полного внутреннего отражения, заключается в возможности контроля непрозрачных жидкостей, однако чувствительность их меньше, чем дифференциальных рефрактометров. Диапазон измерения рефрактометра зависит от параметра оптической и следящей системы.

В основе конструкции лабораторного рефрактометра типа РПЛ положен оптический метод исследования растворов, заключающийся в определении показателя преломления исследуемого раствора по предельному углу преломления. Несколько капелек исследуемой жидкости помещают между двумя гипотенузными гранями призм I и II (рис. 2.17). Призма I имеет хорошо отполированную грань AB и является измерительной.

От источника света лучи падают на грань A'C', преломляются и попадают на матовую поверхность A'B'.

Вследствие рассеивания света матовой поверхностью в исследуемую жидкость входят лучи различных направлений, далее они проходят слой исследуемой жидкости и попадают на поверхность AB призмы I. На приборе можно исследовать жидкости, показатель преломления которых меньше показателя преломления призмы I. Поэтому лучи всех направлений, преломившись на границе жидкости и стекла, войдут в призму.

Из закона преломления:

$$\sin \varphi / \sin \alpha = n / N, \quad (2.1)$$

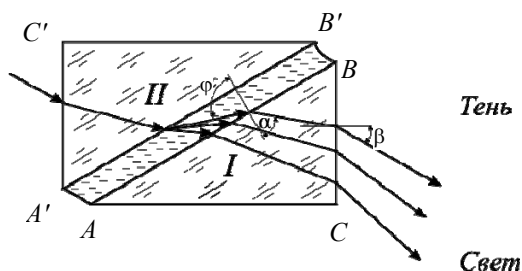


Рис. 2.17. Кюветный преобразователь рефрактометра РПЛ-2

где n – показатель преломления исследуемой жидкости; α – угол падения луча; N – показатель преломления измерительной призмы; φ – угол преломления луча. Из уравнения (2.1) получаем

$$\sin \varphi = n \sin \alpha / N. \quad (2.2)$$

Отсюда следует, что с увеличением угла α угол φ также будет увеличиваться, достигая максимального значения при угле падения $\alpha = 90^\circ$, т.е. когда падающий луч скользит по поверхности AB .

Максимальное значение угла преломления луча, соответствующее углу падения 90° , называется предельным углом преломления.

Так как зазор между призмами I и II мал, то можно приблизительно считать, что лучи с наибольшим углом падения являются скользящими. Тогда, подставляя значения $\sin 90^\circ$ в формулу (2.1), получим

$$\sin \varphi = n / N,$$

отсюда $n = N \sin \varphi$.

В действительности формула для определения показателя преломления несколько сложнее, так как выходящие из призмы I лучи преломляются на грани BC .

2.4. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. СПЕКТРОФОТОМЕТРЫ [3]

При подводе энергии извне материал может начинать излучать (эмиссия) или трансформировать поглощённое излучение в другие виды энергии (абсорбция) по зависимости

$$\Delta E \begin{array}{c} \xrightarrow{\text{Эмиссия}} \\ \leftarrow \text{Абсорбция} \end{array} N h \nu,$$

где ΔE – изменение энергетического состояния; N – число частиц, участвующих в преобразовании энергии; h – квантовая постоянная Планка; ν – частота.

Задачей фотометрии является измерение изменений потока или амплитуды излучения при его эмиссии и абсорбции. Зависимость потока излучения Φ от частоты или длины волны называют **спектрограммой**. Эта зависимость для каждого вещества имеет свой специфический вид и поэтому является отличительным признаком для качественного анализа. Кроме того, она несёт информацию об атомном и молекулярном строении и поэтому является важным вспомогательным средством для интерпретации энергетических состояний и выяснения строения вещества. По интенсивности спектральных линий при эмиссионном излучении или полос

поглощения (линий Фраунгофера) при абсорбции энергии излучения можно судить о количестве вещества в пробе.

Таким образом, зависимость потока излучения Φ от числа исследуемых частиц N является основой количественной фотометрии для определения количеств и концентраций. Качественную и количественную задачи фотометрии решают спектральные измерительные приборы.

2.4.1. Классификация спектрофотометров

Спектральные измерительные приборы – **спектрофотометры** – являются приборами для измерения параметров оптического излучения с разложением в спектр. По принципу регистрации спектров спектрофотометры делятся на дисперсионные и интерференционные приборы. Схема, представленная на рис. 2.18, иллюстрирует наиболее часто используемые типы спектральных приборов.

2.4.2. Характеристики спектрофотометров

Основные факторы, определяющие метрологические характеристики спектрофотометров следующие [3]:

1) *Светосила спектрального прибора.* Это характеристика энергии электромагнитного излучения в заданном спектральном интервале, попадающей в прибор и дающей вклад в формирование сигнала на выходном устройстве – фотоприёмнике.

2) *Дисперсия спектрального прибора и разрешение,* однозначно связанное с дисперсией, а также с размерами спектрометра и схемой распо-

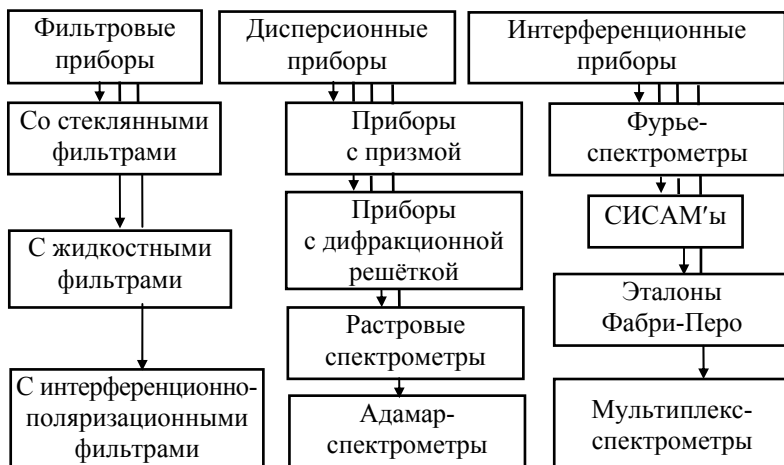


Рис. 2.18. Классификация спектральных приборов

ложения его узлов. Дисперсия определяется либо по изменению угла отклонения луча света φ с изменением длины волны λ :

$$D_{\varphi} = \frac{d\varphi}{d\lambda}, \quad (2.3)$$

либо по измерению расстояния на выходе прибора между монохроматическими линиями, находящимися на расстоянии dl :

$$D_l = \frac{dl}{d\lambda}. \quad (2.4)$$

Чаще всего спектральные приборы характеризуют обратной линейной дисперсией

$$\frac{1}{D} = \frac{d\lambda}{dl}. \quad (2.5)$$

3) *Разрешающая сила* или разрешающая способность спектрального прибора определяют возможность прибора исследовать спектр. Разрешающая сила определяется как

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda}. \quad (2.6)$$

Это безразмерная величина, равная отношению длины волны излучения, поделённой на интервал длин волн, равный наименьшему разрешаемому интервалу.

4) *Уровень рассеянного света* в спектральном приборе является основным источником систематических погрешностей в оптических измерениях. Рассеянный свет появляется вследствие переотражения пучков света, попадающего в прибор через входную апертуру (входную щель), а также вследствие попадания света внутрь прибора через различные отверстия.

2.4.3. Дисперсионные спектральные приборы

В дисперсионных спектральных приборах в качестве элемента, разлагающего электромагнитное излучение в спектр по длинам волн, используются либо призмы, либо дифракционные решётки.

Существуют самые разнообразные варианты призм. Призмы изготавливают из стекла и других твёрдых прозрачных материалов, жидкостей и даже газов. Для реализации последнего изготавливают из плоскопараллельных пластинок стеклянные кюветы, имеющие в сечении форму треугольника. Напуская внутрь такой кюветы различные газы, можно изменить характеристики диспергирующего элемента.

Дифракционная решётка как диспергирующий элемент представляет собой либо структуру с периодическим чередованием прозрачных и

непрозрачных участков, либо отражающую зеркальную поверхность, на которую нанесены также с периодическим чередованием штрихи. Принцип действия решётки легко понять, рассмотрев интерференцию плоских волн, испытавших дифракцию на щелях решётки. Интерференция двух лучей, исходящих от соседних щелей, даст максимумы интенсивности для геометрической разности хода Δ на рис. 2.19, равной целому числу волн излучения, т.е.

$$\Delta = t(\sin \varphi - \sin \psi) = k\lambda, \quad (2.7)$$

где t – расстояние между соседними штрихами решётки; φ – угол падения пучка света, отсчитанный от нормали; ψ – угол дифракции; k – порядок спектра. Последнее означает, что максимумы интенсивности спектра, образованного дифракционной решёткой, будут наблюдаться для $\Delta_1 = k_1\lambda$, $\Delta_2 = k_2\lambda \dots \Delta_n = k_n\lambda$.

Для наблюдения спектра в приборе с дифракционной решёткой необходимо собрать параллельный пучок дифракционных лучей в фокусе линзы.

Теория дифракционной решётки позволяет определить основные параметры прибора с таким диспергирующим элементом. Разрешающая способность дифракционной решётки в первом порядке равна полному числу штрихов N на заштрихованной поверхности, т.е.

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} = \frac{l}{t} = N. \quad (2.8)$$

Существует много разных типов дифракционных решёток. Первые дифракционные решётки изготавливались из проволочек, намотанных на два параллельных винта. Современные решётки могут быть изготовлены очень больших размеров (до 500 мм) с числом штрихов до 10^6 . Штрихи можно наносить на плоское зеркало или вогнутую поверхность. Вогнутые дифракционные решётки позволяют получать сфокусированное изобра-

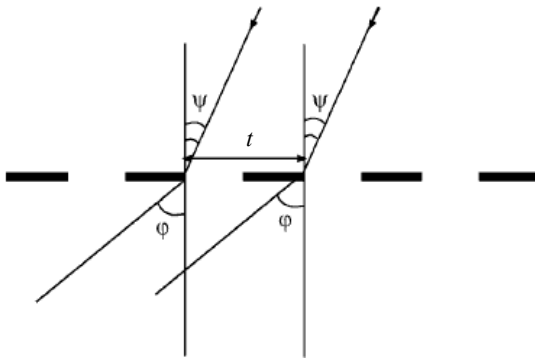


Рис. 2.19. Дифракционная решётка

жение спектра без использования фокусирующей оптики. Вогнутая решётка фокусирует изображение щели на плоскости цилиндра радиусом, равным радиусу кривизны решётки, так называемом «круге Роуланда» (рис. 2.20).

Спектральные приборы в основном строятся по схеме, изображённой на рис. 2.21.

Излучение от источника проходит через входную щель Щ_1 , которая расположена в фокусе объектива Л_1 , создающего параллельный пучок света. Диспергирующий элемент-призма (ДЭ) или дифракционная решётка – отклоняют излучение различных длин волн под разными углами. Выходная щель Щ_2 выделяет из спектра нужный участок длин волн.

В реальных спектральных приборах линзы могут заменяться зеркалами, а в приборах с вогнутыми дифракционными решётками фокусирующие элементы Л_1 и Л_2 вообще отсутствуют.

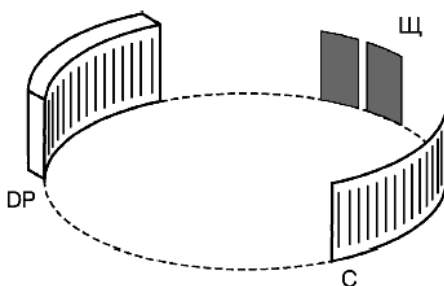
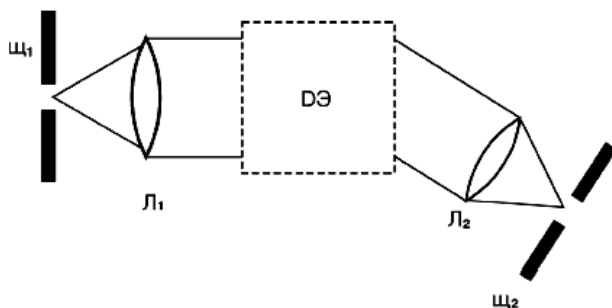


Рис. 2.20. Круг Роуланда с вогнутой сферической дифракционной решёткой:
 Щ – входная щель; DP – дифракционная вогнутая решётка; С – спектр



Щ_1 – входная щель; $\text{Л}_1, \text{Л}_2$ – линзы; Щ_2 – выходная щель;
 ДЭ – диспергирующий элемент-призма или дифракционная решётка

Рис. 2.21. Схема дисперсионного спектрального прибора

Для того чтобы спектральный прибор мог использоваться как измерительное устройство, регистрирующее спектральную освещённость или спектральную яркость, за выходной щелью необходимо установить регистрирующий узел. В зависимости от того, какого типа регистрирующееся устройство, используются в конкретном случае спектральные приборы и подразделяются на следующие типы:

- **спектроскопы** – приборы с визуальным контролем спектра излучения источника света;
- **спектрографы** – приборы с фотографической регистрацией или с регистрацией так называемой диодной линейной, т.е. системой из множества узких, шириной около 0,1 мм, фотодиодов, расположенных в виде линейки. Это позволяет организовывать одновременную регистрацию всего спектра с записью сигналов в запоминающееся устройство, например в компьютер;
- **монохроматоры** – приборы, выделяющие излучение на определённой длине волны;
- **полихроматоры** – приборы, выделяющие излучение на нескольких длинах волн;
- **квантометры** – приборы, позволяющие регистрировать большое число спектральных линий, как правило, соответствующих излучению спектров элементов периодической системы Менделеева.

В качестве регистрирующих элементов в монохроматорах, полихроматорах и квантометрах применяются устройства с внутренним фотоэффектом – фотодиоды, фотоэлементы, а также устройства с внешним фотоэффектом – вакуумные фотоэлементы, фотоумножители.

Основными преимуществами дисперсионных спектральных приборов является высокая разрешающая способность по длинам волн, которая в реальных схемах может сочетаться с низким уровнем рассеянного света. К недостаткам в первую очередь следует отнести невысокую в сравнении с фильтровыми или интерференционными приборами светосилу как следствие того, что входная щель вырезает из изображения источника света иногда только малую часть.

Для повышения светосилы дисперсионных спектральных приборов в ряде случаев вместо одной входной щели устанавливается растр со многими элементами, состоящими из прозрачных и непрозрачных полос и точек, расстояния между которыми соответствуют расположению растровых элементов и на выходе прибора. Такие приборы называют **растровыми**. Использование растров вместо щелей в спектральных приборах позволяет увеличить светосилу спектрального прибора в несколько раз.

В адямар-спектрометрах осуществляется кодирование спектра, получаемого, как правило, при помощи дифракционных решёток. Спектр направлен на циклически сменяемые многощелевые растры. Сигналы приёмника декодируются специальным устройством, дающим на выходе дис-

кретный спектр исследуемого излучения, состоящий примерно из 100 точек-отсчётов. Адамар-спектрометры дают выигрыш в потоке и быстродействии и эффективно применяются, например, для экспресс-анализа выхлопных газов двигателей по их ИК-спектрам.

2.4.4. Светофильтры

В тех случаях, когда спектрофотометры предназначаются для регистрации излучения на одной, фиксированной на всё время эксплуатации, длине волны или в тех случаях, когда не предъявляется высоких требований к спектральному разрешению приборов, в качестве элементов, обеспечивающих выделение определённого спектрального диапазона, используются светофильтры.

Светофильтрами, или просто фильтрами, называются оптические элементы, изменяющие спектральный состав излучения, не изменяя формы фронта световой волны, падающей на фильтр. Основная характеристика светофильтра – его пропускание $T_\lambda = \Phi_\lambda / \Phi_0$, где Φ_0 – падающий на фильтр световой поток; Φ_λ – прошедший через фильтр поток. Наряду с пропусканием фильтр часто характеризуют его оптической плотностью, определяемой как

$$D_\lambda = \lg \frac{1}{T_\lambda}. \quad (2.9)$$

Фильтры называют *нейтральными*, или *серыми*, если их оптическая плотность не зависит от длины волны, т.е. постоянна по всему спектру. Фильтры с широкой полосой пропускания называют широкополосными. Фильтры с узкой полосой называют монохроматическими.

Фильтры, используемые в спектрофотометрах, можно разделить на абсорбционные, отражающие, дисперсионные, интерференционные и интерференционно-поляризационные.

Абсорбционные фильтры представляют собой твердотельные, жидкостные и газовые среды, поглощающие электромагнитное излучение в определённых областях. Для таких фильтров пропускание зависит от коэффициента поглощения материала фильтра K_λ и от коэффициента отражения света поверхностями фильтра R_λ :

$$T_\lambda = (1 - R_\lambda)^2 10^{-K_\lambda l}, \quad (2.10)$$

где l – толщина поглощающего слоя фильтра. Твердотельные абсорбционные фильтры изготавливают из стекла, различных кристаллов. Жидкостные и газовые фильтры делают в виде кювет, наполняемых растворами или газами, селективно пропускающими свет в той области спектра, в которой должен работать спектральный прибор.

В отражающих фильтрах используется свойство большинства металлов селективно отражать падающее электромагнитное излучение. Се-

лективные отражающие фильтры могут быть получены нанесением на подложку чередующихся тонких слоёв с высоким и низким показателем преломления. Оптическая толщина каждого слоя выбирается равной $\lambda / 4$. Отражённые от границ раздела слоёв пучки света оказываются синфазными, что приводит к значительному повышению коэффициента отражения таких зеркал для определённой длины волны.

Дисперсионные фильтры основаны на дисперсии света – зависимости показателя преломления от длины волны. Одна из конструкций такого типа является кюветой, наполненной порошком из прозрачного материала. В кювету заливается жидкость, подобранная так, чтобы для определённой длины волны показатели преломления жидкости и порошка совпадали. Тогда кювета оптически однородна для лучей этой длины волны, но рассеивает излучение других длин волн. Такие фильтры могут изменять длину волны максимума пропускания. Это достигается изменением показателя преломления жидкости либо добавлением другой компоненты, либо изменением температуры.

Интерференционные фильтры принципиально схожи с отражательными многослойными фильтрами, т.е. представляют собой набор отражающих и прозрачных покрытий, нанесённых на прозрачную подложку. Фильтр, предназначенный для выделения какой-либо полосы пропускания, должен иметь оптические толщины слоёв, кратные целому числу полуволн, т.е.

$$\Delta = \frac{\lambda}{2}; \quad \Delta = \frac{2\lambda}{2}; \quad \dots \Delta = \frac{n\lambda}{2},$$

где n – целое число. Очевидно, что изготовив такое покрытие, фильтр будет пропускать не только излучение данной длины волны, но и длины волн, кратные ей, т.е. 2λ ; 3λ ... и $n\lambda$. Для того чтобы излучение высших порядков не накладывалось на излучение первого порядка, интерференционные слои наносят на какое-либо стекло, поглощающее высшие порядки. Интерференционные фильтры изготавливают, работающими как на пропускание, так и на отражение.

Если в фильтре интерференция происходит в поляризованных лучах света, то такие фильтры позволяют выделять очень узкие спектральные интервалы, ширина которых доходит до сотых долей нанометра. Интерференционно-поляризационные фильтры очень удобны в использовании, поскольку позволяют получать высокую степень монохроматизации при большой светосиле прибора. Однако интерференционно-поляризационные фильтры очень сложны в изготовлении и, соответственно, дороги. Тем не менее для ряда специальных задач, когда требуется реализовать в приборе высокое спектральное разрешение с высокой светосилой и при этом обеспечить небольшие габариты и вес прибора, использование интерференционно-поляризационных фильтров оказывается самым предпочтительным способом решения проблемы.

2.4.5. Интерференционные спектральные приборы

В дисперсионных спектральных приборах с призмой разложение электромагнитного излучения в спектр по длинам волн или по частотам осуществляется за счёт дисперсии показателя преломления в оптическом стекле. В приборах с дифракционными решётками спектр получается за счёт дифракции лучей на периодических структурах. Существует ещё один метод разложения излучения по длинам волн – интерференция световых пучков. Поскольку положение максимума интерференционной картины зависит от длины волны, возможно создание таких приборов, в которых изменяется разность хода двух световых пучков. В том случае, если излучение монохроматично, при изменении разности хода будет наблюдаться чередование максимумов и минимумов интенсивности на выходном устройстве (рис. 2.22).

В интерференционных спектральных приборах разложение в спектр по длинам волн не происходит. Регистрируется непосредственно сигнал на выходе, а затем специальные средства обработки сигнала производят разложение зависимости интенсивности в ряд Фурье. Сигнал на выходе

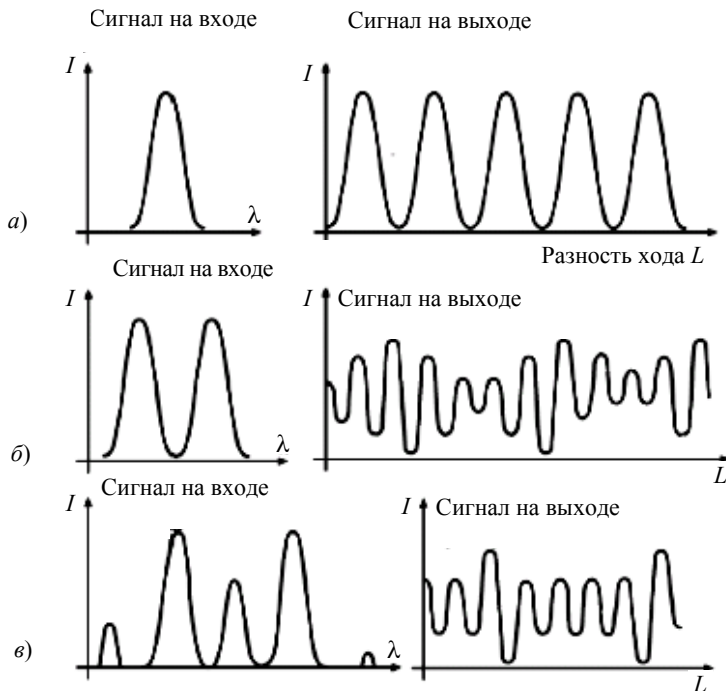


Рис. 2.22. Форма сигналов на выходе приборов:

a – монохроматическое излучение λ_0 ; *b* – две близкорасположенные линии λ_1, λ_2 ; *в* – сложный спектральный состав излучения $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$

интерференционного спектрометра $\varphi(t)$ связан с искомой функцией распределения энергии по длинам волн $I(\lambda)$ соотношением

$$I(\lambda) \approx \int_0^{\infty} \varphi(t) \cos \frac{4\pi v}{\lambda} t dt, \quad (2.11)$$

где v – скорость изменения разности хода в интерференционном спектрометре в направлении осевого луча.

На практике чаще всего используются два принципиально отличных типа интерференционных спектрометров – это Фурье-спектрометры и СИСАМ-спектрометры с селективной амплитудной модуляцией.

Преимущества Фурье-спектрометра перед другими типами спектральных приборов в том, что прибор регистрирует весь световой поток одновременно. Схема расположения узлов Фурье-спектрометра аналогична схеме интерферометра Майкельсона (рис. 2.23).

Если интерферометр Майкельсона осветить светом сложного спектрального состава, то при перемещении одного из зеркал $З$ со скоростью v будет наблюдаться картина, изображённая на рис. 2.22, в. Для каждой монохроматической составляющей излучения λ_0 интенсивность сигнала на выходе будет изменяться периодически

$$I_{\lambda_0}(t) = I'_{\lambda_0} \left(1 + \cos \frac{4\pi v}{\lambda} t \right). \quad (2.15)$$

Частота модуляции $\nu_{\text{mod}} = \frac{2v}{\lambda}$ для разных длин волн различная.

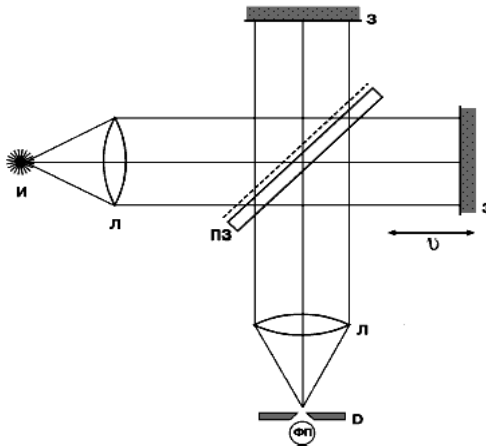


Рис. 2.23. Функциональная схема Фурье-спектрометра:

З – зеркало; ПЗ – полупрозрачное зеркало; Л – линза;

И – источник излучения; D – выходная щель; ФП – фотоприёмник

Если на выходе приёмника установить узкополосный усилитель, настроенный на частоту ν_{mod} , то прибор будет работать как **монохроматор**, т.е. регистрировать излучение на какой-то определённой длине волны. Если установить ряд узкополосных усилителей, то будет регистрироваться излучение по спектру в ряде точек $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ (n – общее число приёмников). При этом все сигналы в отличие от дисперсионных приборов регистрируются одновременно. Максимальная разность хода L определяет разрешающую способность Фурье-спектрометра

$$R = \frac{2L}{\lambda}. \quad (2.13)$$

Если есть необходимость выделить весь спектр источника света, в современных Фурье-спектрометрах используют компьютеры, в которых проводится Фурье-анализ выходного сигнала, зарегистрированного одним приёмником излучения. Условием получения результатов высокого качества является равномерность перемещения подвижного зеркала на всей длине L .

Спектрометры с интерференционной селективной модуляцией (СИСАМ) используют также принцип интерференции двух световых потоков, но в отличие от Фурье-спектрометра СИСАМ работает на одной фиксированной длине волны. Это достигается, например, тем, что в интерферометре Майкельсона, схема которого дана на рис. 2.23, зеркала Z заменяют на дифракционные решётки, повернутые относительно осей падающих пучков на одинаковый угол α .

Недостатком СИСАМа является то, что этот прибор очень сложен в настройке и чувствителен к помехам.

Для создания приборов высокой разрешающей силы в спектроскопии широко используется прибор, известный как *интерферометр Фабри–Перо* или *эталон Фабри–Перо*. Этот прибор является в настоящее время основным в получении высокого спектрального разрешения. Принцип действия эталона Фабри–Перо основан на прохождении света между двумя плоскопараллельными светоделительными поверхностями (рис. 2.24).

Эталон может быть выполнен в виде стеклянной плоскопараллельной пластины или в виде двух плоских зеркал, расположенных параллельно с зеркальными покрытиями на внутренних поверхностях.

При прохождении пучка света через эталон Фабри–Перо в результате многократных отражений от полупрозрачных поверхностей зеркал образуется ряд параллельных световых пучков. Разность хода между соседними пучками может быть вычислена из геометрических соображений и равна

$$\Delta = 2tn \cos \varphi, \quad (2.14)$$

где t – толщина пластины; n – показатель преломления среды в промежутке между зеркалами. Условие максимума интерференции имеет вид

$$2tn \cos \varphi = k\lambda, \quad (2.15)$$

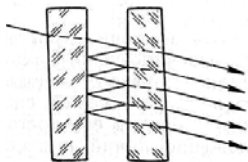


Рис. 2.24. Эталон Фабри–Перо

где k – целое число. Условие максимума выполняется для всех углов, составляющих угол φ с поверхностью. Поэтому если за эталоном поместить линзу, то в её фокусе образуется ряд ярких колец, соответствующих условию максимума. Излучения различных длин волн будут наблюдаться под разными углами, образуя систему концентрических колец.

Такая картина типична для любой плоскопараллельной пластины. Только в обычной пластине пучки очень быстро ослабевают при многократном прохождении. В эталоне Фабри–Перо коэффициент отражения близок к единице, поэтому интенсивность каждого последующего пучка мало отличается от интенсивности предыдущего. Результирующий сигнал на выходе формируется как результат многолучевой интерференции при числе интерферирующих пучков от десяти – для коэффициента отражения зеркал 80%; до 150 – для коэффициента отражения 98%.

У эталона Фабри–Перо кроме высокого спектрального разрешения есть ещё одно важное преимущество перед дисперсионными спектральными приборами с входными щелями. Это преимущество состоит в высокой светосиле прибора. В самом деле, спектральная щель выделяет только малую часть светового потока от источника, зависящую от ширины щели. Чем большего разрешения по длинам волн мы хотим добиться, тем уже должна быть входная щель. Соответственно в спектральный прибор попадает только часть энергии излучения источника света. В эталоне Фабри–Перо таких ограничений нет, т.е. в формировании выходного сигнала участвует весь световой поток, испускаемый источником света.

2.5. ОПТИКО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА ГАЗОВ [1]

2.5.1. Физические основы метода

Абсорбционный метод спектрального анализа газов основан на свойстве веществ избирательно поглощать часть проходящего через них электромагнитного излучения. Спектры поглощения различных веществ (газов, жидкостей, твёрдых тел) охватывают все диапазоны электромагнитного излучения от лучей до радиоволн. Для газового анализа в настоящее время используют в основном ультрафиолетовый ($\lambda \approx 0,2...0,4$ мкм) и инфракрасный ($\lambda \approx 2...10$ мкм) диапазоны электромагнитного спектра.

Полосы поглощения в инфракрасной (ИК) области спектра определяются колебательным и колебательно-вращательным движениями атомов и групп атомов внутри молекул. Абсорбционный спектр в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне обусловлен избирательным поглощением энергии внешними электронами.

Специфичность спектра поглощения позволяет качественно определять состав газовых смесей, а интенсивность абсорбционного спектра связана с количеством поглощающего энергию вещества. Количественное соотношение между концентрацией C определяемого компонента и изменением интенсивности поглощаемого этим компонентом излучения устанавливается законом Бугера–Ламберта–Бера:

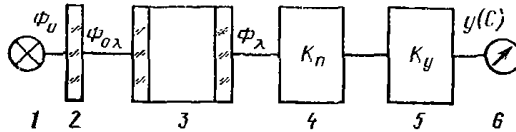


Рис. 2.25. Структурная схема простейшего абсорбционного анализатора

$$\Phi_{\lambda} = \Phi_{0\lambda} e^{-\varepsilon_{\lambda} Cl},$$

где Φ_{λ} – монохроматический поток излучения, прошедший слой исследуемого вещества толщиной l ; C – концентрация анализируемого компонента; ε_{λ} – коэффициент поглощения вещества; $\Phi_{0\lambda}$ – монохроматический поток излучения, входящий в слой вещества.

На рисунке 2.25 приведена структурная схема простейшего абсорбционного анализатора состава вещества, используемого при любой длине электромагнитных волн.

Селективный оптический фильтр 2 выполняет функцию монохроматора и пропускает излучение $\Phi_{0\lambda}$ источника 1 лишь на выбранной длине волны (или в узком интервале длин волн), соответствующей, как правило, максимальному коэффициенту поглощения ε_{λ} определяемого компонента. Фотоприёмник 4 с линейной характеристикой преобразует прошедший через кювету 3 (с анализируемым веществом) поток Φ_{λ} в пропорциональный электрический сигнал.

Измеряемый прибором 6 сигнал $y(C)$ можно представить в виде

$$y(C) = \Phi_0 s_{\lambda} T_{\lambda}(C) K_{\text{п}} K_{\text{у}} = U [1 - A_{\lambda}(C)], \quad (2.16)$$

где s_{λ} – спектральная характеристика (пропускание) оптического фильтра; $K_{\text{п}}$ – коэффициент преобразования фотоприёмника; $K_{\text{у}}$ – коэффициент усиления усилителя 5; $U = \Phi_0 s_{\lambda} K_{\text{п}} K_{\text{у}}$ – обобщённый параметр анализатора; $A_{\lambda}(C)$ – безразмерная величина:

$$A_{\lambda}(C) = (\Phi_{0\lambda} - \Phi_{\lambda}) / \Phi_{0\lambda}.$$

Соотношение (2.16) определяет математическую модель простейшего абсорбционного анализатора или является уравнением его статической характеристики. Из соотношения (2.16) следует, что при $C = 0$ выходной сигнал анализатора достигает максимального уровня, равного U , а с увеличением концентрации $y(C)$ уменьшается по экспоненте, т.е. статическая характеристика прибора нелинейна (рис. 2.26).

Чувствительность анализатора к изменению концентрации определяемого компонента

$$S = \frac{dy(C)}{dC} = U \varepsilon_{\lambda} l e^{-\varepsilon_{\lambda} Cl}. \quad (2.15)$$

Таким образом, чувствительность S прибора растёт при увеличении параметров прибора Φ_0 , s_{λ} , $K_{\text{п}}$, $K_{\text{у}}$ и уменьшается по экспоненте с уве-

личением определяемой концентрации C . Вследствие избирательного характера поглощения излучения веществом важное значение для повышения чувствительности абсорбционного анализатора имеет выбор его спектральных характеристик. Обычно стараются выбрать спектральную характеристику фильтра s_λ таким образом, чтобы в полосе его пропускания коэффициент поглощения определяемого компонента ε_λ достигал максимального значения.

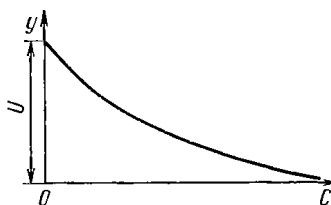


Рис. 2.26. Статическая характеристика анализатора

Вместе с тем, как нетрудно видеть из (2.17), зависимость S от ε_λ и l неоднозначна. С увеличением ε_λ или l чувствительность S сначала возрастает, при $D_\lambda = 1$ достигает максимума, а затем падает. Для приборов, к линейности статических характеристик которых предъявляют жёсткие требования, обычно принимают $D_{\lambda_{\max}} = \varepsilon_\lambda l C_{\max}$, где $D_{\lambda_{\max}}$ — оптическая плотность, соответствующая максимальной концентрации C_{\max} . Это соотношение является критерием выбора длины l рабочей кюветы $l \approx D_{\lambda_{\max}} / (\varepsilon_\lambda C_{\max}) \approx 0,2 / (\varepsilon_\lambda C_{\max})$.

Если анализируемый газ многокомпонентный, и полосы поглощения определяемого и мешающего компонентов частично перекрываются, то показания анализатора зависят также от изменения концентрации C_m мешающих компонентов. Чувствительность анализатора к j -му мешающему компоненту определим по аналогии с (2.17):

$$\frac{dy(C, C_m)}{dC_{mj}} = -U\varepsilon_{\lambda_j} e^{-D_{cm}}, \quad (2.18)$$

где ε_{λ_j} — коэффициент поглощения j -го неопределяемого компонента в полосе пропускания фильтра s_λ .

Отношение $H_j = S/S_j$ определяет показатель избирательности анализатора к j -му мешающему компоненту. Очевидно, чем больше показатель H_j , тем меньше влияние j -го неопределяемого компонента. Для повышения избирательности абсорбционного анализатора при выборе его спектральной характеристики s_λ стараются максимизировать не коэффициент поглощения ε_λ , а показатели H_j для всех наиболее существенных мешающих компонентов. Наилучшая избирательность выявлена в средней и дальней инфракрасных (ИК) областях спектра, где часто удаётся получить $H_j > 10^3$.

Абсорбционному методу анализа свойственна широкая универсальность, что подтверждается следующим: метод позволяет определять концентрации большей части практически важных веществ за исключением некоторых одноэлементных (O_2 , N_2 и др.); чувствительность метода достаточна, чтобы перекрыть все диапазоны изменения концентраций определяемых веществ от микропримесей до 100%; метод допускает относи-

тельно простое аппаратурное оформление, что позволяет автоматизировать абсорбционные анализаторы и широко использовать их в промышленности для непрерывного контроля технологических процессов.

Рассмотренная одноканальная однолучевая схема (см. рис. 2.25) иллюстрирует физические основы и принципы построения аппаратуры абсорбционного метода анализа. Однако на её основе трудно реализовать абсорбционный анализатор с высокими метрологическими характеристиками; поэтому современные промышленные абсорбционные анализаторы реализуют на базе более сложных структурно-избыточных схем, лучше защищённых от влияния основных мешающих факторов. К ним относятся, в частности, дифференциальные и компенсационные схемы анализаторов, рассмотренные далее.

Как указано, при абсорбционном анализе газов в основном используют ИК и ультрафиолетовые (УФ) области спектра. Выбор того или иного спектрального интервала зависит от свойств газовых компонентов.

2.5.2. Газоанализаторы инфракрасного поглощения [1, 5]

Инфракрасные лучи поглощают все газы, молекулы которых состоят не менее чем из двух различных атомов. В газоанализаторах инфракрасного поглощения (оптико-акустических) прерывистый поток инфракрасного излучения, проходящего через слой анализируемой газовой смеси, теряет в ней часть энергии, пропорциональную содержанию определяемого компонента. Остаток энергии поступает в приёмник-преобразователь (лучеприёмник). В качестве лучеприёмников чаще всего используют *оптико-акустические преобразователи*, действие которых основано на способности газов поглощать инфракрасные лучи. При облучении потоком инфракрасных лучей газа, заключённого в замкнутый объём лучеприёмника, давление газа возрастает. Это объясняется тем, что при поглощении молекулами газа квантов радиации их энергия переходит в энергию теплового движения молекул, т.е. повышает температуру газа, а повышение температуры газа, занимающего постоянный объём, вызывает увеличение его давления.

Если периодически прерывать поток радиации, падающий на оптико-акустический преобразователь, то давление газа в нём будет периодически изменяться. Обычно камеру преобразователя наполняют тем компонентом анализируемой газовой смеси, концентрацию которого измеряют. Благодаря этому оптико-акустический преобразователь избирательно поглощает участок спектра падающего на него излучения, который соответствует максимуму поглощения определяемого компонента. Таким образом, оптико-акустический преобразователь удачно совмещает две функции – приёмника ИК-радиации и оптического фильтра, настроенного на полосу поглощения определяемого компонента. Последнее позволяет исключить из схемы оптико-акустического газоанализатора внешний оптический фильтр с характеристикой s_{λ} . По схемам измерения оптико-акустические газоанализаторы (инфракрасного поглощения) можно разделить на две группы: компенсационные и непосредственного измерения.

На рисунке 2.27 показана принципиальная схема компенсационного оптико-акустического газоанализатора для определения содержания CO_2 , CO , CH_4 . Измерительная схема газоанализатора построена по принципу электрической компенсации. Источником инфракрасного излучения являются два нихромовых излучателя 4, помещённые в фокусах металлических сферических зеркал 3. Излучатели питаются от источника 1. Потоки радиации, отражённые зеркалами, поступают в два оптических канала. Оба потока излучения одновременно прерываются **обтюратором** 5 с частотой 6 Гц.

Обтюратор приводится во вращение синхронным электродвигателем 2. Правый оптический канал состоит из рабочей камеры (кюветы) 6, через которую непрерывно протекает исследуемый газ, фильтровой камеры (кюветы) 7 и приёмной камеры 8. Левый оптический канал состоит из сравнительной камеры 14, фильтровой камеры 13 и приёмной камеры 12.

Сравнительная камера заполнена чистым сухим газом, не поглощающим излучение, например азотом, фильтровые камеры 7 и 13 – неопределяемыми (мешающими) элементами газовой смеси, а приёмные камеры 8 и 12 – определяемым компонентом газа. Например, при определении CO фильтровые камеры заполняют смесью $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$, а приёмные камеры – CO , при определении CO_2 фильтровые камеры содержат смесь $\text{CO} + \text{CH}_4$, а приёмные камеры – CO_2 .

Окна всех камер оптических каналов изготовляют из материала, прозрачного для инфракрасных лучей (флюорит, каменная соль, слюда). При прохождении лучистого потока через рабочую камеру он ослабляется из-за поглощения части энергии (тёмные стрелки), соответствующей линии поглощения исследуемого газа. Поток инфракрасного излучения в левом оптическом канале, проходя через сравнительную камеру, не ослабляется. При дальнейшем прохождении обоих лучистых потоков в правом и левом каналах через фильтровые камеры из них поглощаются лучи, соответствующие спектральной области поглощения неопределяемыми компонентами (светлые стрелки).

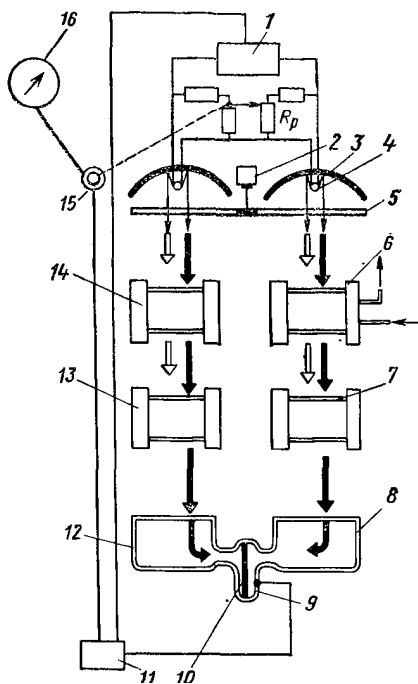


Рис. 2.27. Принципиальная схема компенсационного оптико-акустического газоанализатора

В результате в приёмные камеры 8 и 12 лучеприёмника 9 поступают потоки излучения, разность энергии которых пропорциональна концентрации анализируемого компонента. Возникающие в лучеприёмнике пульсации давления воспринимаются конденсаторным микрофоном. Амплитуда колебаний микрофонной мембраны 10 зависит от разности давлений в правой и левой приёмных камерах, т.е. от концентрации определяемого компонента в газе.

Конденсаторный микрофон включён на вход электронного усилителя 11. Усиленный сигнал поступает на реверсивный двигатель 15, который перемещает движок компенсирующего переменного резистора (КПР) R_p . КПР, включённый в цепь питания правого излучателя, изменяя его накал, компенсирует поглощение инфракрасных лучей в правом оптическом канале. Таким образом, каждому значению содержания определяемого компонента будет соответствовать определённое положение движка КПР и связанной с ним стрелки вторичного прибора 16.

Газоанализаторы подобного типа имеют различные пределы измерения – от сотых долей процента до 100% анализируемого компонента.

Газоанализаторы, построенные на принципе оптической компенсации, используют для определения содержания: окиси углерода в воздухе производственных помещений; окиси углерода и двуокиси углерода – в азотоводородной смеси и конвертированном газе при получении синтетического аммиака; метана в циркуляционной азотоводородной смеси и конвертированном газе производства синтетического аммиака; аммиака в аммиачно-воздушной смеси производства слабой азотной кислоты, в азотоводородной смеси и конвертированном газе производства синтетического аммиака; ацетилена в этиленовой фракции и в газах пиролиза метана; дивинила в холодном контактном газе; изобутилена в бутан-бутиленовой фракции. Компенсация происходит за счёт перемещения заслонки, изменяющей соотношения интенсивностей световых потоков в рабочем и сравнительном каналах.

Описанные газоанализаторы являются дифференциальными (двухлучевыми, двухканальными) компенсационными приборами. Подобную схему имеют современные приборы типа «ГИАМ», «КЕДР» и др. Основной их недостаток – наличие дрейфа нуля шкалы вследствие старения излучателей, загрязнения рабочей кюветы, изменения прозрачности стекол и т.д.

К настоящему времени инфракрасная абсорбционная спектроскопия разработана достаточно хорошо. Около 80% анализаторов этого типа используются для определения CO и CO₂ и для контроля загрязнения окружающей среды.

2.5.3. Газоанализаторы ультрафиолетового поглощения [1, 5]

Эти приборы в основном используют для измерения концентрации паров ртути в воздухе, так как ртуть имеет характерные линии поглощения в ультрафиолетовом диапазоне спектра. Кроме того, газоанализаторы

ультрафиолетового поглощения применяют для измерения концентраций хлора, сероводорода, двуокиси азота и некоторых других веществ.

В качестве источников ультрафиолетового излучения используют ртутные лампы, значительная часть излучения которых является ультрафиолетовым. Для дополнительной монохроматизации излучения источника используют стеклянные светофильтры, которые выбирают в зависимости от положения максимума поглощения анализируемого вещества.

Для преобразования ультрафиолетового излучения в электрический сигнал применяют фотоэлементы и фоторезисторы.

Пучок света, испускаемый лампой (обычно ртутной), монохроматизируется с помощью соответствующих фильтров.

В некоторых приборах монохроматическое излучение разделяется на два пучка, направленные соответственно на кювету, через которую продувается смесь анализируемых газов, и на другую кювету, содержащую газ сравнения (двухлучевой спектрометр). Интенсивности излучения на выходе детектируются и сравниваются с помощью фотоэлементов.

В приборе другого типа (однолучевом спектрометре) пучок света направляется на кювету, через которую продувается газовая смесь. После этой кюветы пучок света разделяется на два пучка, проходящие через два фильтра, один из которых даёт излучение, поглощаемое анализируемым газом, а другой – не поглощаемое. Сопоставление интенсивностей этих потоков света осуществляется с помощью фотоэлементов.

Принципиальная схема газоанализатора ультрафиолетового поглощения с электрической компенсацией приведена на рис. 2.28. Компенсация производится автоматически изменением напряжений, подаваемых на

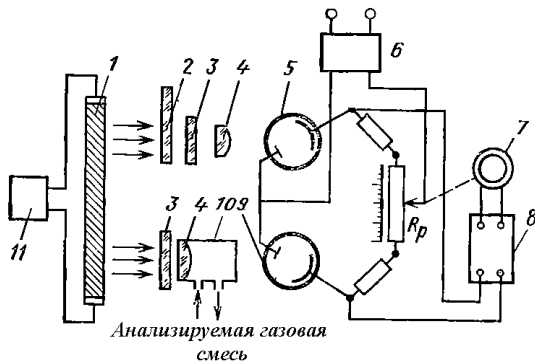


Рис. 2.28. Принципиальная схема газоанализатора ультрафиолетового поглощения с электрической компенсацией:

- 1 – источник ультрафиолетового излучения (ртутно-кварцевая лампа);
- 2 – полупрозрачная пластина; 3 – светофильтр; 4 – линза; 5 и 9 – сравнительный и рабочий фотоэлементы; 6 – блок питания; 7 – реверсивный двигатель;
- 8 – электронный усилитель; 10 – рабочая измерительная кювета;
- 11 – генератор высокой частоты

нижнюю (с рабочим вакуумным фотоэлементом 9) и верхнюю (со сравнительным вакуумным фотоэлементом 5) ветви мостовой схемы. Реверсивный двигатель 7 перемещает движок КПП R_p до тех пор, пока напряжение на входе электронного усилителя 8 не станет равно нулю. Таким образом, положение движка реохорда характеризует содержание анализируемого компонента в газовой смеси, проходящей через кювету 10. Полупрозрачная пластина 2, вводимая вручную в сравнительный оптический канал, служит для периодической проверки и установки нуля шкалы при пропуске через кювету 10 контрольной газовой смеси.

Недостаток (схемы на рис. 2.28) – наличие двух фотоэлементов, которые трудно подобрать с одинаковыми характеристиками.

Важность анализа газового состава сегодня не вызывает сомнений, поскольку она напрямую связана с основными проблемами современной цивилизации: экономией энергии, сырья, контролем качества, оптимизацией промышленных процессов, охраной окружающей среды, совершенствованием медико-биологических методов и т.д.

Сегодня приборы с низкой селективностью уступают дорогу высоко-селективным анализаторам, несмотря на то, что стоимость последних часто довольно высока. В дополнение к этому всё более активизируется разработка простых в обращении и недорогих селективных датчиков, предназначенных для контроля работы котельных установок и автомобильных двигателей.

2.5.4. Фотоколориметрические газоанализаторы

Фотоколориметрические жидкостные и ленточные газоанализаторы применяют для определения микроконцентраций газов, вступающих в цветную реакцию со специально подобранным реактивом. **Колориметрический метод** позволяет определять концентрацию компонента анализируемой смеси по интенсивности окраски вещества, получаемого в результате химической реакции анализируемого компонента со специально подобранным реагентом. Физической основой служит закон Бугера–Ламберта–Бера. Концентрация окрашенных компонентов (или масса прореагировавшего газа) $C = D_\lambda / (\epsilon_\lambda l)$, где D_λ – оптическая плотность; ϵ_λ – коэффициент поглощения; l – длина кюветы.

В автоматических приборах используют дифференциальные схемы, обычно с двумя фоторезисторами или фотоэлементами. Газоанализаторы, в которых концентрацию растворённого вещества определяют по интенсивности окраски, могут быть выполнены с периодической и непрерывной подачей раствора и газа. Более эффективна периодическая подача абсорбента и газа равными порциями через равные промежутки времени.

Фотоколориметрический метод анализа обладает высокой чувствительностью и избирательностью. Высокая чувствительность метода объясняется возможностью накапливания анализируемого компонента в растворе или на индикаторе. В качестве индикатора может служить реагент

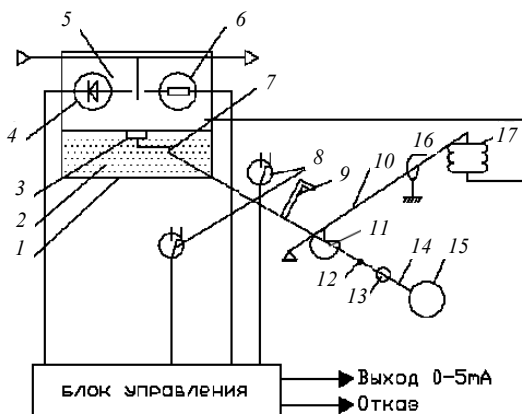


Рис. 2.29. Конструктивная схема датчика порошкового фотоколориметрического газоанализатора

в виде порошка или жидкости. В ленточных газоанализаторах жидким реагентом пропитывают хлопчатобумажные ленты, через которые продувают анализируемые газовые смеси.

Рассмотрим в качестве примера работу газоанализатора, в котором в качестве первичного измерительного преобразователя используют индикаторный порошок. Как правило, эти приборы предназначены для автоматического определения микроконцентраций токсичных газов в воздухе производственных помещений.

Работа датчика порошкового фотоколориметрического газоанализатора типа «Сирена» (рис. 2.29) заключается в том, что от привода 15 через поводковую муфту 14 подаётся вращение на распределительный механизм, который состоит из цилиндрической передачи, образованной шестерней 12 и колесом 13.

На валу колеса установлен кулачок 11, который через рычаг 10 осуществляет циклическое сжатие и растяжение побудителя расхода (сильфона) 17. Ограничитель 16 позволяет регулировать растяжение и сжатие побудителя расхода (сильфона) на строго определённый объём анализируемого воздуха. Дополнительно на валу колеса расположен поводок 9 с магнитом, входящий в зацепление с планкой 7 порошковой камеры 1. Непрерывное вращение колеса преобразуется в периодическое вращение чашки 3 порошковой камеры. При вращении чашки происходит захват ею порции индикаторного порошка 2 и установление её под фотоблоком 5. В это время происходит сжатие сильфона 17. После расцепления поводка с планкой происходит срабатывание герконового переключателя 8, формирующего команду «Установка» для устройства управления, которое в течение времени подачи команды устанавливает заданную величину

освещённости фотоприёмника δ в фотоблоке путём изменения тока через осветитель 4. Далее происходит растяжение сильфона, что обуславливает продув определённого объёма анализируемого воздуха над поверхностью индикаторного порошка. По окончании продува происходит замыкание герконового переключателя δ , который формирует команду «Измерение». По этой команде устройство управления производит отслеживание и запоминание относительного изменения проводимости фотоприёмника вследствие уменьшения его освещённости и выдачу во внешнюю цепь пропорционального этому изменению сигнала (0...5) мА. Далее происходит выброс предыдущей порции порошка, перемешивание её с общей массой, захват новой порции порошка и подача её под отверстие порошковой камеры.

2.6. ТЕРМОКОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ [1]

В основу работы **термокондуктометрических газоанализаторов** положен метод, использующий зависимость электрического сопротивления проводника (терморезистора) с большим температурным коэффициентом сопротивления, помещённого в камеру с анализируемой газовой смесью и нагреваемого током, от теплопроводности окружающей терморезистор смеси. Закономерности, связывающие теплопроводность газовой смеси с её составом, проявляются при условии сведения к минимуму (или поддержания постоянной) доли теплоты, передаваемой от терморезистора конвекцией и излучением. Этого условия достигают оптимизацией режима работы терморезистора, выбором конструктивных характеристик терморезистора и камеры, ограничением рабочей температуры терморезистора (как правило, не выше 200 °С).

В таблице 2.1 приведены абсолютные и относительные значения коэффициента теплопроводности некоторых газов при температуре 0 °С и абсолютном давлении 0,1 МПа.

2.1. Теплопроводность некоторых газов

| Газ | λ_r , кВт/(м·°С) | λ_r/λ_v | Газ | λ_r , кВт/(м·°С) | λ_r/λ_v |
|----------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|
| Азот | 23,72 | 0,996 | Оксид углерода | 22,94 | 0,965 |
| Аммиак | 21,33 | 0,879 | Сернистый ангидрид | 8,17 | 0,344 |
| Водород | 169,60 | 7,130 | Сероводород | 12,79 | 0,538 |
| Воздух | 23,78 | 1,000 | Углекислый газ | 14,59 | 0,614 |
| Двуокись азота | 42,71 | 1,796 | Хлор | 7,65 | 0,322 |
| Кислород | 24,16 | 1,016 | Водяной пар (при 100 °С) | 23,15 | 0,973 |
| Метан | 31,38 | 1,320 | | | |

Примечание: λ_r и λ_v – теплопроводности соответственно газового компонента и воздуха.

Для практического применения зависимость теплопроводности газовой смеси от состава удовлетворительно описывается уравнением, аддитивным относительно теплопроводностей отдельных компонентов смеси:

$$\lambda_{\text{см}} = C_1\lambda_1 + C_2\lambda_2 + \dots + C_n\lambda_n, \quad (2.19)$$

где C_1, C_2, \dots, C_n – концентрации компонентов в долях единицы; $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ – теплопроводности компонентов.

Как следует из уравнения (2.19), для бинарной газовой смеси с различными теплопроводностями компонентов теплопроводность смеси является однозначным критерием состава. Это справедливо и для квазибинарной многокомпонентной смеси, в которой теплопроводность λ_1 определяемого компонента с концентрацией C_1 значительно отличается от теплопроводности $\lambda_{\text{н.к}}$ неопределяемых компонентов: $\lambda_{\text{см}} = \lambda_1 C_1 + \lambda_{\text{н.к}}(1 - C_1)$.

Существует ряд известных схемных и конструктивных методов, позволяющих использовать термокондуктометрический метод для определения состава многокомпонентных смесей, существенно отличающихся от квазибинарных, однако чаще всего этот метод используют для определения состава бинарных и квазибинарных смесей.

Простейшая принципиальная схема термокондуктометрического анализатора приведена на рис. 2.30. В плечи измерительного неуравновешенного моста включены одинаковые терморезисторы 5; два из них размещены в рабочих камерах 1 и 3, через которые проходит анализируемый газ, и включены в противоположные плечи моста, а два других размещены в сравнительных камерах 2 и 4, заполненных или продуваемых сравнительным газом известного и постоянного состава (например, воздухом).

Если анализируемая газовая смесь отличается по теплопроводности от сравнительного газа, то температура, а, следовательно, и сопротивление терморезисторов в рабочих камерах отличаются от температуры и сопротивления терморезисторов в сравнительных камерах. Сила тока в диагонали моста зависит от величины разбаланса моста, т.е. от содержания искомого компонента в газовой смеси. Для неуравновешенного моста сила тока в диагонали

$$I \approx \frac{I_0}{2} \frac{\Delta R}{R + R_{\text{мБ}}},$$

где I_0 – сила тока питания моста; R – сопротивление терморезисторов 5; ΔR – изменение сопротивлений плеч моста в рабочих камерах 1 и 3; $R_{\text{мБ}}$ – сопротивление милливольтметра.

Из этого уравнения видно, что измерения следует проводить при $I_0 = \text{const}$, так

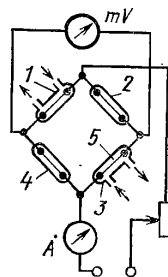


Рис. 2.30. Схема термокондуктометрического газоанализатора

как только в этом случае I однозначно зависит от ΔR , т.е. от содержания искомого компонента в газовой смеси.

Зависимость силы тока в диагонали моста от температур терморезисторов и стенок измерительных камер выражается уравнением

$$I = k[(T_{\text{н}} - T_{\text{ст}}) - (T_{\text{н0}} - T_{\text{ст0}})], \quad (2.20)$$

где k – постоянная прибора; $T_{\text{н}}$ – абсолютная температура терморезистора в рабочей камере; $T_{\text{ст}}$ – абсолютная температура стенки внутри рабочей камеры; $T_{\text{н0}}$ – абсолютная температура терморезистора в сравнительной камере; $T_{\text{ст0}}$ – абсолютная температура стенки внутри сравнительной камеры. Уравнение (2.20) можно представить в виде

$$I = k[(T_{\text{н}} - T_{\text{н0}}) - (T_{\text{ст}} - T_{\text{ст0}})] \quad (2.21)$$

Отсюда следует, что измерение содержания анализируемого компонента возможно лишь при условии равенства температур стенок внутри рабочих и сравнительных камер, т.е. при $T_{\text{ст}} - T_{\text{ст0}} = 0$. В этом случае справедлива однозначная зависимость силы тока в диагонали измерительного моста от температуры терморезистора в рабочей камере $I = f(T_{\text{н}})$.

Основные причины погрешностей в термокондуктометрических газоанализаторах: колебания температуры окружающей среды, вызывающие изменение температуры стенки измерительных камер; колебания напряжения источника питания измерительного моста; изменение скорости продувки газовой смеси через рабочие камеры. Наличие неопределяемых компонентов, в частности, водяных паров. Влияние температуры окружающей среды на показания термокондуктометрических газоанализаторов снижают объединением всех измерительных камер в массивном металлическом моноблоке с достаточной поверхностью для отдачи теплоты, выделяемой нагревательными элементами. В газоанализаторе обычно предусматривают систему термостатирования блока преобразования.

Для устранения влияния колебаний напряжения источника питания применяют стабилизаторы напряжения или тока.

Скорость прохождения газовой смеси через измерительные газовые камеры влияет как на количество уносимой газовой смесью теплоты (и вследствие этого степень охлаждения нагревательных элементов), так и на динамические свойства газоанализатора – его постоянную времени. Выбранную оптимальную скорость в процессе работы газоанализатора следует поддерживать постоянной. Для этого используют различные стабилизаторы и регуляторы расхода.

При невозможности отбора на анализ газовых смесей с постоянной влажностью чаще всего смеси подвергают полной осушке перед подачей в прибор.

Термокондуктометрические газоанализаторы применяют для определения H_2 , He , CO_2 , SO_2 , NH_3 , Ar , Cl_2 , HCl в технологических смесях различного состава.

2.7. ТЕРМОМАГНИТНЫЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ [1]

Кислород обладает особым физическим свойством – парамагнетизмом. Магнитные свойства веществ проявляются в способности намагничиваться под действием внешнего магнитного поля. Для газов, которые относятся к неферромагнитным веществам, намагничённость $J = \chi H$, где H – напряжённость магнитного поля; χ – коэффициент пропорциональности, называемый объёмной магнитной восприимчивостью вещества. Для парамагнитных веществ, которые притягиваются магнитным полем, $\chi > 0$, а для диамагнитных веществ, которые выталкиваются из магнитного поля, $\chi < 0$.

Удельная магнитная восприимчивость газа (отнесённая к 1 кг вещества)

$$k = \chi / \rho, \quad (2.22)$$

где ρ – плотность газа.

В зависимости от абсолютного давления p и температуры T плотность газа

$$\rho = pM / (RT), \quad (2.23)$$

где M – молекулярная масса; R – газовая постоянная.

С учётом выражения (2.22) и (2.23) можно записать выражение для объёмной восприимчивости диамагнитных газов, $\chi = k\rho = k\rho M / (RT)$, или

$$\chi = \chi_0 \rho T_0 / (\rho_0 T), \quad (2.24)$$

где χ_0 – объёмная магнитная восприимчивость при нормальных условиях (температура $T_0 = 273,15$ К и давление $P_0 = 101\,325$ Па).

В основном все газы немагнитные и диамагнитные. И только кислород и окислы азота являются парамагнитными в интервале температур до 80 °С. Для кислорода (парамагнитного газа) согласно закону Кюри $k = C/T$ (где C – постоянная Кюри) и $\chi = C\rho / T = C\rho M / (RT^2)$, или

$$\chi = \chi_0 \rho T_0^2 / (\rho_0 T^2). \quad (2.25)$$

Из выражения (2.25) следует, что χ зависит от температуры и давления, а, следовательно, и от плотности.

Объёмная магнитная восприимчивость смеси газов, которые не вступают в химическое взаимодействие, подчиняется правилу аддитивности:

$$\chi_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n \chi_i c_i.$$

Использование парамагнитных свойств кислорода положено в основу принципа действия термомагнитных газоанализаторов. На рисунке 2.31

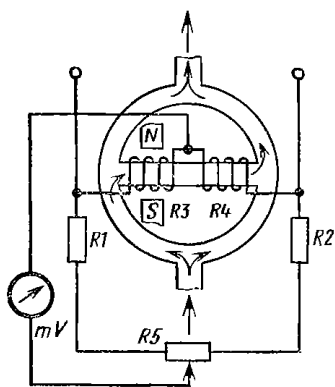


Рис. 2.31. Схема термомагнитного газоанализатора с кольцевой камерой

приведен один из вариантов схемы датчика подобных приборов. Датчик состоит из кольцевой камеры с горизонтальной стеклянной трубкой, помещённой между полюсами постоянного магнита так, что магнитное поле создаётся на одной стороне измерительной переключки. На стеклянную переключку навита двухсекционная нагреваемая обмотка из тонкой платиновой проволоки. Секции обмоток представляют собой два плеча неуравновешенного моста и служат измерительными элементами. Двумя другими плечами являются манганиновые резисторы $R1$ и $R2$.

При наличии в газовой смеси кислорода часть потока ответвляется в переключку, где образуется поток газа в направлении слева направо (от большей напряжённости магнитного поля к меньшей). Образующийся конвекционный поток газа переносит теплоту от обмотки $R3$ к $R4$, вследствие чего изменяются температура секций ($R3$ охлаждается, $R4$ нагревается) и их сопротивление. Разность сопротивлений функционально связана с концентрацией кислорода в исследуемой газовой смеси. Разбаланс моста измеряется вторичным прибором, шкала которого отградуирована в единицах концентрации кислорода. Измерительный мост питается постоянным током от стабилизированного источника питания. Резистор $R5$ служит для регулирования силы тока питания моста.

Для обеспечения постоянства температуры датчик необходимо термостатировать. При больших концентрациях кислорода скорость термомагнитной конвекции становится настолько большой, что перераспределение температур между секциями измерительной обмотки нарушается, и чувствительность прибора падает. Если кислород содержится в больших количествах, то применяют газоанализаторы, в которых для уменьшения скорости термомагнитного потока создаётся противоположно направленный поток тепловой конвекции. С этой целью измерительную переключку датчика располагают вертикально так, что конец трубки в магнитном поле расположен сверху. Для повышения чувствительности прибора уменьшают напряжённость магнитного поля и повышают температуру измерительной обмотки.

Такие газоанализаторы используют для контроля чистоты кислорода при его содержании от 20 до 100%. Основная погрешность прибора $\pm 5\%$. Основными источниками погрешностей при термомагнитном методе из-

мерения являются изменения температуры окружающей среды, влияющей на объёмную магнитную восприимчивость газовой смеси

Иначе работает газоанализатор с диффузионными камерами, содержащими четыре нагретые до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ платиновыми нагревательными элементами со стеклянным покрытием, установленными по одному в каждой из двух измерительных 4 и двух сравнительных камер (рис. 2.32) и включёнными в мостовую измерительную схему. Соответственно наконечникам магнитных полюсов измерительных камер сравнительные камеры для компенсации термической асимметрии имеют по два ложных наконечника. Обновление анализируемого газа 1 происходит путём диффузии сверху через продольную щель в камерах. Холодный кислород, попавший в камеру, поступает в зону действия источника тепла 2, нагревается до температуры выше точки Кюри, становится диамагнитным и выталкивается из магнитного поля. Образуется движение газа – термомагнитная конвекция, интенсивность которой определяется концентрацией кислорода в анализируемой смеси. При этом происходит изменение температуры и сопротивления нагревателя – платиновой проволочки. На рисунке 2.32 показана схема газоанализатора, работающего по дифференциальной схеме. Два других нагревательных элемента находятся в газовой среде 5 с постоянным составом. Напряжение разбаланса такого моста зависит от концентрации O_2 .

Минимальный диапазон измерения составляет $0...2\%$ (объёмн.) O_2 . Выходным сигналом является напряжение постоянного тока, уровень которого может быть выбран различным, или другой унифицированный сигнал. Создание диапазонов с подавлением нуля происходит путём подачи в одну измерительную и одну сравнительную камеры сравнительного газа, например чистого кислорода при диапазоне $95...100\%$ O_2 или воздуха при диапазоне $18...21\%$ O_2 , что позволяет выполнить дифференциальные измерения.

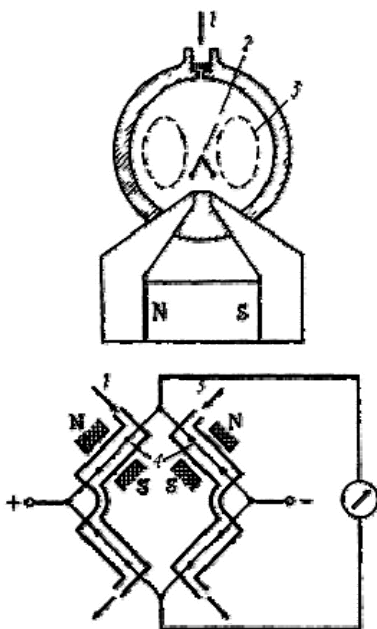


Рис. 2.32. Схема термомагнитного газоанализатора с диффузионной камерой

2.8. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ НЕФЕЛОМЕТРЫ И ТУРБИДИМЕТРЫ

При прохождении через дисперсную систему, содержащую взвесь твёрдых частиц в растворителе, луч света рассеивается, причём зависимость интенсивности I светового пучка, прошедшего в системе расстояние от первоначальной интенсивности I_0 , имеет вид

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l},$$

где ε – показатель рассеяния.

Это выражение по форме совпадает с законом Ламберта–Бера, определяющим уменьшение интенсивности светового пучка, распространяющегося в поглощающей, но не рассеивающей среде. Различие состоит в том, что вместо показателя поглощения использован показатель рассеяния, который также во многих случаях зависит от длины волны проходящего света.

Если среда, через которую проходит луч света, не только рассеивает, но и поглощает, то изменение интенсивности луча можно выразить зависимостью

$$I = I_0 \cdot 10^{-(n+\varepsilon)l},$$

где $(n + \varepsilon)$ – показатель ослабления.

Мутность дисперсных систем определяется действием различных факторов в зависимости от соотношения размеров твёрдых частиц и длины световой волны. Если длина волны падающего света значительно больше размера частиц, то возникает так называемый эффект Гиндаля, заключающийся в дифракции световой волны, т.е. огибании частицы на её пути. Если же длина световой волны меньше линейных размеров взвешенных частиц, то рассеяние света мутной средой объясняется как преломлением света на границе раздела твёрдой и жидкой фаз, так и отражением света частицами.

В любом случае световая энергия рассеянных лучей зависит от числа частиц дисперсной системы. Концентрацию взвешенного вещества можно определить с помощью двух родственных приборов – нефелометров и турбидиметров.

Нефелометры – это приборы, принцип действия которых основан на измерении интенсивности светового потока, рассеянного твёрдыми частицами. **Турбидиметрами** называют приборы, основанные на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через дисперсную систему.

Таким образом, при нефелометрическом анализе измеряют интенсивность I_p светового потока, рассеянного в направлении, перпендикулярном направлению луча с интенсивностью I_0 , а при турбидиметрическом методе определяют интенсивность I светового потока, выходящего из кюветы в направлении падающего луча. Оба метода наиболее эффективны при измерении малых концентраций взвешенного вещества (порядка $0,1 \text{ кг/м}^3$).

3. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ [1, 5]

3.1. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ ГАЗОВ

К методам измерения влажности газов относятся следующие методы.

Психрометрический метод основан на психрометрическом эффекте, т.е. на зависимости скорости испарения влаги в окружающую среду от влажности этой среды. Скорость (интенсивность) испарения возрастает с уменьшением влажности газа.

Метод точки росы заключается в определении температуры, до которой необходимо охладить (при неизменном давлении) ненасыщенный газ для того, чтобы привести его к состоянию насыщения. Зная температуру точки росы, можно определить абсолютную влажность газа по таблицам насыщенного водяного пара.

Сорбционный метод основан на поглощении влаги из анализируемой среды каким-либо гигроскопическим веществом. Количество поглощаемой влаги определяют по изменению массы или других параметров влагосорбирующих материалов. В зависимости от этого различают следующие разновидности сорбционного метода:

– *сорбционно-электролитический*: о влажности судят по изменению электрической проводимости плёнки с нанесённым на неё поглотителем влаги (сорбентом); в качестве сорбента чаще всего используют хлористый литий или фтористый барий со смесью поваренной и сегетовой солей;

– *сорбционно-кулонометрический метод*: влажность определяют по количеству электричества, затрачиваемого на электролиз влаги, которая поглощена плёнкой частично гидратированной пятиоксида фосфора; разновидность этого метода сорбционно-кулонометрический диффузионный, при котором сорбент отделяется от анализируемой среды пористой перегородкой (диффузионным барьером), пропускающей только часть влаги, массу которой определяют электролизом;

– *пьезосорбционный метод*: использует зависимость собственной частоты колебаний кварцевого резонатора от массы вещества, нанесённого на поверхность кварцевой пластины;

– *сорбционно-деформационный метод*: использует зависимость размеров некоторых влагосорбирующих материалов от влажности окружающей среды; в качестве чувствительных элементов в этих приборах применяют капроновую нить, различные плёнки;

– *сорбционно-массовый метод*: основан на свойстве некоторых веществ (силикагель, хлористый кальций, хлористый литий, фосфорный ангидрид и др.) поглощать влагу; абсолютную влажность газа определяют по увеличению массы поглотителя и количеству пропущенного через поглотитель газа;

– *сорбционно-термический метод*: основан на измерении количества теплоты, выделяющейся при сорбции влаги гигроскопическим материалом.

Последние три разновидности сорбционного метода используют преимущественно в лабораторной практике.

Конденсационный метод основан на охлаждении исследуемого газа в холодильнике до полной конденсации содержащейся в нём влаги; количество влаги в газе определяют по объёму воды, выделившейся в холодильнике.

Спектрометрический метод использует зависимость поглощения излучений от влажности исследуемого газа (применяют инфракрасное, ультрафиолетовое и радиоактивное излучение).

Электрохимический метод (метод К. Фишера) основан на измерении электрического потенциала, возникающего в растворе (растворе Фишера), подвергнутого возгонке металлического йода, безводного пиридина и сухого сернистого ангидрида в метаноле при попадании в него воды.

Метод теплопроводности основан на различии теплопроводности сухого и влажного газа.

3.1.1. Психрометрический метод

Для измерения психрометрического эффекта психрометр имеет два одинаковых термометра, у одного из которых (мокрого) тепловоспринимающая часть всё время остаётся влажной, так как соприкасается с гигроскопическим телом, всасывающим воду из сосуда. При испарении влаги с увлажнённой поверхности мокрого термометра его температура понижается. В результате между сухим и мокрым термометрами создаётся разность температур, называемая психрометрической разностью.

Зависимость относительной влажности φ от психрометрической разности $t_c - t_b$ имеет вид

$$\varphi = [P_b - A(t_c - t_b)]/P_c,$$

где P_b – давление насыщенных паров испытуемой среды при температуре t_b влажного термометра; P_c – давление насыщенных паров испытуемой среды при температуре t_c сухого термометра; A – психрометрический коэффициент, зависящий от конструкции психрометра, скорости обдувания влажного термометра газом и давления газа. Коэффициент A определяют по психрометрическим таблицам, составленным для психрометров определённых конструкций. Наибольшее влияние на величину A оказывает скорость обдувания влажного термометра. В промышленных психрометрах предусматривают устройства, обеспечивающие постоянную скорость газового потока не менее 3...4 м/с. Эти психрометры называют **аспирационными**. Психрометры без обдува называют *статическими*.

На рисунке 3.1 приведена принципиальная схема электрического психрометра с термометрами сопротивления. (В электрических психрометрах также применяют термометры термоэлектрические, полупроводниковые)

Измерительная часть прибора состоит из двух мостов I и II. Оба моста питаются переменным током от обмотки силового трансформатора элек-

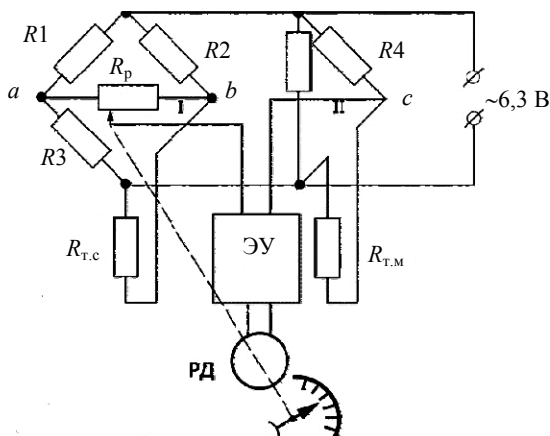


Рис. 3.1. Схема электрического психрометра

тронного усилителя и имеют два общих плеча $R1$ и $R3$. Сухой термометр сопротивления $R_{т.с}$ включён в плечо моста I , мокрый $R_{т.м}$ в плечо моста II .

Мост I образован постоянными резисторами $R1$, $R2$, $R3$, $R_{т.с}$, а мост II – резисторами $R1$, $R3$, $R4$, $R_{т.м}$. Разность потенциалов на вершинах a и b диагонали моста I пропорциональна температуре сухого термометра сопротивления, а разность потенциалов на вершинах a и c – температуре мокрого термометра сопротивления.

Падение напряжения между точками b и c диагонали двойного моста пропорционально разности температур сухого и мокрого термометров сопротивления. Равновесие измерительной схемы устанавливается автоматически изменением положения движка R_p , приводимого в движение реверсивным двигателем (РД). Одновременно перемещается стрелка прибора.

Шкала прибора отградуирована в единицах измерения относительной влажности (%). При отрицательных температурах (не очень низких) для смачивания мокрого термометра применяют 3%-ный водный раствор формальдегида.

Преимущества психрометрического метода – достаточная точность при положительных температурах и незначительная инерционность; недостатки – зависимость результатов измерения от скорости движения газов и колебаний атмосферного давления, уменьшение чувствительности и рост погрешности с понижением температуры.

3.1.2. Метод точки росы

Предусматривает охлаждение испытуемого газа до наступления насыщения, т.е. до точки росы. Методом точки росы можно измерять влажность газа при любых давлениях.

При постоянном давлении **точка росы** не зависит от температуры исследуемого газа. Для определения момента наступления точки росы обычно используют охлаждаемое металлическое зеркало, температуру которого в момент выпадения на нём конденсата фиксируют как точку росы. Рабочая поверхность зеркала должна быть обезжирена. В автоматических приборах появление точки росы на зеркальной поверхности определяется обычно по ослаблению светового потока, отражённого от зеркала и воспринимаемого фотоприёмником. Охладителем является полупроводниковый термоэлектрический насос, работающий по принципу **эффекта Пельтье**. Этот эффект состоит в повышении температуры одного спаия и понижении температуры другого спаия при прохождении тока в термоэлектрической цепи. Как было указано ранее, точка росы определяется по температуре, при которой жидкая и газовая фазы воды (в данном случае любого вещества) находятся в равновесии. Температура, при которой пар и твёрдая фаза воды находятся в термодинамическом состоянии равновесия, называется точкой замерзания. Каждой температуре точки росы соответствует только одно значение давления насыщенного пара. Поэтому, измеряя температуру точки росы при известном значении давления, всегда можно найти абсолютную влажность. Оптический способ определения влажности является оптимальным методом, которому соответствует минимальный гистерезис. Стоимость оптического гигрометра намного выше, чем у предыдущих датчиков, но он позволяет отслеживать низкие уровни содержания воды в продукции, что приводит к повышению её качества, делает эту цену вполне оправданной. Основным элементом оптического гигрометра является зеркало, температура поверхности которого точно регулируется с помощью термоэлектрического насоса. Пороговая температура зеркала настраивается на температуру точки росы. Исследуемый воздух с помощью насоса прогоняется над поверхностью зеркала. Если температура зеркала пересекает точку росы, на его поверхности конденсируются капли воды. При этом отражающие свойства зеркала изменяются, поскольку капли воды рассеивают лучи света, что детектируется соответствующим фотодетектором.

На рисунке 3.2 показана принципиальная схема конденсационного гигрометра точки росы.

Гигрометр с охлаждаемым зеркалом состоит из термоэлектрического насоса, работающего на эффекте Пельтье. Этот насос отводит тепло от поверхности тонкого зеркала, внутрь которого встроены детектор температуры, входящий в состав цифрового термометра, отображающего температуру зеркала. Данный датчик является дифференциальным устройством, в котором верхняя оптопара – светоизлучающий диод (СИД) и фотодетектор – используется для компенсации дрейфа, а вторая (нижняя) – для измерения коэффициента отражения зеркала. Симметричность датчика регулируется с помощью клиновидного оптического балансира, разме-

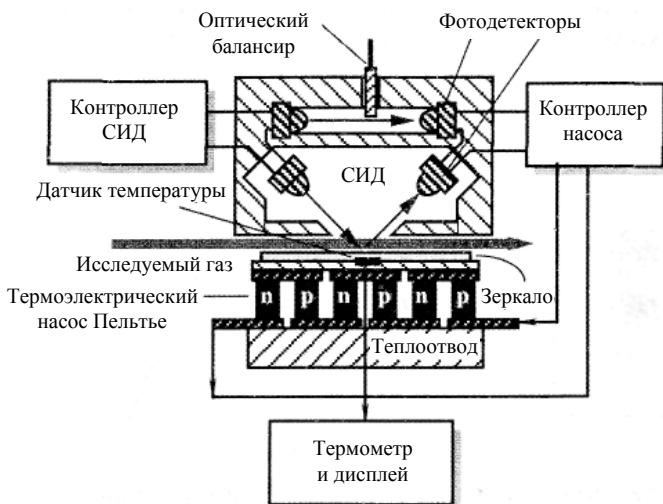


Рис. 3.2. Принципиальная схема конденсационного гигрометра точки росы

щённого на пути лучей света верхней оптопары. Нижняя оптопара наклонена под углом 45° к зеркалу. При температуре выше точки росы поверхность зеркала является сухой, а его отражающая способность – максимальной. Под управлением контроллера насос снижает температуру зеркала. При появлении капель воды отражающая способность зеркала резко падает, что вызывает уменьшение тока фотодетектора. Сигнал фотодетектора поступает на контроллер, который должен подавать на насос такой ток, чтобы температура зеркала оставалась равной точке росы, при которой не происходит ни дополнительной конденсации влаги, ни её выпаривания с поверхности. В действительности, при этой температуре молекулы воды то прилипают к зеркалу, то отрываются от него, но среднее количество конденсата остаётся неизменным, т.е. устанавливается равновесие.

Поскольку полученная температура зеркальной поверхности точно определяет действительную точку росы, этот метод считается наиболее прецизионным способом измерения влажности. В рассмотренном датчике отсутствует гистерезис, а его чувствительность составляет $0,03^\circ\text{C}$ от температуры точки росы. Этот метод имеет ряд недостатков: сравнительно высокую стоимость, возможность загрязнения зеркальной поверхности и достаточно высокое потребление электроэнергии тепловым насосом. Проблема, связанная с загрязнением, решается при помощи фильтров и специальной техники охлаждения зеркала, при которой температура сначала понижается ниже точки росы, чтобы выступило много конденсата, а потом резко нагревается. Это позволяет смыть загрязнение и оставить поверхность чистой.

Существуют влагомеры с несколько изменённым принципом действия. В них температура зеркала поддерживается постоянной, а конденсат выпадает на поверхности при изменении давления газов.

3.1.3. Сорбционно-электролитические влагомеры

Влажность газа определяют по электрической проводимости ненасыщенных водных растворов электролитов, содержащихся во влагочувствительном элементе (электролитические гигрометры).

В электролитическом гигрометре (рис. 3.3) в качестве влагочувствительного элемента используется хлористый литий. Насыщенный раствор хлористого лития нагревается до температуры, при которой **парциальное давление** водяного пара над раствором равно парциальному давлению паров в окружающей атмосфере. Следовательно, по принципу действия электролитические гигрометры с подогреваемым преобразователем аналогичны гигрометрам точки росы, но обладают тем преимуществом, что нагреть преобразователь значительно легче и проще, чем охладить зеркало прибора точки росы.

Чувствительный элемент прибора представляет собой тонкостенную трубку *б* из коррозионно-стойкой стали, покрытую слоем стеклянной ваты *4*, которая пропитана раствором хлористого лития. На стеклянную вату намотаны изолированные одна от другой спирали *5* (электроды) из серебряной проволоки. Внутри трубки *б* помещается малоинерционный термометр сопротивления *3*, к которому подключён измерительный прибор *2*. Серебряные спирали питаются переменным током (во избежание поляризации) напряжением 25...30 В.

При подаче напряжения на серебряные спирали через раствор хлористого лития проходит электрический ток, нагревая раствор до температуры кристаллизации хлористого лития; образование твёрдой соли приводит к резкому увеличению сопротивления пространства между электродами, сила тока уменьшается, температура преобразователя снижается. Понижение температуры продолжается до тех пор, пока вследствие поглощения влаги из окружающей среды проводимость раствора между электродами вновь не повысится, что вызовет увеличение

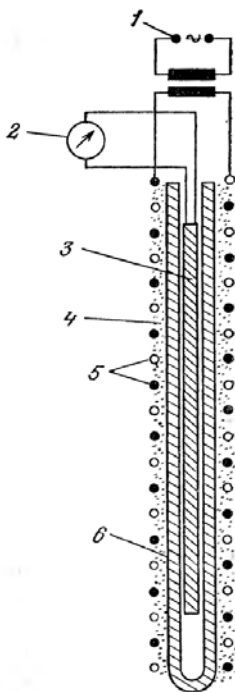


Рис. 3.3. Принципиальная схема электролитического гигрометра

силы тока и повышение температуры преобразователя. Таким образом, температура в преобразователе автоматически поддерживается на уровне равновесной, зависящей от температуры точки росы и соответствующей влажности окружающей преобразователь газовой среды.

Для точного измерения влажности температура исследуемого газа должна быть ниже равновесной температуры чувствительного элемента, но выше точки росы.

Вторичный прибор, подключённый к термометру сопротивления (уравновешенный мост или логометр), градуируют в единицах абсолютной влажности. При наличии второго термометра сопротивления, измеряющего температуру окружающей среды, можно измерять относительную влажность.

Электролитический гигрометр можно применять для любых газов, не воздействующих на раствор хлористого лития. Градуировка преобразователей устойчива во времени; преобразователи взаимозаменяемы. Показания приборов не зависят от давления. Основной недостаток влагомеров с подогревными преобразователями – узкие пределы их применения.

3.1.4. Сорбционно-кулонометрические влагомеры

Принципиальная схема кулонометрического влагомера приведена на рис. 3.4.

Во внутреннем канале цилиндрического пластмассового корпуса 1 размещены два металлических электрода 2, выполненных в виде несоприкасающихся спиралей. Между электродами нанесена плёнка 3 частично гидратированной пятиокиси фосфора, обладающей очень хорошей высушивающей способностью. Через чувствительный элемент в направлении, указанном стрелкой, непрерывно проходит анализируемый газ со строго постоянным расходом. Геометрические размеры чувствительного элемента и расход анализируемого газа подбирают таким образом, чтобы влага практически полностью извлекалась из газа. Обычно длина канала чувствительного элемента несколько десятков сантиметров, диаметр – 0,5... 2,0 мм; диаметр электродов (платиновых, родиевых) не более 0,2 мм.

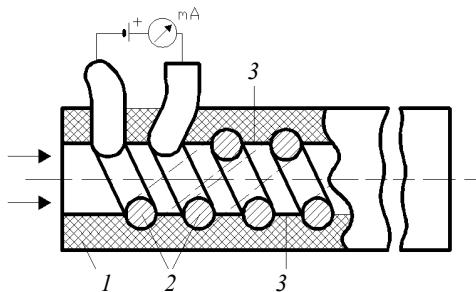


Рис. 3.4. Принципиальная схема кулонометрического влагомера

Поглощённая влага, соединяясь с веществом плёнки 3, образует концентрированный раствор фосфорной кислоты с высокой удельной электрической проводимостью.

К электродам подключён источник постоянного напряжения, которое должно превышать потенциал разложения воды; поэтому одновременно с поглощением влаги происходит её электролиз. Получающиеся в процессе электролиза кислород и водород уносятся потоком анализируемого газа. В установившемся режиме количество поглощённой и разложённой в единицу времени воды одинаково и, следовательно, в соответствии с законом Фарадея, сила тока, измеряемая микроамперметром, включённым последовательно с источником питания, является мерой концентрации влаги в анализируемом газе. При этом предполагают, что сила тока, обусловленная побочными явлениями проводимости, ничтожно мала, и ею можно пренебречь.

$$W = I / QЭ,$$

где W – влажность, г/см³; I – сила тока электролиза, А; Q – расход газа, см³/с; Э – электрохимический эквивалент.

Преимущества кулонометрических влагомеров – независимость показания от напряжения источника питания и состава газа. Частичное загрязнение плёнки сорбента и даже унос части плёнки существенно не влияют на показания прибора. Метод является абсолютным и не требует градуировки прибора на эталонных газовых смесях.

Серьёзное ограничение – требование отсутствия в анализируемых газах следов компонентов, имеющих щелочную реакцию. Даже небольшие примеси аммиака или аминов приводят к быстрому выходу из строя чувствительных элементов прибора. Примеси паров спиртов в анализируемом газе могут привести к значительному искажению в показаниях прибора, так как спирты гидролизуются на пятиокиси фосфора с образованием воды. Мешающие компоненты можно удалить использованием соответствующих фильтров.

Сорбционно-кулонометрические влагомеры применяют для измерения микроконцентрации влаги в газах.

На рисунке 3.5 дана принципиальная схема диффузионного кулонометрического влагомера. На центральном цилиндрическом стержне 1 из электроизоляционного материала размещены два спиральных металлических электрода 2. Между электродами нанесён слой 3 частично гидратированной пятиокиси фосфора. Миллиамперметр подключён непосредственно к торцовым металлическим вставкам 4. Соосно со стержнем расположена проницаемая для влаги перегородка 5 (из полимерных плёнок, металлокерамики и т.п.), образующая диффузионный барьер. Можно использовать и непроницаемые материалы (металлы, стекло и др.); но тогда в перегородке просверливают каналы, по которым водяные пары диффундируют к поверхности чувствительного элемента, покрытой пятиокисью фосфора.

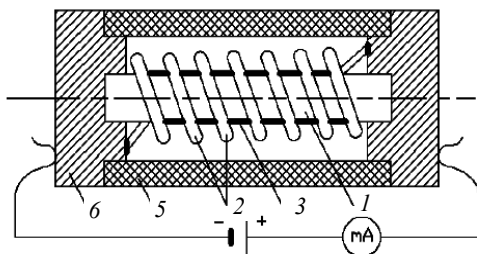


Рис. 3.5. Принципиальная схема диффузионного кулонометрического влагомера

Преобразователь можно помещать непосредственно в технологический аппарат или трубопровод, через который протекает анализируемый газ.

Количество влаги, поступающей к активной плёнке чувствительного элемента в единицу времени, определяется диффузионным сопротивлением барьера и концентрацией влаги в анализируемом газе. Конструктивные параметры чувствительного элемента подбирают так, чтобы вся поступающая к активной плёнке влага поглощалась и подвергалась электролизу. В этом случае сила тока электролиза, измеряемая микроамперметром, определяется влагосодержанием.

Отличие описанного прибора от чувствительного элемента обычного кулонометрического влагомера состоит в том, что из потока анализируемого газа извлекается не вся влага, а только та часть, которая проникает через диффузионный барьер.

Диффузионные кулонометрические влагомеры, по сравнению с обычными кулонометрическими, обладают рядом преимуществ. Отпадает необходимость в устройстве для поддержания точного расхода газа. По существу, функцию регулятора расхода в этом приборе выполняет диффузионный барьер. Возможность помещения преобразователя непосредственно в анализируемую среду позволяет значительно улучшить динамические характеристики прибора, так как исключаются транспортные запаздывания, связанные с наличием подводящих коммуникаций. Диапазон измерения можно расширить в сторону больших концентраций.

3.2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ ТВЁРДЫХ И СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ [1, 7]

В технологических процессах, связанных с сушкой и гранулированием твёрдых и сыпучих материалов, важное место занимает аналитический контроль и регулирование влажности конечного продукта. Косвенное содержание влаги в материале характеризуется влагосодержанием U и влажностью W :

$$U = M / M_0, U = (M_1 - M_0) / M_0, W = M / (M + M_0), W = U / (1 + U),$$

где M – масса влаги; M_0 – масса абсолютно сухого материала; M_1 – масса влажного материала.

Для определения влажности твёрдых и сыпучих тел применяют **прямые методы**, основанные на извлечении влаги из образца и позволяющие определить непосредственно массу влаги или массу сухого вещества в навеске, и *косвенные методы определения влажности* измерением функционально связанной с ней величины.

Из прямых методов наибольшее распространение получили методы высушивания, экстракционные и химические.

Метод высушивания состоит в воздушно-тепловой сушке небольшой специально подготовленной навески материала до достижения равновесия с окружающей средой. Влажность образца определяют по разности масс влажной и сухой навески.

Экстракционный метод заключается в извлечении влаги из исследуемого образца водопоглощающей жидкостью (спирт, диоксан) с последующим определением характеристик жидкого экстракта (плотности, показателя преломления, температуры кипения или замерзания и т.п.), зависящих от его влагосодержания.

Химический метод предусматривает извлечение воды с помощью реагента, вступающего в химическую реакцию с влагой образца материала.

Характерная особенность прямых методов – высокая точность. Однако прямые методы длительны. Так, время высушивания навески до постоянной массы 5...15 ч. Общие недостатки прямых методов – необходимость отбора и специальной подготовки проб материала, периодичность и большая длительность процесса контроля.

Косвенные методы характеризуются быстрым определением влажности, но по точности значительно уступают прямым методам. К косвенным относятся следующие методы: кондуктометрический, диэлькометрический, сверхвысокочастотный, оптический, ядерного магнитного резонанса, теплофизический и др.

Метод ядерного магнитного резонанса основан на поглощении энергии радиочастотного магнитного поля ядрами атомов водорода (протонами) из состава воды, содержащейся в материале.

Теплофизический метод основан на использовании зависимости температуры образца материала в процессе или после нагрева от влажности.

Остальные методы рассмотрим более подробно.

3.2.1. Кондуктометрический метод

Этот метод определения влажности основан на зависимости электрического сопротивления капиллярно-пористых материалов от влажности. Данная зависимость выражается показательной функцией

$$R_x = \frac{A}{W^n},$$

где R_x – величина сопротивления пористого материала; A – постоянная, зависящая от исследуемого материала; W – влажность материала, в % по массе; n – показатель степени, зависящий от структуры и природы исследуемого материала (для различных материалов колеблется в широких пределах).

Основная область применения кондуктометрического метода ограничена интервалом влажности 2...30%, где зависимость $R(W)$ характеризуется высокой крутизной (рис. 3.6).

3.2.2. Диэлькометрический метод измерения влажности

Диэлькометрический метод основан на зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ от влажности.

Связь между измеряемыми параметрами исследуемого вещества (ϵ , $\text{tg} \delta$) и влагосодержанием можно вывести из расчёта электрических параметров влажного материала:

$$\epsilon_B = \epsilon_2 \left(1 + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{a\epsilon_1 + b\epsilon_2} \frac{\rho}{\rho_B} \frac{W}{100} \right),$$

где ϵ_B , ϵ_1 , ϵ_2 – комплексная диэлектрическая проницаемость соответственно влажного материала, поглощённой материалом воды и сухого материала; ρ и ρ_B – плотность соответственно анализируемого материала и воды; W – влажность анализируемого материала; a и b – постоянные коэффициенты (для большей части материалов $a = 0,01 \dots 0,03$; $b = 0,5 \dots 1,5$).

Большая часть капиллярно-пористых материалов является диэлектриками, их диэлектрическая проницаемость $\epsilon_2 = 1 \dots 6$, в то время как для воды диэлектрическая проницаемость $\epsilon_B = 81$. Таким образом, присутствие влаги в твёрдом материале должно в значительной степени изменять комплексную диэлектрическую проницаемость.

Основным элементом диэлькометрического влагомера является измерительная ячейка ёмкостного типа, представляющая собой сосуд с металлическими электродами, заполненный контролируемым веществом.

К электродам ячейки подводится напряжение высокой частоты, и ячейка включается в измерительную схему, с помощью которой могут быть измерены параметры на выходных зажимах. Этими параметрами могут быть полное

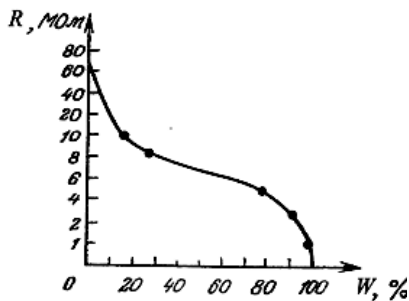


Рис. 3.6. График зависимости сопротивления от относительной влажности

сопротивление (проводимость), его активная или реактивная составляющие, тангенс угла диэлектрических потерь, добротность и т.д.

Устройство измерительной ячейки должно способствовать получению максимальной чувствительности к изменению контролируемого параметра и минимальной чувствительности к изменению неконтролируемых (мешающих) параметров (температура анализируемого материала, гранулометрический и химический состав, плотность и т.д.)

Основные конструктивные формы измерительных ячеек представлены на рис. 3.7.

Измерительные ячейки с плоскопараллельными электродами выполняются как двухпластинчатыми, так и многопластинчатыми (рис. 3.7, *а*). Для получения начальных ёмкостей 10...20 пФ такие ячейки должны иметь довольно большие габариты. Весьма неудобны такие ячейки при разгрузке, так как очень многие сыпучие материалы имеют тенденцию к налипанию на их дно и стенки. Показания диэлькометрических влагомеров с такими ячейками в значительной степени зависят от насыпной плотности материалов, поэтому в большинстве случаев требуется стабилизация этого параметра. Постоянство давления достигается, например грузовым уплотнением исследуемого материала. Однако при разных влажностях действие уплотняющих устройств оказывается различным.

В значительной мере свободной от указанных недостатков является ячейка рассеянного поля (рис. 3.7, *б*). Напряжённость электрического поля такой ячейки наиболее существенно в приэлектродном пространстве, и слой исследуемого материала толщиной 25...30 мм может считаться вполне достаточным, чтобы его уровень не влиял на результаты измерений. В связи с небольшой высотой загрузки также хорошо решается проблема постоянной плотности материала в слое. Подобные ячейки можно использовать и для непрерывного измерения влажности, если их устанавливать под или над транспортерными лентами.

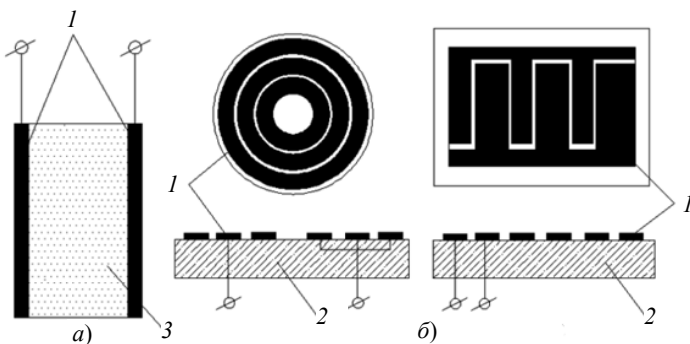


Рис. 3.7. Ёмкостные датчики с электродами:

а – плоскопараллельными; *б* – компланарными;

1 – электроды; 2 – подложка; 3 – анализируемый материал

Упрощённая схема замещения электродной ячейки представлена на рис. 3.8. Полное сопротивление Z такого преобразователя зависит от ёмкостного сопротивления материала X_m и от его активного сопротивления R_m , которые в свою очередь зависят от влажности.

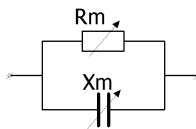


Рис. 3.8. Схема замещения электродной ячейки

Для измерения параметров ёмкостного преобразователя используется множество схем, которые можно разделить на следующие типы:

Z-метры, реагирующие на изменение комплексного сопротивления преобразователя;

Y-метры, реагирующие на изменение комплексной проводимости преобразователя;

F-метры, реагирующие на изменение частоты автогенератора при включении преобразователя в его колебательный контур.

Диэлькометрические влагомеры применяют в основном для лабораторного контроля разнообразных материалов. Диапазон измерения влажности диэлькометрических приборов ограничивается в основном резким возрастанием электрической проводимости при увеличении влажности. Основная погрешность приборов 5...10% от диапазона измерений.

3.2.3. Сверхвысокочастотный метод измерения влажности твёрдых и сыпучих материалов

Сверхвысокочастотный метод основан на поглощении энергии радиоволн сверхвысоких частот (СВЧ) длиной от 20 см до нескольких миллиметров.

Частота колебаний внешнего поля при этом близка к собственной частоте колебаний молекул воды. Возникающий при этом резонанс обуславливает усиленное их взаимодействие. Проходя через влажный образец (рис. 3.9), радиоволны ослабляются, что выражается в из-

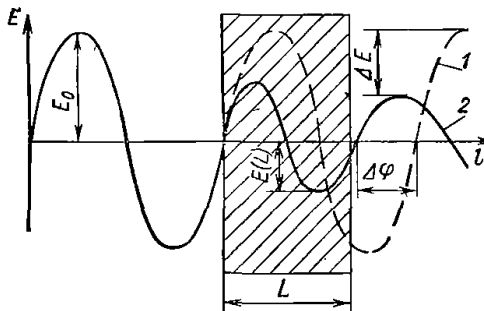


Рис. 3.9. Влияние влажного образца на параметры СВЧ-излучения

менении амплитуды E_0 , и замедляются, что обуславливает фазовый сдвиг $\Delta\varphi$.

Эти изменения зависят от диэлектрических свойств среды (ε , $\text{tg}\delta$), толщины L слоя материала и длины волны СВЧ-излучения. Так как значения ε и $\text{tg}\delta$ материала зависят от количества содержащейся в нём влаги, то ослабление радиоволн и фазовый сдвиг являются функциями влажности. Обычно ослабление выражают в децибелах: $A = 0,43\ln(E(0)/E(L)) = 0,43\Delta E$. Единица измерения фазового сдвига – угловые градусы.

Таким образом, влагомеры, использующие СВЧ-метод, работают по принципу измерения величины ослабления радиоволны ΔE и фазового сдвига $\Delta\varphi$.

3.2.4. Оптический метод измерения

Оптический метод основан на измерении потока излучения после взаимодействия его с контролируемым материалом. При этом различают поток, прошедший через слой материала и отражённый от него. Использование прошедшего потока (метод пропускания) для измерения влажности твёрдых материалов целесообразно лишь для тонких материалов постоянной толщины. Для анализа влажности светорассеивающих твёрдых материалов и веществ исследуют отражённый поток от слоя такой толщины, при которой прошедший через слой поток практически равен нулю (метод отражения). В отражённом потоке излучения различают две составляющие: *зеркальную*, поток которой не прошёл ни через одну частицу контролируемого материала, а испытал только регулярное отражение от поверхности, и *диффузную*, поток которой многократно прошёл через частицы и испытал поглощение. Зеркальная составляющая поверхности описывается на основании уравнения Френеля об отражении и практически не несёт информации о влажности слоя. Наибольшей чувствительностью данный метод обладает в инфракрасной области спектра. Рассмотрим для примера принцип действия оптического влагомера типа «Берег».

Функциональная схема влагомера «Берег-2-2101» изображена на рис. 3.10.

Влагомер является оптическим абсорбциометром, использующим свойство воды, находящейся в сыпучем материале, поглощать ИК-излучение определённого спектрального состава. Структурно влагомер представляет собой лучевой двухканальный фотометр с регистрацией отношения электрических сигналов рабочего (измерительного) и сравнительного сигналов, полученных на приёмнике излучения. Электрический сигнал рабочего канала определяется энергией излучения рабочего светового потока, спектральный состав которого соответствует одной из резонансных полос поглощения воды. Электрический сигнал сравнительного канала, определяемый энергией излучения сравнительного светового потока, служит для компенсации влияния неинформативных факторов.

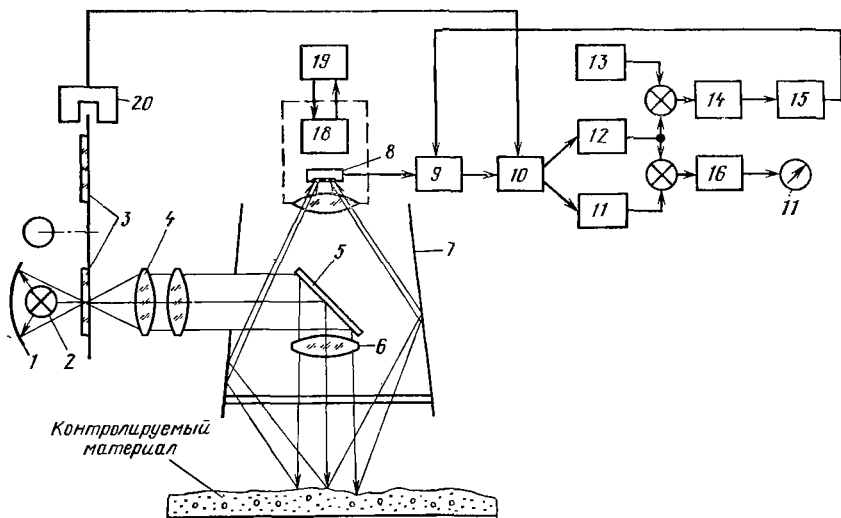


Рис. 3.10. Функциональная схема влагомера «Берег-2»

Спектральный состав сравнительного светового потока вне резонансных полос поглощения воды.

Для выделения требуемого спектрального состава рабочего и сравнительного потоков используются интерферентные светофильтры. Для регистрации отношения электрических рабочего и сравнительного сигналов во влагомере применена схема автоматического регулирования коэффициента усиления, общего для обоих сигналов электрического тракта.

Влагомер работает следующим образом. Световой поток от источника излучения 2 проходит поочередно через рабочий светофильтр (РС) и сравнительный (СС), закреплённые на обтюраторе (диске), который приводится во вращение двигателем 1. Светофильтры 3 РС и СС выделяют из спектра излучения источника 2 требуемые длины волн. Светофильтры на обтюраторе геометрически разнесены на 180° . Разнесённые во времени рабочий и сравнительный световые потоки зеркалом 5 направляются через объектив 6 на кювету с анализируемым материалом, а отражённые от материала потоки зеркалом тубуса 7 направляются на приёмник излучения 8, где происходит преобразование световых сигналов в электрические.

Конструктивное положение зеркал и приёмника выбрано так, что на приёмник попадает только диффузная составляющая излучения, отражённая от анализируемого материала рабочего и сравнительного световых потоков. Таким образом, на выходе приёмника присутствуют два разделённых во времени электрических сигнала: рабочий и сравнительный, вызванные соответственно рабочим и сравнительным потоком излучения. После усилителя 9 происходит распределение рабочего и сравнительного

электрических сигналов на электронном ключе 10, работа которого синхронизирована с нахождением в световом потоке рабочего и сравнительного светофильтров. Синхронизация осуществляется с помощью оптрона 20, выполняющего функцию датчика положения обтюратора. Разделённые рабочий и сравнительные сигналы через сглаживающие фильтры 12, 11 приходят на соответствующие входы дифференциального усилителя 16. Выход усилителя подключён к индикатору 17. Одновременно сравнительный сигнал поступает на вход дифференциального усилителя 14, куда также поступает постоянный по уровню сигнал от источника опорного напряжения (ИОН) 13. Выходной сигнал усилителя 13 подаётся на регулятор 15, который управляет коэффициентом передачи усилителя 9. Таким образом, сравнительный сигнал на входе усилителя 13 поддерживается на постоянном уровне, равном уровню источника ИОН. Допустим, сравнительный сигнал по каким-либо причинам уменьшится, что приведёт к изменению (уменьшению) коэффициента усиления усилителя 9 до такой величины, что сравнительный сигнал на выходе (а значит, и на соответствующем входе усилителя 16) станет снова равным сигналу от источника. Поскольку усилитель 9 является общим трактом для рабочего и сравнительного сигналов, то усилитель 9 окажет такое же воздействие и на рабочий сигнал, т.е. рабочий сигнал тоже увеличивается во столько же раз, как и сравнительный.

Температура фотоприёмника поддерживается постоянной с помощью датчика температуры 18 и регулятора нагрева 19.

Система поддержания постоянного уровня сравнительного сигнала позволяет получить на индикаторе величину, пропорциональную отношению рабочего потока к сравнительному. Действительно, на индикаторе 17 индицируется величина α , определённая по формуле

$$\alpha = k_{16} (U_{cp} - U_p), \quad (3.1)$$

где k_{16} – коэффициент передачи усилителя 16; U_p , U_{cp} – рабочий и сравнительный сигналы на входах усилителя 16 соответственно. Для реальных значений сигналов можно допустить, что статическая характеристика приёмника 8 и амплитудные характеристики усилителя и ключа 10 линейны, поэтому можно записать:

$$U_p = k_8 k_9 k_{10} \Phi_p; \quad (3.2)$$

$$U_{cp} = k_8 k_9 k_{10} \Phi_{cp}, \quad (3.3)$$

где k_8 , k_9 , k_{10} – коэффициенты передачи устройства 8, 9, 10 соответственно; Φ_p , Φ_{cp} – отражённые от анализируемого материала рабочий и сравнительный световые потоки соответственно.

В то же время в результате регулирования имеем

$$U_{cp} = k_8 k_9 k_{10} \Phi_{cp} = U_0, \quad (3.4)$$

где U_0 – величина сигнала источника ИОН. Найдём из этой формулы значение $k = k_8 k_9 k_{10}$ и, подставив его в формулу (3.2), получим выражение

$$U_p = U_o \Phi_p / \Phi_{cp}. \quad (3.5)$$

С учётом выражения (3.5) и того, что $U_{cp} = U_o$, формула (3.1) примет вид

$$\alpha = k_{16}(1 - \Phi_p / \Phi_{cp}). \quad (3.6)$$

Спектральный состав (длина волны) рабочего светового потока выбирается в области одной из полос поглощения воды, т.е. там, где проявляются абсорбционные свойства материала, вызванные наличием в нём воды. Обычно эти полосы с центрами 1,44 и 1,33 мкм. Спектральный состав сравнительного светового потока выбирается вне полос поглощения воды, где абсорбционные свойства материала, вызванные наличием в нём воды, проявляются значительно слабее, чем для рабочего потока, или вообще не проявляются. Таким образом, изменение выходной величины по формуле (3.6) зависит в основном от изменения отношения Φ_p / Φ_{cp} , вызванного изменением массовой доли влаги в материале.

Как следует из выражения (3.6), влияние неселективных факторов, т.е. факторов, вызывающих абсолютно одинаковые относительные изменения рабочего и сравнительного сигналов, не должно сказываться на точности измерений. Однако поскольку спектральный состав рабочего и сравнительного световых потоков разный, то с учётом неравномерности спектральных характеристик оптических элементов и приёмника излучения ни один из влияющих факторов, строго говоря, нельзя считать неселективным.

К факторам, влияние которых не удаётся полностью компенсировать, относятся в первую очередь неинформативные параметры анализируемого материала, например, химический состав материала и его колебания, гранулометрический состав, расстояние от преобразователя до анализируемого материала и т.п. Остаточные влияния неинформативных параметров можно устранить путём коррекции результата по текущему значению неинформативного параметра или выполнения ряда градуировок анализатора для соответствующих узких областей значений неинформативного параметра.

Как уже говорилось выше, влагомер измеряет отношения Φ_{cp} / Φ_p . Для перехода от измерения этой величины к измерению массовой доли влаги в анализируемом веществе необходимо установить функциональную связь между величинами W и Φ_{cp} / Φ_p , т.е. отградуировать влагомер. Для этой цели в приборе предусмотрена регулировка нуля и чувствительности.

Установка нуля влагомера производится регулировкой уровня рабочего сигнала на входе усилителя 16. Регулировка чувствительности (регулировка размаха шкалы) влагомера осуществляется путём изменения коэффициента усиления усилителя 16.

При организации аналитического контроля технологических потоков с помощью влагомера необходимо учитывать следующее. Информация о влажности сыпучего материала содержится в диффузионно отражённом от материала световом потоке. В теории рассеивания света от мелкодис-

персных сред существует понятие «бесконечно толстого слоя» материала, т.е. слоя такой толщины, излучение через который не проникает, а полностью в нём поглощается или от него отражается. Толщина такого слоя для большинства сыпучих материалов составляет 5...15 мм, хотя 70...80% информации содержится в световом потоке, отражённом от слоя материала толщиной всего 1...2 мм. Кроме того, диаметр светового «пятна» на поверхности материала составляет всего около 80 мм.

Таким образом, мы получаем информацию о влажности материала с поверхностной площадью круга диаметром не более 80 мм на глубину не более 2 мм. В то же время влажность материала неравномерна как по глубине, так и по ширине слоя. Поэтому, для получения достоверной информации о составе анализируемого материала, о массовой доле в нем влаги, во влагомер необходимо подавать «представительную» массу. Задача формирования «представительной» пробы решается для конкретного материала.

4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

4.1. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

В **термохимических газоанализаторах** для определения содержания анализируемого компонента используют тепловой эффект реакции каталитического окисления этого компонента. Наибольшее применение получили две группы приборов.

В приборах первой группы горение происходит на каталитически активной платиновой нити, являющейся одновременно чувствительным элементом – плечом измерительного моста. В приборах этой группы анализ основан на измерении повышения температуры при сгорании определяемого компонента.

Измерительная схема газоанализатора (рис. 4.1) представляет собой неуравновешенный мост постоянного или переменного тока. Проточная измерительная ячейка, называемая рабочей, образует одно плечо моста.

Сравнительная камера, образующая плечо моста, эквивалентная по параметрам и конструкции рабочей, заполнена воздухом. Постоянные резисторы R_3 и R_4 выполнены из манганина. Реостат R_5 предназначен для установки нуля мостовой схемы. Изменение электрического сопротивления платиновой нити в рабочей камере при повышении температуры из-за сгора-

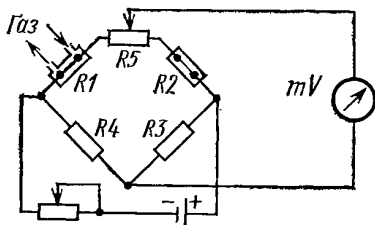


Рис. 4.1. Принципиальная схема переносных термохимических газоанализаторов с каталитическими активными платиновыми нитями

ния анализируемого компонента приводит к нарушению равновесия измерительного моста. Сила тока разбаланса пропорциональна содержанию анализируемого компонента в газовой смеси.

Приборы этого типа выпускаются преимущественно переносными, погрешность их составляет примерно $\pm 10\%$.

В термохимических газоанализаторах второй группы реакция окисления происходит в слое катализатора, а тепловой эффект реакции измеряется термометром сопротивления или термобатареей, помещёнными в этот катализатор.

Газоанализаторы с насыпным катализатором по сравнению с газоанализаторами, имеющими платиновую нить, обладают следующими преимуществами: большая избирательная способность при анализе горючего газа в присутствии другого газа, что позволяет при соответствующем подборе катализатора использовать газоанализатор одного типа для ряда газов без изменения конструкции газоанализатора; более высокая чувствительность, поскольку насыпной катализатор имеет более развитую поверхность, чем платиновая нить (степень полноты реакции на нём выше); работа при сравнительно низкой температуре и в некоторых случаях без подогрева.

В автоматическом термохимическом газоанализаторе с насыпным катализатором (рис. 4.2) тепловой эффект измеряется двумя термометрами сопротивления, из которых один (рабочий) R_p находится в слое катализатора, а другой (сравнительный) R_{cp} – в слое инертной массы. Термометры сопротивления включены в смежные плечи автоматического уравновешенного моста. Исследуемый газ проходит последовательно слой инертной массы, омывает сравнительный термометр, а затем слой катализатора с рабочим термометром. С появлением в газовой смеси анализируемого компонента на катализаторе происходит экзотермическая реакция. При повышении температуры сопротивление рабочего термометра возрастает, возникает разбаланс моста и в диагонали его появляется ток, сила которого пропорциональна содержанию определяемого компонента.

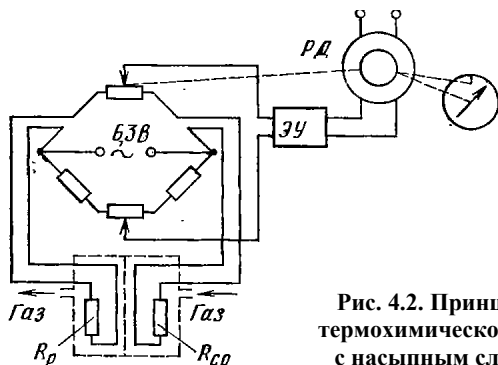


Рис. 4.2. Принципиальная схема термохимического газоанализатора с насыпным слоем катализатора

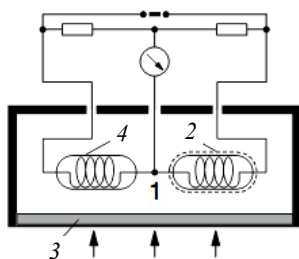


Рис. 4.3. Функциональная схема датчика термохимического газоанализатора с пеллисторами

Анализируемый газ не должен содержать пыли, влаги, масла, а также агрессивных газов и паров (Cl_2 , H_2S , паров щелочей). Основная погрешность показаний не превышает $\pm 5\%$.

Основные источники погрешностей в термохимических газоанализаторах: колебания температуры окружающей среды; колебания напряжения источника питания измерительного моста; изменение скорости прохождения газовой смеси через рабочую ячейку; снижение активности катализатора в процессе работы, в частности из-за отравления его химически активными примесями.

Для устранения погрешностей, вызываемых колебаниями температуры окружающей среды, в термохимических газоанализаторах с насыпным катализатором датчик термостатируют.

Влияние колебаний напряжения снижают применением либо стабилизаторов (для измерительных мостов постоянного тока), либо специальных схем автоматического компаратора напряжения, работающих на переменном токе с частотой 50 Гц.

Наиболее трудноучитываемой погрешностью в газоанализаторах с насыпным катализатором является падение активности катализатора. Обычно предусматривают специальные корректирующие устройства для регулирования показаний при снижении активности катализатора. Для защиты катализатора анализируемую газовую смесь предварительно очищают в химических фильтрах.

В последнее время широкое распространение получили термохимические газоанализаторы с комбинированными чувствительными элементами – пеллисторами. Корпус чувствительного элемента обычно сделан из пластмассы или керамики, предотвращающих накопление электростатического заряда и устойчивых к воздействию растворителей. В сенсоре 1 смесь горючих газов и паров каталитически сгорает на нагретом детекторном элементе (пеллисторе) 2. Необходимый для сгорания кислород поступает из контролируемого воздуха через проницаемую перегородку 3. Детектирующий элемент дополнительно нагревается выделяющейся теплотой термокаталитического сгорания. Эта теплота реакции приводит к изменению сопротивления измерительного элемента, которое пропорционально концентрации взрывоопасных газов или паров в контролируемом воздухе. Кроме каталитически активного детекторного элемента, в сенсоре

находится также нагреваемый неактивный (компенсирующий) элемент 4, нагреваемый аналогичным образом. Оба элемента являются частью моста Уитстона. Параметры окружающей среды – температура, влажность или теплопроводность контролируемого воздуха – одинаково действуют на оба элемента, что почти полностью компенсирует влияние изменения этих величин на напряжение разбаланса мостовой измерительной схемы.

4.2. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

Кулонометрический метод анализа основан на открытом Фарадеем законе, устанавливающем прямую пропорциональность между количеством прошедшего через электрохимическую систему электричества и количеством прореагировавшего на электроде вещества. Методы кулонометрического анализа разделяют на две группы: метод кулонометрического титрования и метод кулонометрии при контролируемом потенциале. Обе группы имеют одну принципиальную основу, но различаются по аппаратному оформлению и технике определений.

Метод кулонометрического титрования состоит в электрохимическом получении некоторого промежуточного компонента (титранта), способного быстро и в соответствии со стехиометрическим соотношением реагировать с анализируемым компонентом газовой смеси. По силе тока генерирования титранта судят о концентрации. Такие газоанализаторы предназначены для определения малых концентраций сернистых соединений (сернистого ангидрида, сероводорода, сульфидов и т.д.) в анализируемой смеси или в воздухе производственных помещений. Их работа основана на методе непрерывного кулонометрического титрования серосодержащего соединения галогеном, генерируемым из водного раствора галогенсодержащего соединения (обычно KJ или KBr) в подкисленном растворе, абсорбирующего определяемый компонент.

Электрическая часть кулонометрического газоанализатора обеспечивает изменение силы тока генерации в цепи электролиза таким образом, чтобы на инертном (платиновом, золотом и т.д.) электроде значение окислительно-восстановительного потенциала поддерживалось постоянным вблизи эквивалентной точки на кривой потенциометрического титрования данным галогеном определяемого серосодержащего компонента.

Пример газоанализатора второй группы показан на рис. 4.4. Этот прибор реализует высокоточные измерения микроконцентраций кислорода в инертных газах на базе метода, использующего твердоэлектrolитный чувствительный элемент, работающий в кулонометрическом режиме. Метод основан на свойстве твердоэлектrolитной керамики при достаточно высокой температуре проводить ток, обусловленный переносом через неё кислорода из анализируемого газа под действием приложенного напряжения. При этом сила тока переноса кислорода является мерой концентрации кислорода в анализируемом газе.

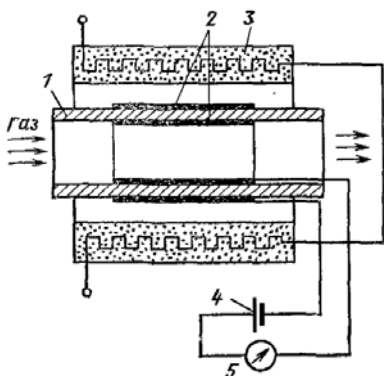


Рис. 4.4. Схема кулонометрического газоанализатора микроконцентраций кислорода

Чувствительный элемент прибора (рис. 4.4) представляет собой трубку 1 из твёрдого электролита состава $0,85 \text{ ZrO}_2 + 0,15 \text{ Y}_2\text{O}_3$. На внутренней и внешней поверхностях трубки расположены газопроницаемые платиновые электроды 2. Часть элемента, ограниченная электродами, разогревается электропечью 3 до температуры $850 \dots 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, при которой обеспечивается достаточная ионная проводимость электролита. К электродам чувствительного элемента подключён источник постоянного тока 4.

Разность потенциалов на электродах должна быть меньше термодинамически равновесного потенциала, обусловленного собственной диссоциацией электролита, но больше ЭДС, которая определяется ионным потоком кислорода.

Показания прибора 5 определяются только концентрацией и расходом газа и не зависят от напряжения питания и температуры электролита. Таким образом, при постоянном расходе анализируемого газа через чувствительный элемент сила тока переноса кислорода, измеряемая прибором 5, однозначно определяет концентрацию кислорода. Это позволяет отнести рассмотренный метод измерения микроконцентрации кислорода к категории абсолютных методов, т.е. не требующих градуировки по эталонным газовым смесям. Последнее обстоятельство является важным преимуществом метода, так как позволяет изготавливать анализаторы с высокими метрологическими характеристиками.

4.3. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА РАСТВОРОВ [1]

В лабораторной и производственной практике для химического анализа, физико-химических исследований и контроля широко применяют метод измерения электрической проводимости растворов электролитов (**кондуктометрию**).

Метод основан на том, что при растворении электролиты диссоциируют с образованием ионов. Отношением числа молекул n , распавшихся на ионы, к общему числу растворённых молекул (ионизированных n и неионизированных n_0) называются **степень диссоциации** α :

$$\alpha = \frac{n}{n + n_0} .$$

В зависимости от значения α вещества подразделяют на *неэлектролиты*, сильные и слабые электролиты. Так, если вещество не диссоциирует, т.е. $\alpha = 0$, то оно не является электролитом. Если α близко к единице, то раствор является сильным электролитом. Для слабых электролитов $0 < \alpha \ll 1$.

Способность вещества проводить электрический ток характеризуется его **удельной электрической проводимостью** χ_0 , численно равной проводимости слоя вещества, расположенного между противоположными гранями куба с ребром в 1 см. Удельная проводимость является индивидуальной характеристикой вещества и её значения табулированы.

Электрическая проводимость χ вещества есть величина, обратная электрическому сопротивлению R . Если отрезок проводника длиной l и площадью поперечного сечения s обладает сопротивлением R , то его удельное электрическое сопротивление $\rho = Rs/l$. Соответственно удельная электрическая проводимость раствора, См/см:

$$\chi_0 = 1/\rho = \frac{\chi l}{s}. \quad (4.1)$$

Для измерения проводимости обычно используют электролитическую измерительную ячейку (рис. 4.5), которая представляет собой сосуд, содержащий два или более электрода и заполненный анализируемым раствором.

В кондуктометрии отношение l/s , см⁻¹, называют *постоянной электролитической ячейки*. Постоянная k ячейки определяется эффективной площадью электродов $s_{\text{эф}}$ и эффективным расстоянием $l_{\text{эф}}$ между ними. Значение $k = (l/s)_{\text{эф}}$ существенным образом зависит от конфигурации сосуда ячейки и характера распределения силовых линий поля в её межэлектродном пространстве. В связи с этим вычислить эффективные значения l и s практически невозможно, и значение k определяют обычно экспериментально по эталонным растворам.

Для этого ячейку заполняют растворами с известной удельной проводимостью χ_0 , измеряют χ и по уравнению (4.1) вычисляют среднее значение постоянной ячейки.

Для всех растворов электролитов удельная проводимость растёт с увеличением концентрации электролита (при большой степени разбавления последнего). Однако в широком диапазоне концентраций зависимость $\chi_0(C)$ существенно усложняется. Характерные зависимости $\chi_0(C)$ для некоторых растворов электролитов приведены на рис. 4.6.

Однозначная зависимость между электропроводимостью и концентрацией может быть получена в случае, если кондуктометрические изме-

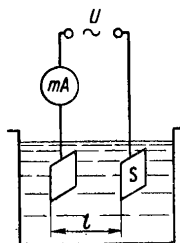


Рис. 4.5. Схема двухэлектродной электролитической ячейки

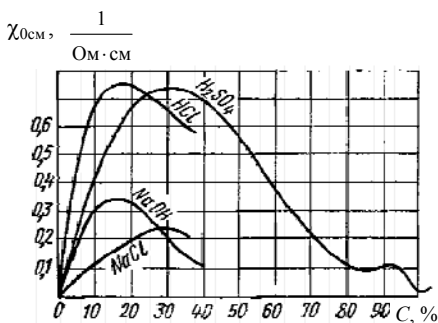


Рис. 4.6. Зависимость удельной электрической проводимости водных растворов электролитов от их концентрации при температуре 20 °С

тов; χ_{0i} – удельная проводимость i -го компонента в смеси; b_i – относительная объёмная концентрация i -го компонента в смеси.

Из этого следует, что кондуктометрический метод не является избирательным и пригоден в основном для измерения концентрации бинарных и псевдобинарных растворов, что является недостатком данного метода.

Другим недостатком метода является существенная зависимость удельной электрической проводимости растворов от температуры, поэтому в кондуктометрических приборах предусматривают автоматическую температурную коррекцию показаний, либо исследуемый раствор в процессе измерений термостатируют.

Разновидности кондуктометрического метода измерений подробно описаны в [1].

4.4. МЕТОД ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ [1]

Метод потенциометрического измерения концентрации ионов в растворе основан на измерении разности электрических потенциалов двух специальных электродов, помещённых в испытуемый раствор, причём один электрод – вспомогательный – в процессе измерения имеет постоянный потенциал.

Потенциал E отдельного электрода определяют по уравнению Нернста через его стандартный (нормальный) потенциал E_0 и активность ионов a_+ , которые принимают участие в электродном процессе. Стандартным (нормальным) является потенциал, который возникает на электроде, когда активность $a_+ = 1$. У идеальных растворов коэффициент активности равен единице, поэтому активность и концентрация совпадают:

$$E = E_0 + \frac{\Theta}{n} \lg a_+, \quad (4.2)$$

рения проводят в диапазоне концентраций, не охватывающих область экстремума зависимости $\chi_0(C)$.

Если в растворе находится смесь различных не взаимодействующих между собой электролитов, то электрическая проводимость раствора подчиняется закону аддитивности, т.е.

$$\chi_{0см} = \sum_{i=1}^n \chi_{0i} b_i,$$

где $\chi_{0см}$ – удельная проводимость смеси, состоящей из n компонентов,

где $\Theta = 2,3RT/F$ – константа; F – число Фарадея (заряд моля ионов); R – универсальная газовая постоянная; n – валентность металла; E_0 – составляющая межфазной разности потенциалов, которая определяется свойствами электрода и не зависит от концентрации ионов в растворе; a_+ – активная концентрация ионов в растворе.

Уравнение Нернста, выведенное для узкого класса электрохимических систем металл–раствор катионов этого же металла, справедливо в значительно более широких пределах.

Потенциометрический метод можно использовать для измерения активности различных ионов в растворах электролитов.

Чаще всего для потенциометрических измерений применяют электроды первого и второго рода. У электродов первого рода электродная реакция происходит только между металлом электрода и его катионами, находящимися в растворе. Примеры электродов первого рода – ртутные, серебряные, медные, свинцовые, водородные. Большую часть металлов, которые можно использовать в качестве электродов первого рода, не применяют при потенциометрических измерениях, особенно в производственных условиях. Это объясняется тем, что чистые металлы быстро окисляются, их поверхность покрывается плёнкой химических соединений, в результате чего искажается электродная функция.

Электроды второго рода образуются из металла, его малорастворимой соли и раствора хорошо растворимой соли с тем же анионом, что у малорастворимой соли. Активность этих анионов в контролируемом растворе и определяет потенциал таких электродов, поэтому их можно использовать для измерения активности анионов. Типичные примеры электродов второго рода – хлорсеребряный, сульфатно-ртутный, каломельный.

В особую группу обычно выделяют электроды из инертных, химически устойчивых металлов, применяемые при измерении окислительно-восстановительных потенциалов. Здесь металл электрода не принимает участия в реакции, а служит лишь для установления электрического контакта с раствором.

Потенциометрический метод наиболее широко применяют для определения активности ионов водорода, характеризующей кислотные или щелочные свойства раствора.

Появление водородных ионов в растворе вызвано диссоциацией части молекул воды, распадающихся на ионы водорода и гидроксила:



По закону действующих масс константа K равновесия реакции диссоциации воды равна

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{\text{H}_2\text{O}}.$$

Концентрация недиссоциированных молекул в воде настолько велика (55,5*M*), что её можно считать постоянной, поэтому уравнение (4.2) упрощают, вводя множитель $55,5K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$, где $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – константа, называемая ионным произведением воды $K_{\text{H}_2\text{O}} = 55,5K = 10^{-14}$ (при температуре 22 °С).

При диссоциации молекул воды ионы водорода и гидроксила образуются в равных количествах; следовательно, их концентрации одинаковы (нейтральный раствор). Исходя из равенства концентраций и известной величины ионного произведения воды, имеем

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}. \quad (4.4)$$

Для более удобного выражения концентрации ионов водорода датский химик Зеренсен ввёл понятие рН (р – начальная буква датского слова Potenz – степень, Н – химический символ водорода). В соответствии с определением, данным Зеренсеном, водородный показатель рН – десятичный логарифм концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$. Аналогично, концентрацию гидроксильных ионов, а также константу диссоциации можно выразить через соответствующий логарифмический показатель. Так, для ионов гидроксила $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$. Для чистой воды при температуре при $t = 22$ °С $\text{pH} = -\lg(10^{-7}) = 7$. В общем случае концентрацию ионов других веществ обозначают как рХ.

Для измерения величины рН используют различные электроды, подчиняющиеся уравнению Нернста, в котором потенциал электрода является функцией не концентрации, а активности ионов. В связи с этим в настоящее время применяют другое определение понятия **рН** – логарифм активности ионов водорода, взятый с обратным знаком: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]f_{\text{H}^+} = -\lg[a_{\text{H}^+}]$, где f_{H^+} – коэффициент активности иона водорода.

Пока ещё нет способа экспериментального определения коэффициента активности отдельного иона. Активность зависит от свободной энергии системы и определяется не только концентрацией, но и температурой, характером растворителя и физико-химическим процессом, происходящим в растворе. Таким образом, коэффициент активности какого-либо иона является его характеристикой в данной среде и при данных условиях.

На практике приходится иметь дело с достаточно концентрированными, чаще всего многокомпонентными, растворами электролитов, активности ионов которых заметно отличаются от концентрации; поэтому уравнение (4.2) неприменимо в большинстве практических случаев, так как оно не учитывает коэффициентов активности ионов. Истинное значение ионного произведения для водных растворов зависит от природы и концентрации электролита.

4.4.1. Измерительная ячейка для потенциометрических измерений

Поскольку абсолютную величину электродного потенциала практически определить нельзя, измеряют его относительное значение, для чего составляют гальванический элемент из измерительного (индикаторного) электрода, анализируемой среды и вспомогательного (в литературе встречается термин «сравнительный» электрод) электрода. Схематическое изображение такого элемента: измерительный электрод–анализируемая среда–вспомогательный электрод.

В отличие от индикаторного электрода, потенциал которого функционально связан с активностью контролируемых ионов, потенциал вспомогательного электрода должен всегда оставаться постоянным. Такой гальванический элемент называется в дальнейшем *измерительной ячейкой* для потенциометрических измерений.

ЭДС измерительной ячейки равна алгебраической сумме потенциалов индикаторного и вспомогательного электродов:

$$E_{\text{я}} = E_{\text{инд}} + E_{\text{всп}} = E'_0 + \frac{RT}{nF} \lg a, \quad (4.5)$$

где $E'_0 = E_0 + E_{\text{всп}} = \text{const}$; $E_{\text{инд}}$ и $E_{\text{всп}}$ – потенциал соответственно измерительного и вспомогательного электродов.

Если известны нормальный потенциал индикаторного электрода E_0 и потенциал вспомогательного электрода $E_{\text{всп}}$, то формула (4.5) однозначно определяет активность ионов по измеренному значению ЭДС измерительной ячейки.

В качестве вспомогательных электродов обычно применяют хлорсеребряный и каломельный.

Хлорсеребряный электрод изготавливают из серебряного стержня, на поверхности которого осаждают слой малорастворимой соли AgCl . При погружении в раствор, содержащий ионы Cl , электрод приобретает потенциал, величина которого является функцией активности ионов хлора. Наиболее распространены хлорсеребряные электроды с насыщенным раствором KCl .

Промышленный электрод (рис. 4.7) имеет пластмассовый корпус 1, в котором находится серебряный контакт 2. Полость вокруг контакта заполнена кристаллическим хлористым серебром. В качестве препятствия для диффузии хлористого серебра из электрода в раствор применена пористая

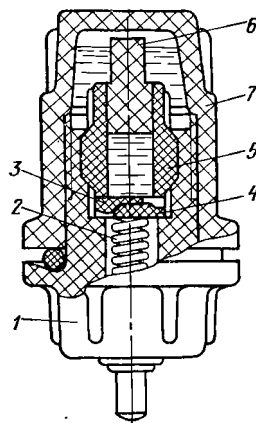


Рис. 4.7. Промышленный электрод

перегородка в виде прокладки 3 из фильтровальной бумаги, зажатой капроновой шайбой 4. Хлорсеребряный электрод укреплен в дне сосуда для раствора хлористого калия. Во избежание высыхания электрода и попадания в него воздуха во время хранения и транспортирования в отверстие втулки 5, прижимающей шайбы 4, залит раствор хлористого калия и вставлена резиновая пробка 6. Электрод снабжен колпачком 7, в который также залит раствор хлористого калия.

Каломельный электрод (рис. 4.8) представляет собой сосуд 2, на дне которого находится слой 5 чистой металлической ртути, покрытой слоем 4 малорастворимой пасты каломели (Hg_2Cl_2). Остальная часть сосуда заполнена раствором 3 хлористого калия. Для контакта с ртутью в дно сосуда впаяна платиновая проволока 6. Равновесный потенциал этого электрода зависит только от активности ионов хлора в растворе, которая определяется главным образом концентрацией хорошо растворимой соли KCl .

Чаще всего в практике потенциометрических измерений используют каломельные электроды с насыщенным раствором хлористого калия, так как в этом случае легко поддерживать постоянную концентрацию ионов хлора.

Известно большое число конструкций каломельных электродов, характеризующихся различными технологическими и эксплуатационными параметрами. Во всех конструкциях каломельных вспомогательных электродов контакт их с контролируемым раствором осуществляется через раствор хлористого калия, образующий электролитический контакт. В месте соприкосновения контролируемого раствора с электролитическим контактом устанавливают пористые перегородки 1, через которые раствор хлористого калия постепенно просачивается в контролируемый раствор. Электрод закрыт пробкой 7.

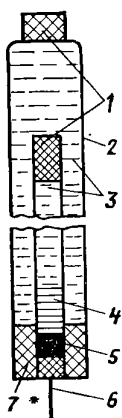


Рис 4.8. Каломельный хлорсеребряный электрод

Стеклянные электроды из специальных сортов стекла, как экспериментально установлено, при погружении в растворы электролитов обнаруживают свойства, аналогичные свойствам водородного электрода. На границе стекло – раствор возникает скачок потенциала, зависимость которого от активности ионов водорода (так называемая «водородная функция») подчиняется уравнению Нернста.

Стеклянные электроды получили в настоящее время наибольшее распространение. Это объясняется их существенными метрологическими, конструктивными и эксплуатационными преимуществами перед другими типами индикаторных электродов. На стеклянные электроды

не влияет присутствие в контролируемом растворе окислителей и восстановителей, коллоидов, взвесей и других веществ, присутствие которых недопустимо для других электродов. Стеклоиндикаторные электроды малоинерционны, обладают устойчивыми характеристиками, т.е. могут длительное время находиться в контролируемом растворе, не изменяя своих свойств. Наряду с указанным, стеклянные электроды обладают и рядом серьёзных недостатков: наличие потенциала асимметрии, ошибки при определении рН в сильноокислой и сильнощелочной областях, высокое внутреннее сопротивление, значительно повышающее требования к измерительной аппаратуре.

Стеклоиндикаторный электрод (рис. 4.9) представляет собой трубку 4 из обычного стекла, на конце которой напаяна чувствительная мембрана 1 (плоская, конусообразная или сферическая) из специального электродного стекла. Трубка закрыта пробкой 5. Стеклоиндикаторный электрод заполнен так называемой приэлектродной жидкостью 2 (например, раствором соляной кислоты), в которую погружён контактный вспомогательный электрод 3 (обычно хлорсеребряный, бромсеребряный или каломельный). Потенциал внутренней поверхности мембраны по отношению к приэлектродной жидкости зависит от величины рН этой жидкости, в то время как потенциал наружной поверхности мембраны определяется величиной рН контролируемого раствора. Таким образом, потенциал стеклоиндикаторного электрода является алгебраической суммой потенциалов внутренней и наружной поверхностей измерительной мембраны. При условии постоянства рН приэлектродной жидкости результирующая ЭДС стеклоиндикаторного электрода является функцией рН контролируемого раствора.

Несмотря на то что в состав электродного стекла вводят вещества, повышающие его электрическую проводимость, электрическое сопротивление стеклоиндикаторного электрода может достигать величины 1000 МОм.

Экспериментально установлено, что свойства наружной и внутренней поверхности чувствительной стеклянной мембраны не совсем одинаковы. Помещённые по обе стороны от мембраны одинаковые растворы вызывают появление разных скачков потенциала, разность между которыми получила название потенциала асимметрии стеклоиндикаторного электрода.

Известно, что потенциал асимметрии возрастает с увеличением толщины стенки мембраны и зависит от состава электродного стекла. Заме-

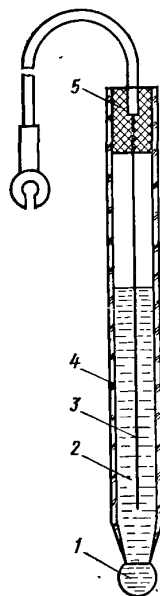


Рис. 4.9. Стеклоиндикаторный электрод

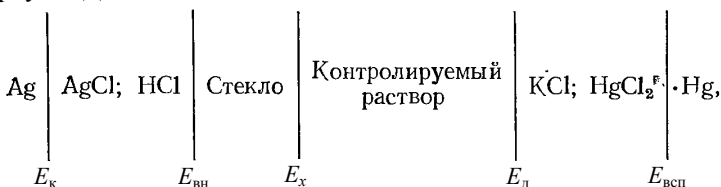
чено, что с увеличением тугоплавкости стекла и его электрического сопротивления возрастает и потенциал асимметрии стеклянного электрода.

Потенциал асимметрии не зависит от рН растворов, но меняется при изменении температуры.

В последние годы распространены электроды из литиевого стекла с добавками окислов щёлочно-земельных металлов, пригодные для измерения рН в области от -2 до 14 , а также при высоких температурах растворов. Электродные функции литиевого и водородного электродов практически одинаковые. Значения потенциала при изменении рН устанавливаются быстро, показания стабильны во времени и не изменяются в присутствии различных окислителей.

Свойства стеклянного электрода изучены в настоящее время достаточно хорошо, однако исчерпывающая теория, объясняющая природу этих свойств, до сих пор не разработана.

Электрическая цепь из стеклянного индикаторного СЭ и каломельного вспомогательного КЭ электродов показана на рис. 4.10. Внутри стеклянного электрода помещён вспомогательный контактный электрод, чаще всего хлорсеребряный, служащий для создания электрической цепи ячейки. Таким образом, электрическая цепь измерительной ячейки состоит из нескольких самостоятельных элементов, каждый из которых влияет на её суммарную ЭДС.



где E_{K} – разность потенциалов серебра и хлористого серебра у вспомогательного контактного электрода; $E_{\text{вн}}$ – разность потенциалов внутренней

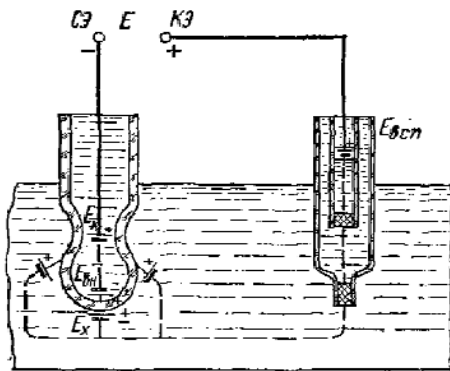


Рис. 4.10. Электрическая цепь измерительной ячейки рН-метра

поверхности измерительной стеклянной мембраны и раствора соляной кислоты, залитого в корпус стеклянного электрода; E_x – разность потенциалов контролируемого раствора и наружной поверхности стеклянной мембраны электрода, являющаяся функцией измеряемой величины рН; E_d – диффузионный потенциал на границе между контролируемым раствором и вспомогательным электродом; $E_{всп}$ – разность потенциалов на границе ртуть–каломель для вспомогательного каломельного электрода.

Все перечисленные элементы, кроме E_x и E_k , постоянны по величине и в процессе измерения зависят только от температуры. Следовательно, суммарная ЭДС такой измерительной ячейки при постоянной температуре является логарифмической функцией активности ионов водорода в контролируемом растворе

$$E_{яч} = E_{\Sigma} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + E_d,$$

где $E_{\Sigma} = E_{всп} + E_{вн} + E_k$.

Диффузионный потенциал E_d зависит от электрической проводимости контролируемого раствора и природы ионов, входящих в его состав. Диффузионный потенциал измерить невозможно. Расчёты показывают, что в большинстве случаев измерения рН на практике диффузионный потенциал не превышает 1...2 мВ.

Измерительный и вспомогательный электроды совместно с арматурой для их установки представляют собой датчик рН-метра. Существующие датчики делятся на переносные (лабораторные), проточные и погружные. Проточные датчики используют для измерения рН растворов, транспортируемых по трубопроводам. Погружные датчики предназначены для измерения рН среды непосредственно в различных технических аппаратах – реакторах, баках, отстойниках и т.п. К датчикам предъявляют следующие требования: достаточная механическая прочность; стойкость элементов, соприкасающихся с контролируемой средой, к её коррозионному воздействию; конструкция, удобная для монтажа, осмотра и обслуживания в различных условиях эксплуатации.

4.4.2. Приборы для потенциометрических измерений

Специфические особенности электродной системы со стеклянным индикаторным электродом, обычно применяемым для измерения рН, и, в частности, высокое внутреннее электрическое сопротивление стеклянного электрода определяют ряд требований к приборам, предназначенным для работы в комплекте с электродными системами. Важнейшие из этих требований – высокое входное сопротивление прибора (не менее 10^{12} Ом) и весьма малая сила тока, протекающего через датчик в процессе измерения (меньше 10^{-12} А). Невыполнение этих условий приводит к поляризации электродов при подключении их к прибору и к большим погрешностям

измерения, вызванным заметным падением напряжения на электродах, которое суммируется с ЭДС электродной системы.

Приведённым требованиям отвечают только специальные приборы, называемые высокоомными, основной частью которых, как правило, является усилитель постоянного тока. Современные высокоомные приборы, применяемые для измерения рН, предназначены для работы с датчиками, внутреннее электрическое сопротивление которых может достигать 10^9 Ом. При этом входное сопротивление прибора по крайней мере в 1000 раз больше сопротивления датчика, что обеспечивает практическое отсутствие погрешностей, связанных с протеканием тока через измерительную ячейку.

Изменению активности ионов водорода в 10 раз (величины рН на единицу) соответствует при температуре 20 °С по уравнению Нернста изменение ЭДС измерительной ячейки на 58 мВ. При диапазоне измерения до рН = 14 разность пределов измерения рН-метра, выраженная в единицах измеряемого входного напряжения, составляет 812 мВ.

По принципу действия рН-метры можно разделить на три основные группы: приборы с непосредственным отсчётом, приборы с астатической компенсацией, приборы со статической компенсацией.

Простейшая принципиальная схема рН-метра с непосредственным отсчётом приведена на рис. 4.11. ЭДС E_x измерительной ячейки подаётся на вход усилителя 3, представляющего собой операционный усилитель постоянного тока, охваченный отрицательной обратной связью.

Операционные усилители, используемые в схемах рН-метров, имеют на входе полевые транзисторы. Высокая степень изоляции управляющего электрода полевого транзистора (так называемые транзисторы с изолированным затвором) обеспечивает требуемое входное сопротивление усилителя при входной силе тока порядка

$10^{-12} \dots 10^{-14}$ А.

К недостаткам полевых транзисторов с изолированным затвором можно отнести сравнительно невысокую стабильность характеристик и высокий уровень шумов, что приводит к явлению, получившему название «смещение нуля», т.е. наличию на выходе усилителя некоторого напряжения при нулевом сигнале на его входе. Нестабильность смещения нуля во времени, в свою очередь, обуславливает возникновение такого явления, как «дрейф нуля». Основными причинами дрейфа

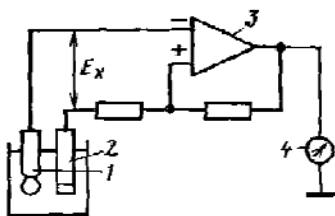


Рис. 4.11. Принципиальная схема рН-метра с непосредственным отсчётом:

1 и 2 – стеклянный и вспомогательный электроды соответственно; 3 – операционный усилитель; 4 – измерительный прибор или цифроаналоговый преобразователь

нуля являются изменение параметров усилительных элементов и деталей схемы вследствие их старения и колебаний температуры, а также изменение напряжения источников питания. Для уменьшения дрейфа нуля усилители постоянного тока выполняются по балансным (мостовым) схемам; такие усилители получили название дифференциальных.

Дифференциальные усилители обычно выполняют по схеме, в которой один из входов (отмечен на рис. 4.11 знаком плюс) является неинвертирующим, т.е. изменение выходного сигнала усилителя совпадает по знаку с изменением сигнала на этом входе, а другой вход (отмечен знаком минус) является инвертирующим, т.е. изменение выходного сигнала усилителя противоположно по знаку изменению сигнала на данном входе.

Приборы с непосредственным отсчётом просты по устройству, однако по точности они уступают приборам компенсационного типа.

Простейшим рН-метром компенсационного типа является прибор, схема которого приведена на рис. 4.12. В этом приборе используется метод астатической компенсации, когда последовательно с ЭДС электродной системы включено равное ей по величине и противоположное по знаку напряжение компенсации U_k , снимаемое с компенсирующего переменного резистора (КПР) R_p или лабораторного потенциометра. Меняя перемещением движка реохорда напряжение U_k , добиваются того, чтобы выходной сигнал усилителя был таким же, как при нулевом сигнале на входе. При этом напряжение U_k равно измеряемой ЭДС E_x . Шкала КПР градуирована в единицах рН.

Прибор, схема которого приведена на рис. 4.13, а, отличается от аналогичного рН-метра, работающего по методу ручной компенсации, тем, что движок реохорда R_p , механически связанный с указателем шкалы, приводится в движение реверсивным двигателем. В момент компенсации, когда $E_x = U_k$, напряжение на входе $U_{вх}$ усилителя равно нулю, и реверсивный двигатель останавливается.

Недостатки таких приборов – сложность кинематической схемы для привода движка реохорда и необходимость применения самого реохорда, особенно в условиях химической промышленности. Этих недостатков лишена схема рН-метра, показанная на рис. 4.13, б. Здесь компенсационное напряжение создаётся цифроаналоговым преобразователем (ЦАП) 1, управляемым реверсивным счётчиком (РС) 2. Если входное напряжение усилителя $U_{вх} = E_x - U_k$ отлично от нуля, то усиленное напряжение преобразуется в последовательность импульсов частотой f (в преобразователе 3),

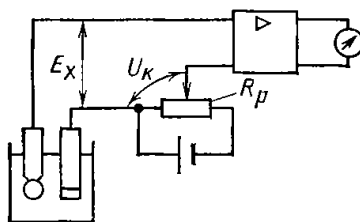


Рис. 4.12. Принципиальная схема рН-метра с ручной компенсацией измеряемой ЭДС

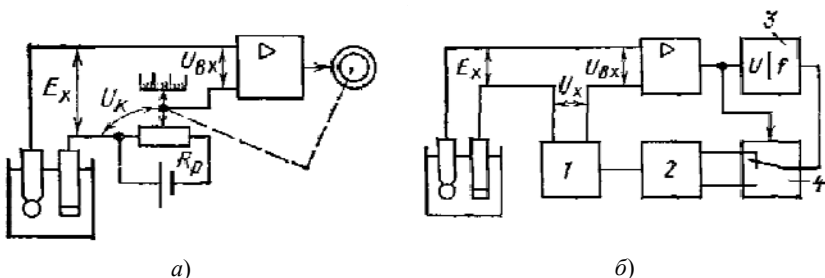


Рис. 4.13. Схемы pH-метров с автоматической компенсацией измеряемой ЭДС

которые через переключатель 4 поступают в зависимости от полярности выходного напряжения усилителя либо на суммирующий, либо на вычитающий входы РС. В момент компенсации, когда $E_x = U_k$, напряжение на выходе усилителя равно нулю, импульсы на РС перестают поступать, а на выходе ЦАП устанавливается постоянное напряжение U_k .

Помимо приборов с астатической компенсацией, применяемых при полной компенсации ЭДС измерительной ячейки, используют pH-метры со статической (неполной) компенсацией. Принципиальная схема, поясняющая принцип действия pH-метра со статической компенсацией, приведена на рис. 4.14. Измеряемая ЭДС E_x сравнивается с напряжением $U_{\text{вых}}$, образуемым от протекания выходного тока усилителя $I_{\text{вых}}$ по резистору R . На вход усилителя поступает разность напряжений

$$U_{\text{вх}} = E_x - U_{\text{вых}}. \quad (4.6)$$

Если полный коэффициент усиления $K = U_{\text{вых}} / U_{\text{вх}}$, то уравнение (4.6) можно преобразовать к виду

$$E_x = U_{\text{вых}} (1 + 1/K).$$

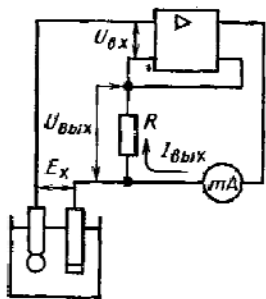


Рис. 4.14. Схема pH-метра со статической компенсацией

При достаточно большом значении K :
 $E_x \approx U_{\text{вых}} = I_{\text{вых}} R.$

Таким образом, сила тока, протекающего через оконечный каскад усилителя, практически пропорциональна входному сигналу от измерительной электродной ячейки. Измерив $I_{\text{вых}}$ миллиамперметром, можно определить E , т.е. pH раствора.

Применение метода статической компенсации позволяет во много раз уменьшить силу тока, потребляемого от ячейки в процессе измерения. В то же время эквивалентное входное сопротивление

прибора возрастает в $(K + 1)$ раз, т.е. $R_{\text{экв}} = R_{\text{вх}}(K+1)$, где $R_{\text{вх}}$ – входное сопротивление усилителя.

Значительного уменьшения смещения и дрейфа нуля усилителей постоянного тока достигают использованием различных схем прямого усиления с автоподстройкой (автоматической коррекцией дрейфа нуля), а также преобразованием входного сигнала в переменное напряжение, усилением переменного напряжения и обратным преобразованием на выходе.

Современные лабораторные рН-метры представляют собой компактные и простые в использовании приборы (рис. 4.15). Использование процессоров позволяет реализовать множество функций по калибровке, настройке и обработке экспериментальной информации.



Рис. 4.15. Цифровой рН-метр рН-1014

4.4.3. Промышленные рН-метры

Промышленные рН-метры позволяют измерять кислотность растворов, молочных продуктов, воды и других жидких сред непосредственно в ходе технологического процесса. Для защиты измерительных электродов от вредных производственных факторов и механических воздействий применяется защитная арматура, которая позволяет проводить измерения непосредственно при течении исследуемой жидкости или путём погружения индикаторного электрода в сосуд с исследуемой жидкостью. Вспомогательный электрод, как правило, размещается в отдельной ёмкости с концентрированным раствором соли NaCl, сообщаемым с анализируемой средой через проницаемое гидравлическое сопротивление.

На рисунках 4.16 и 4.17 показана арматура для размещения измерительного и вспомогательного электродов в трубопроводах или ёмкостях

Рис. 4.16. Арматура магистральная ДМ-5М:

1 – сосуд с раствором KCl; 2 – провод в металлорукаве; 3 – трубка со стеклянным ионселективным электродом; 4 – фланец для монтажа на трубопроводе; 5 – резиновый шланг; 6 – трубка с фторопластовой капельницей

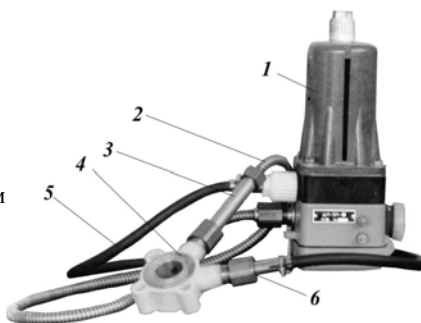




Рис. 4.17. Арматура ДПг-4М для погружного размещения электродов в анализируемой среде

систем контроля и автоматического регулирования величины рН технологических процессов и соединения электродов с преобразователями.

В качестве преобразователя может быть использован преобразователь типа П-215 М (рис. 4.18) или П-215 И. Последний имеет специальное исполнение, позволяющее использовать его во взрывоопасных помещениях. Это средство измерения позволяет осуществлять преобразование ЭДС электродной системы в электрический аналоговый сигнал постоянного тока и напряжения при измерении рН и рХ в технологических водных растворах и пульпах, в системах автоматического контроля и регулирования технологических процессов.



Рис. 4.18. Измерительный преобразователь П-215 М в комплекте с высокоомным входным усилителем

4.4.4. Температурная компенсация при измерении рН

При изменении температуры контролируемого раствора электродный потенциал стеклянного электрода меняется вследствие изменения коэффициента RT/F в уравнении (4.5). Вследствие этого одной и той же величине рН при разных температурах раствора соответствуют различные значения ЭДС электродной системы.

Зависимость ЭДС электродной системы от рН и температуры представляет собой семейство прямых (рис. 4.19), пересекающихся в одной точке И. Эта точка соответствует величине рН раствора, при которой ЭДС

электродной системы не зависит от температуры, поэтому точку пересечения указанных графиков называют **изопотенциальной точкой**. Координаты изопотенциальной точки, обозначаемые $E_{и}$ и $pH_{и}$, являются важнейшими характеристиками электродной системы, которыми руководствуются при расчёте схемы температурной компенсации рН-метра.

Электродная система в соответствии с зависимостью ЭДС от рН и температуры раствора, описывается уравнением

$$E_x = E_{и} - (S_0 + \alpha t)(pH_x - pH_{и}), \quad (4.7)$$

где E_x – ЭДС электродной системы в растворе с pH_x ; $S_0 = \frac{\Delta E}{\Delta(pH)} = \frac{RT}{F} S$ –

крутизна характеристики электродной системы при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$; α – температурный коэффициент крутизны; t – температура раствора, $^{\circ}\text{C}$.

Если прибор отградуировать при какой-либо одной температуре раствора и в дальнейшем при измерениях не учитывать изменений его температуры, то погрешность измерения может составить $\Delta E = \alpha \Delta t (pH_x - pH_{и})$. Коррекцию показаний рН-метра при изменении температуры контролируемого раствора или, как принято говорить, температурную компенсацию выполняют как вручную с помощью переменного резистора, так и автоматически (с помощью термометра сопротивления). Коррекцию усложняет нестабильность изопотенциальной точки электродных систем с изменением температуры, а также различие в положении изопотенциальной точки для разных электродных систем. Это вызывает усложнение измерительных схем и включение дополнительных стабилизированных источников питания.

На рисунке 4.20 приведена схема рН-метра с автоматической температурной компенсацией, воспроизводящая зависимость (4.7). В качестве датчика температуры использован термометр сопротивления R_t . Схема выполнена в виде двойного моста. Питание измерительной схемы осуществляется от двух стабилизированных источников напряжения. Напряжение, компенсирующее ЭДС электродной системы, складывается из напряжения на участке AB и напряжения в диагонали BC наружного моста:

$$E_x = E_{AB} + E_{BC}.$$

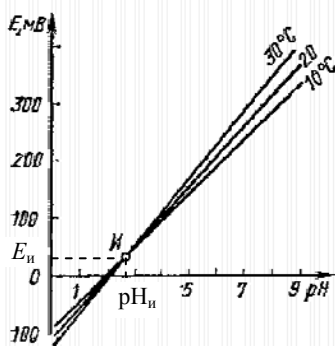


Рис. 4.19. Зависимость характеристики стеклянных электродов от температуры

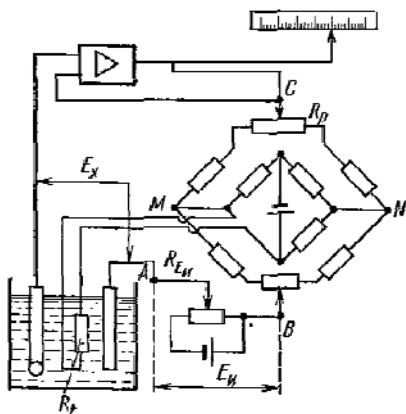


Рис. 4.20. Схема рН-метра с автоматической температурной компенсацией

ливаясь против отметки шкалы, соответствующей величине рН, равной $pH_{и}$. Реверсивный двигатель одновременно перемещает и движок КПР R_p . Если на вход поступает сигнал $E_x \neq E_{и}$, то напряжение $E_x - E_{и}$, необходимое для достижения баланса, снимается с диагонали BC внешнего моста. Это напряжение зависит от напряжения питания внешнего моста E_{MN} . В свою очередь, E_{MN} зависит от сопротивления термометра R_T . Параметры обоих мостов и термокомпенсатора подобраны таким образом, чтобы напряжение между точками B и C подчинялось уравнению $E = E_x - E_{и} = (S_0 + \alpha t)(pH_x - pH_{и})$.

4.5. ВОЛЬТАМПЕРМЕТРИЯ

Прохождение тока в растворах электролитов связано с электродными процессами. Электродный процесс всегда имеет ряд последовательных стадий: подвод реагирующего вещества из раствора к границе раздела электрод–раствор, собственно электрохимическая стадия, связанная с переносом ионов через границу раздела фаз, и отвод продуктов реакции. Общая скорость процесса, состоящего из последовательных стадий, определяется скоростью самой медленной стадии. Когда ячейка содержит электролит с полярографически активным веществом, а на электроды, введенные в ячейку, подается напряжение в диапазоне потенциалов, в котором это вещество может восстанавливаться или окисляться, через ячейку потечёт ток.

Вольтамперметрия – общее название методов исследования таких токов. Чаще этот термин применяют, когда в качестве измерительного (рабочего) электрода служит стационарный электрод из ртути, графита,

Схема регулируется резистором $R_{E_{и}}$ так, чтобы напряжение на участке AB было равно $E_{и}$. Тогда, если $E_x = E_{и}$, в момент баланса $E_{BC} = 0$. Естественно, что если напряжение E_{BC} в диагонали внешнего моста равно нулю, то оно не зависит от напряжения питания внешнего моста, т.е. от напряжения между точками M и N . Подавая на вход прибора сигнал, равный $E_{и}$, с помощью резистора R можно добиться такого положения, чтобы баланс ($E_{BC} = 0$) наступал, когда указатель прибора, перемещаемый реверсивным двигателем, останавливается

благородных металлов, амальгалированных материалов. Если в качестве измерительного электрода используют ртутный капельный электрод, вытекающий из стеклянного капилляра с периодом примерно 1...20 с, то метод по традиции называют **полярографией**.

Аналитическое применение вольтамперметрических методов исследования электродных реакций основано на получении соотношений между силой тока, протекающего через ячейку, напряжением, приложенным к электродам, и концентрацией восстанавливающегося на измерительном электроде вещества. Условия проведения электролиза выбирают таким образом, чтобы интерпретация полученных кривых сила тока–напряжение не вызывала затруднений. Так, необходимо, чтобы процессы, происходящие на вспомогательном электроде, не влияли на общую скорость электродной реакции. Для этого вспомогательный электрод выполняют с поверхностью на несколько порядков больше, чем измерительный. Плотность тока на вспомогательном электроде существенно меньше, чем на измерительном, и скачок потенциала относительно раствора в процессе измерений остаётся практически постоянным.

4.5.1. Классические полярографы

Полярографический метод разработан в 1922 г. чешским учёным Я. Гейровским. Название своё метод получил в соответствии с кривыми сила тока–напряжение, называемыми также полярограммами. Простейшая схема полярографа (рис. 4.21) состоит из измерительной ячейки, включающей электролизёр 1, два электрода и анализируемый раствор, сосуд 2 с ртутью, из которого она по гибкому шлангу подаётся в измерительный электрод ячейки, измеритель силы тока 3, реостат 4, источник напряжения 5 и измеритель напряжения 6. Источник напряжения обеспечивает изменение потенциала измерительного электрода в пределах от +1 до –4 В.

Полярограмма однокомпонентного раствора (рис. 4.22) состоит из трёх характерных участков: I – остаточной силы тока, II – волны и III – предельной силы тока.

Разность предельной и остаточной сил токов ΔI , т.е. высота волны, пропорциональна концентрации раствора, а напряжение, соответствующее средней точке волны полярограммы, характеризует природу вещества. Это напряжение называют напряжением полуволны. Таким образом, полярограмма содержит полную информацию о качестве и количестве вещества в растворе. Если в растворе содержится несколько веществ, то полярограмма

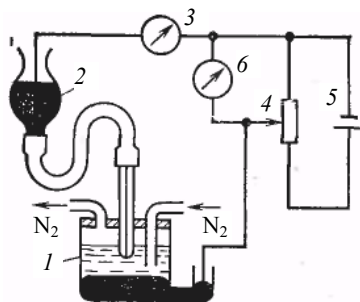


Рис. 4.21. Схема классического полярографа

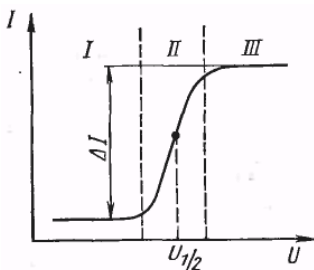


Рис. 4.22. Полярограмма однокомпонентного раствора

имеет вид, показанный на рис. 4.23. Напряжения полуволн различных веществ приведены в справочных данных. Сравнение этих данных с экспериментально полученными позволяет установить природу анализируемого вещества.

Основными характеристиками полярографа являются предел обнаружения и разрешающая способность. Под **пределом обнаружения** понимают минимальную концентрацию определяемого компонента, которую аналитический прибор позволяет измерять с заданной точностью. Под **разрешающей способностью** понимают отношение концентраций сопутствующего (мешающего) и анализируемого компонентов.

Полярографы обычно классифицируют по изменению напряжения на ячейке во времени: классические, переменного тока, импульсные, высокочастотные, осциллографические.

С помощью установки, показанной на рис. 4.21, можно получить полярограмму классического типа (см. рис. 4.22). В классической полярографии на ячейку накладывается медленно меняющееся поляризующее напряжение. Рассмотрим явления, происходящие на ртутно-капельном электроде.

Пусть к ртутному дну приложен плюс источника напряжения, а к ртутной капле – минус. Раствором является электролит, имеющий хорошую электрическую проводимость и содержащий ионы анализируемого вещества. В этом случае положительно заряженные ионы раствора подойдут к отрицательно заряженной поверхности капли и образуют слой положительно заряженных ионов вокруг капли. Этот двойной электрический слой можно рассматривать как своеобразный конденсатор, одной из обкладок которого служит заряженная поверхность электрода, а другой – слой ионов, находящихся в приэлектродной области.

Ртутно-капельный электрод можно рассматривать как конденсатор с переменной поверхностью; поэтому, когда на ячейку накладываются меняющееся напряжение, по ней течёт ёмкостный ток, зависящий от меняющегося состава раствора.

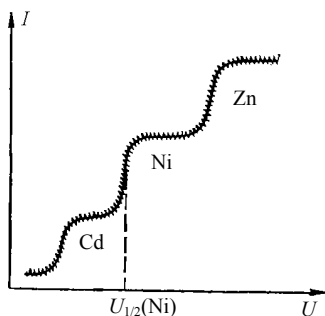


Рис. 4.23. Подпрограмма трехкомпонентного раствора

Наличие остаточной силы тока объясняется протеканием через ячейку ём-

костного тока. Когда линейно возрастающее напряжение становится равным напряжению, при котором анализируемое вещество начинает восстанавливаться на поверхности капли, через ячейку протекает ток, связанный с электрохимической реакцией на ртутной поверхности. Возрастание силы тока вызывает возникновение волны на полярограмме. В результате разряда ионов анализируемого вещества их концентрация вблизи поверхности капли уменьшается, и эта убыль пополняется за счёт диффузии новых ионов из массы раствора.

В полярографии в качестве измерительного используют ртутный капельный электрод (РКЭ), который, как правило, является катодом. Анодные процессы на ртутной капле проводить трудно, так как появляется мешающий процесс – растворение ртути.

Уникальной особенностью РКЭ, объясняющей огромную роль полярографии в аналитической практике, является высокая воспроизводимость измерений. Благодаря непрерывному вытеканию ртути поверхность электрода постоянно обновляется, т.е. она не загрязнена продуктами реакции. Среднюю скорость вытекания ртути и период капания (время жизни капли) поддерживают постоянными, что позволяет обеспечить воспроизводимость условий измерения. Периодические рост капли и её отрыв приводят к осцилляции тока. На рисунке 4.23 показана реальная полярограмма, полученная на полярографе с автоматической записью, где эти осцилляции хорошо видны. Для уменьшения осцилляции обычно используют измерители тока с низким быстродействием.

Вторым электродом может служить донная ртуть, потенциал которой в первом приближении остаётся в ходе измерений постоянным; вместо ртути иногда используют каломельный электрод. Через раствор пропускают азот для удаления растворённого кислорода, восстанавливающегося на катоде и искажающего результаты измерений.

Таким образом, функции полярографа следующие:

- автоматически изменять напряжение, приложенное к электродам ячейки;
- измерять силу диффузионного тока, автоматически записывать полярограмму в прямоугольной системе координат напряжение–сила тока;
- обеспечивать изменение точек начала отсчёта напряжения и силы тока.

При полярографии нет необходимости проходить весь диапазон напряжений от +1 до – 4 В. Достаточно установить начальное напряжение вблизи напряжения выделения ионов, а затем с этой точки подать линейно изменяющееся напряжение (развёртку). Обеспечение линейной развертки в диапазоне до 5 В связано с большими трудностями, требует сложных приборов. Изменение начального напряжения необходимо при анализе многокомпонентных растворов, когда концентрация первых компонентов значительно превышает концентрацию последующих.

4.5.2. Сущность метода инверсионной вольтамперметрии

Метод инверсионной вольтамперметрии (ИВ) состоит из двух стадий: 1) концентрирование вещества (элемента) из сравнительно большого объема раствора в небольшом объеме или на поверхности электрода при перемешивании раствора и постоянном потенциале; 2) электрохимическое растворение концентрата и фиксирование изменения какой-либо электрохимической характеристики электрода: тока, потенциала или количества протекшего электричества. Например, определение следов $Cd < 0,01 \text{ мг/дм}^3$ на стационарном ртутном электроде методом ИВ проводят по стадиям:

1) электролиз при потенциале $-1,2 \text{ В}$ с образованием амальгамы:



2) анодное растворение концентрата при линейном изменении потенциала со скоростью W :

$$E = E_s + Wt.$$

На рисунке 4.24 схематично показано изменение потенциала и тока во времени при проведении этих стадий.

Аналитическим сигналом является высота анодного тока (I_p), пропорциональная концентрации определяемых ионов в растворе при постоянстве всех условий опыта, а потенциал анодного пика E_p характеризует природу химического вещества в анализируемых условиях

Таким образом, главные отличия метода ИВ от классической полярографии:

- 1) применение стационарных электродов вместо капающих;
- 2) наличие стадии концентрирования определяемого вещества.

Первое позволяет исключить использование больших количеств токсичной ртути, второе – повысить чувствительность метода на несколько порядков. Предел обнаружения многих элементов составляет $0,00001 \dots 0,000001 \text{ мг/дм}^3$, что недостижимо в таких известных методах, как атомно-абсорбционная спектроскопия или хроматография.

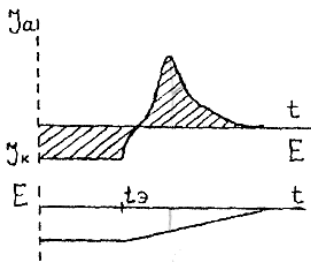


Рис. 4.24. Изменение потенциала и тока в методе ИВ

5. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

5.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

Хроматографический метод анализа предназначен для определения качественного и количественного состава смесей газообразных и жидких веществ. Метод основан на разделении исследуемой смеси на компоненты за счёт различной сорбируемости компонентов при движении смеси по слою сорбента. При этом компоненты смеси газов под действием потока подвижной фазы перемещаются по слою сорбента (неподвижная фаза) с различными скоростями. Подвижная фаза представляет собой газ или жидкость, неподвижная фаза – жидкость или твёрдое тело.

Метод реализован в аналитических приборах, называемых **хроматографами**. Неподвижная фаза в хроматографах размещена в **хроматографических колонках** и представляет собой твёрдое порошкообразное вещество или жидкость, нанесённую в виде тонкой плёнки на твёрдый носитель. В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы (газ или жидкость) хроматографы разделяются соответственно на газовые и жидкостные. Области применения газовых и жидкостных хроматографов различны, но принцип действия одинаков.

Схема хроматографического анализа двухкомпонентной смеси (рис. 5.1) иллюстрирует принцип действия и взаимосвязь основных устройств хроматографа. Доза исследуемой смеси $A + B$ строго определённого объёма вводится дозатором I в поток подвижной фазы C и попадает в хроматографическую колонку 2 (см. рис. 5.1). В колонке вследствие взаимодействия с неподвижной фазой D компоненты смеси A и B замедляют движение и приобретают разные скорости. Различие скоростей движения компонентов в колонке приводит к образованию зон бинарных смесей (компонент + подвижная фаза), разделённых зоной чистой подвижной фазы (см. рис. 5.1, II).

При дальнейшем перемещении компонентов по колонке зона чистой подвижной фазы между ними увеличивается до тех пор, пока компоненты не выйдут с потоком подвижной фазы из колонки (см. рис. 5.1, III, IV).

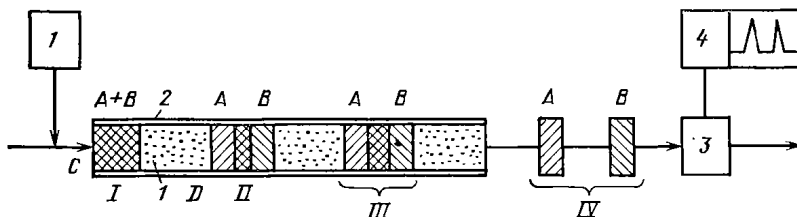


Рис. 5.1. Схема хроматографического анализа

После выхода из колонки компоненты в установившейся последовательности поступают в детектор 3 – устройство, преобразующее изменение состава подвижной фазы в выходной электрический сигнал. Этот сигнал регистрируется вторичным прибором 4 в виде графика, называемого хроматограммой.

Хроматографический метод разделения открыт и исследован в 1903 г. русским учёным М. С. Цветом, который использовал его для разделения пигментов, выделенных из зелёных листьев растения. Наблюдая процесс разделения смеси различных пигментов на колонке, заполненной мелом, М. С. Цвет назвал этот процесс «хроматографией», что означает цвето-запись.

Хроматографическое разделение основано на сорбции – поглощении газов, паров или растворённых веществ (сорбатов) твёрдыми или жидкими поглотителями (сорбентами). В зависимости от природы сорбционных процессов их подразделяют на абсорбцию, адсорбцию и хемосорбцию (когда адсорбция сопровождается образованием на поверхности адсорбента химических соединений). Адсорбция, абсорбция и хемосорбция могут происходить в хроматографических установках одновременно, но превалирует, как правило, один из этих процессов. В случае когда преимущественную роль играет адсорбция, метод разделения называют *адсорбционной хроматографией*; если же разделение обусловлено абсорбционным процессом, то метод разделения называют *распределительной хроматографией*.

Разновидностями адсорбционной хроматографии, применяемой в газовых и жидкостных хроматографах, являются, соответственно, газо-адсорбционный и жидкостно-адсорбционный методы. В обоих случаях неподвижная фаза представляет собой твёрдое порошкообразное вещество.

В распределительной хроматографии разделение веществ происходит за счёт распределения разделяемых веществ между плёнкой жидкой неподвижной фазы и подвижной фазой, причём разделение смеси на компоненты обусловлено различием скоростей растворения компонентов в жидкой неподвижной фазе. В газовых хроматографах применяют два варианта распределительной хроматографии: газожидкостный и капиллярный. В первом случае жидкая неподвижная фаза нанесена в виде плёнки на поверхность порошкообразного твёрдого, а во втором – жидкая фаза нанесена на внутреннюю поверхность капилляра, называемого *капиллярной хроматографической колонкой*. В жидкостных хроматографах метод распределительной хроматографии называется жидко-жидкостным методом. По технике исполнения метод аналогичен газожидкостному.

На рисунке 5.2 приведён график хроматографического пика на выходе из колонки в процессе вымывания (элюирования) компонента.

В хроматографе хроматографический пик преобразуется детектором в электрический сигнал и регистрируется на диаграммной ленте вторичного самопишущего прибора или в персональном компьютере (см. рис. 5.1).

Если детектор и регистрирующий прибор не искажают форму хроматографического пика, то зарегистрированный на диаграммной ленте график отличается от изображённого на рис. 5.2 лишь единицами измерения и масштабом.

Площадь пика, пропорциональную массе q вещества, определяют с использованием интегрирующих измерительных приборов, специальных вычислительных устройств и персонального компьютера, либо рассчитывают аппроксимацией площади пика через площадь треугольника

$$s \approx h\mu,$$

где μ – ширина пика при $h/2$ (рис. 5.3).

Градуировочная характеристика хроматографа в зависимости от того, какой параметр принят в качестве выходного сигнала (h или s), выражается уравнениями

$$h = k_h q; s = k_s q,$$

где k_h – чувствительность хроматографа; k_s – величина, пропорциональная чувствительности.

Для оценки предельных аналитических возможностей хроматографов по чувствительности и сравнения хроматографов различных типов используют характеристику, называемую пределом обнаружения C_{\min} :

$$C_{\min} = 2\Delta q / (h_{\text{п}}\mu),$$

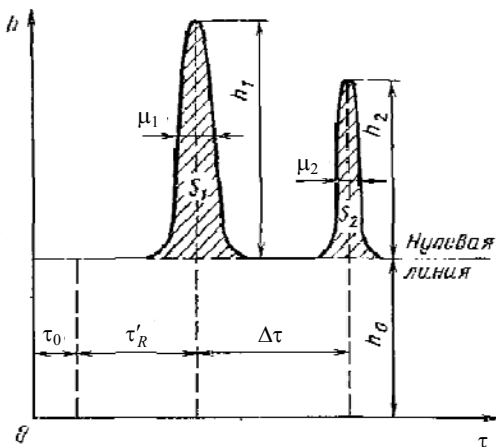


Рис. 5.3. Хроматограмма двухкомпонентной смеси

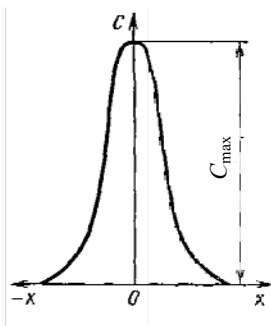


Рис. 5.2. График изменения концентрации подвижной фазы анализируемого компонента на выходе из колонки

где Δ – уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала хроматографа (нулевой сигнал – сигнал хроматографа при отсутствии в подвижной фазе анализируемых компонентов); h_{π} – амплитуда максимума хроматографического пика, приведённая к шкале, на которой измерена величина Δ .

При постоянных условиях хроматографического разделения (температура в колонке, скорость подвижной фазы, геометрические параметры колонки, свойства и количество неподвижной фазы) каждый компонент анализируемой смеси проходит через колонку в течение строго определённого времени, являющегося таким образом качественной характеристикой, позволяющей распознавать компоненты анализируемой смеси. Время от момента ввода дозы в хроматограф до момента получения максимума хроматографического пика называется временем удерживания τ_R . В колонке оно складывается из двух составляющих: времени τ_0 нахождения вещества в подвижной фазе и времени τ'_R , в течение которого вещество находится в сорбенте; $\tau_R = \tau_0 + \tau'_R$.

Время удерживания зависит от скорости подвижной фазы, поэтому на практике используют понятие удерживаемого объёма

$$V_R = (\tau_R - \tau_0)Q = \tau_R Q - \tau_0 Q = V_R - V_0,$$

где V_0 – объём пустот в колонке (в хроматографе V_0 складывается из свободных объёмов всех устройств, через которые проходит анализируемая смесь); Q – объёмный расход подвижной фазы.

Совокупность хроматографических пиков, зарегистрированных на диаграммной ленте, в процессе разделения дозы исследуемой смеси образует **хроматограмму** (см. рис. 5.3); нулевая линия соответствует нулевому сигналу хроматографа, зарегистрированному на хроматограмме.

Хроматографический процесс состоит из двух стадий: разделения веществ и «размывания» пиков разделяемых компонентов. Разделение (цель хроматографического процесса) – полезный процесс, а размывание всегда приводит к ухудшению разделения. Размывание зависит от конструкции колонки и условий опыта. При выборе оптимальных условий хроматографического разделения обычно стремятся к получению максимального Δt и минимального μ .

Вид хроматограммы зависит от характера связи выходного сигнала детектора с составом подвижной фазы. Детекторы по этому признаку подразделяются на два типа – *дифференциальные* и *интегральные*. Выходной сигнал дифференциального детектора пропорционален концентрации или массовой скорости компонента; поэтому хроматограмма, полученная при помощи дифференциального детектора, подобна графику изменения состава подвижной фазы в детекторе (см. рис. 5.3).

На рисунке 5.4 дана хроматограмма, полученная с помощью интегрального детектора. Выходной сигнал интегрального детектора пропор-

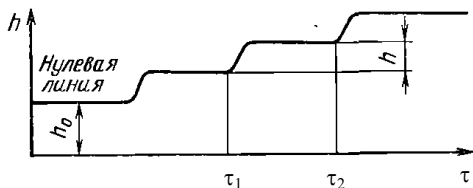


Рис. 5.4. Интегральная хроматограмма

ционален массе компонента, прошедшего через детектор. Так, высота h ступени хроматограммы пропорциональна массе компонента, прошедшего через детектор в интервал времени.

Несмотря на очевидные преимущества интегральных детекторов в части обработки хроматограмм, они не нашли широкого применения, и в современных хроматографах их практически не используют. Причинами этого является малая чувствительность, недостаточная универсальность, большая инерционность, невозможность определения времени удерживания и, следовательно, невозможность использования хроматографа для качественного анализа. Хроматограмма на рис. 5.3 типична для современных хроматографов, но в большинстве практических случаев значительно сложнее.

Число пиков на хроматограмме может достигать нескольких сотен, степень разделения пиков не всегда достаточна, нулевая линия в процессе анализа может смещаться («дрейфовать»), пики могут быть асимметричными, т.е. отличаться от кривой Гаусса, значительным может быть уровень флуктуационных шумов. Указанные обстоятельства существенно усложняют обработку хроматограмм и получение надёжных количественных результатов. Тем не менее в большинстве практических случаев современные хроматографы обеспечивают требуемое качество анализа, часто более высокое, чем при использовании других аналитических методов.

Современные хроматографы обеспечивают возможность анализа сложных смесей, содержащих сотни компонентов. Минимальные количества анализируемых компонентов, доступные определению хроматографом, могут составлять величины до 10^{-14} г. Уникальные аналитические возможности хроматографов основаны на том, что в процессе анализа исследуемая смесь разделяется на компоненты и лишь после этого поступает в анализатор состава; в качестве последнего можно использовать селективные и неселективные детекторы любого типа, обладающие достаточно малой инерционностью. Например, наряду с простейшим неселективным термокондуктометрическим детектором в хроматографическом анализе широко применяют масс-спектрометрические, оптические, ионизационные и другие детекторы, обладающие высокой селективной чувствительностью. Кроме того, в последние годы в хроматографии широко внедряют вычислительную технику, в части управления процессом

анализа, а также обработки хроматограмм. Универсальность, высокая чувствительность и производительность обеспечили широкое распространение хроматографов в самых различных отраслях науки и техники.

Газовые хроматографы применяют для качественного и количественного анализа вещества с температурой кипения от -100 до $+500$ °С. Сложные смеси, разделение которых другими методами затруднительно, разделяются в хроматографической колонке и анализируются в течение нескольких минут. Многие физические свойства, такие как поверхность адсорбента, изотермы адсорбции, теплота растворения, коэффициент активности, коэффициенты распределения, молекулярные массы и давление пара, можно определять с использованием газовых хроматографов.

Замечательной особенностью хроматографического метода является возможность разделения веществ с одинаковыми температурами кипения, что недостижимо, например методом дистилляции. Высокоэффективная жидкостная хроматография при анализе многих веществ, особенно малолетучих и нетермостабильных, конкурирует с газовой хроматографией в отношении эффективности разделения, а также скорости и удобства проведения анализов. Жидкостные хроматографы позволяют проанализировать многочисленные смеси, анализ которых невозможен газовыми хроматографами. Это в первую очередь относится к биологическим и физиологическим объектам, разрушающимся при высокой температуре, необходимой для их анализа газовым хроматографом, а в жидкостном хроматографе, работающем при низкой температуре хроматографической колонки, разделение таких веществ происходит без их разрушения.

Жидкостные хроматографы применяют в медицине, а также для качественного и количественного анализа: нуклеиновых кислот, наркотических и лекарственных препаратов, пестицидов и гербицидов, полимеров, аминокислот, жиров, углеводов, поверхностно-активных веществ, антиоксидантов. Жидкостные хроматографы уступают газовым в отношении чувствительности детекторов, но обладают более эффективными и разнообразными методами разделения смесей.

Кроме аналитических хроматографов существуют так называемые препаративные хроматографы, предназначенные для разделения смесей в целях получения чистых фракций. Их широко используют в производстве особо чистых веществ и в том числе лекарственных препаратов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, мы рассмотрели методы и средства контроля состава и свойств веществ, материалов и изделий, используемые наиболее часто в аналитических лабораториях предприятий различного профиля.

Конечно, жизнь не стоит на месте, и разрабатываются новые приборы, более точные и менее габаритные (к сожалению, не всегда имеющие приемлемую стоимость), но, как правило, в основу их работы заложены те же принципы и физические явления, что и в приборах, которые представлены в данном пособии.

Зная принцип действия того или иного прибора, можно всегда оценить условия его работы и особенности применения, возможность его использования для решения конкретной измерительной задачи, потенциальные достоинства и недостатки данного типа средств измерения. Это то, что всегда важно знать специалисту по управлению качеством в производственно-технологической сфере деятельности, а также при сертификационных испытаниях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Кулаков, М. В.** Технологические измерения и приборы для химических производств / М. В. Кулаков. – 3-е изд., 1983. – 424 с.
2. **Раннев, Г. Г.** Методы и средства измерений : учебник для вузов / Г. Г. Раннев, А. П. Тарасенко. – 3-е изд., стер. – Москва : Издательский центр «Академия», 2006. – 336 с.
3. **Козлов, М. Г.** Метрология и стандартизация / М. Г. Козлов, <http://www.hi-edu.ru/>
4. **Фрайден, Дж.** Современные датчики : справочник / Дж. Фрайден. – Москва : Техносфера, 2005. – 592 с.
5. **Харт, Х.** Введение в измерительную технику / Х. Харт ; пер. с нем. – Москва : Мир, 1999. – 391 с.
6. **Клюев, В. В.** Неразрушающий контроль и диагностика: справочник / под ред. В. В. Клюева. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва : Машиностроение, 2005. – 656 с.
7. **Болтон, У.** Карманный справочник инженера метролога / У. Болтон. – Москва : Издательский дом «Додека-XXI», 2002. – 384 с.

ГЛОССАРИЙ

Анализаторы – приборы для определения состава вещества.

Аспирационные психрометры – психрометры, предусматривающие устройства, обеспечивающие постоянную скорость газового потока не менее 3...4 м/с.

Вискозиметры – приборы для измерения вязкости.

Вязкость – свойство жидкостей и газов, характеризующее их сопротивление скольжению или сдвигу.

Диодная линейка – система из множества узких, шириной около 0,1 мм, фотодиодов, расположенных в виде линейки.

Дифракционная решётка – диспергирующий элемент, представляющий собой либо структуру с периодическим чередованием прозрачных и непрозрачных участков, либо отражающую зеркальную поверхность, на которую нанесены штрихи с периодическим чередованием.

Изопотенциальная точка – точка на статической характеристике рН-метра, соответствующая величине рН раствора, при которой ЭДС электродной системы не зависит от температуры.

Капиллярные вискозиметры – приборы для измерения, основанные на закономерностях истечения жидкости из капиллярных трубок, определяемых формулой Пуазейля.

Квантометры – приборы, позволяющие регистрировать большое число спектральных линий, как правило, соответствующих излучению спектров элементов периодической системы Менделеева.

Колориметрический метод анализа – метод, позволяющий определять концентрацию компонента анализируемой смеси по интенсивности окраски вещества, получаемого в результате химической реакции анализируемого компонента со специально подобранным реагентом.

Кондуктометрия – метод измерения концентрации растворов электролитов по их электрической проводимости.

Концентратомеры – анализаторы, предназначенные для определения содержания только одного компонента в смеси.

Кулонометрический метод анализа – метод, основанный на зависимости между количеством прошедшего через электрохимическую систему электричества и количеством прореагировавшего на электроде вещества.

Магнитно-оптический эффект – явление вращения азимута поляризации луча света в магнитном поле.

Метод потенциометрического измерения – определение концентрации ионов в растворе, основанное на измерении разности электрических потенциалов двух специальных электродов, помещённых в испытуемый раствор.

Метод точки росы – метод измерения влажности газов, заключающийся в определении температуры, до которой необходимо охладить (при неизменном давлении) ненасыщенный газ для того, чтобы привести его к состоянию насыщения.

Монохроматор – устройство, регистрирующее излучение на какой-либо определённой длине волны.

Нефелометры – приборы для измерения концентрации взвешенных частиц в жидкости или газе, принцип действия которых основан на измерении интенсивности светового потока, рассеянного твёрдыми частицами.

Обтюратор – вращающийся диск с одним или несколькими отверстиями (щелями).

Оптически активная среда – вещество, способное вращать азимут поляризации поляризованного луча света.

Парциальное давление – давление, оказываемое одним компонентом газовой смеси.

Показатель преломления – отношение синуса угла между падающим лучом и нормалью к поверхности раздела двух сред к синусу угла между преломлённым лучом и нормалью.

Полярограмма – вольтамперная кривая – получаемая при электролизе исследуемых растворов и выражающая зависимость силы тока I от приложенного к электролитической ячейке постоянного (по форме) напряжения.

Полярография – электрохимический метод качественного и количественного анализа, а также изучения кинетики химических процессов, основанный на расшифровке полярограмм.

Полихроматоры – приборы, выделяющие излучение на нескольких длинах волн.

Поляризация – процесс изменения потенциала электрода при прохождении через него тока.

Предел обнаружения – минимальная концентрация определяемого компонента, которую аналитический прибор позволяет измерять с заданной точностью.

Прямые методы определения влажности – методы, основанные на извлечении влаги из образца.

Психрометр – прибор для измерения влажности газов, принцип действия которого основан на психрометрическом методе.

Психрометрический метод – метод измерения влажности, основанный на психрометрическом эффекте.

Психрометрический эффект – зависимость скорости испарения влаги в окружающую среду от влажности этой среды.

Рефрактометрический метод анализа – метод, основанный на использовании зависимости показателя преломления бинарной жидкой смеси от соотношения ее компонентов.

Сорбционный метод измерения влажности – метод, основанный на поглощении влаги из анализируемой среды каким-либо гигроскопическим веществом.

Спектрограмма – зависимость потока излучения от частоты или длины волны.

Спектроскопы – приборы с визуальным контролем спектра излучения источника света.

Спектрографы – приборы с фотографической регистрацией.

Степень диссоциации – отношение числа молекул n , распавшихся на ионы в растворе, к общему числу растворённых молекул.

Термокондуктометрические газоанализаторы – анализаторы, принцип действия которых основан на зависимости электрического сопротивления проводника с большим температурным коэффициентом сопротивления (терморезистора), помещённого в камеру с анализируемой газовой смесью и нагреваемого током, от теплопроводности окружающей терморезистор смеси.

Точка росы – температура, при которой газ становится насыщенным влагой.

Термохимические газоанализаторы – приборы для определения содержания анализируемого компонента, принцип действия которых основан на использовании теплового эффекта реакции каталитического окисления этого компонента.

Турбидиметры – приборы для измерения концентрации взвешенных частиц в жидкости или газе, основанные на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через дисперсную систему.

Удельная электрическая проводимость – величина, численно равная проводимости слоя вещества, расположенного между противоположными гранями куба с ребром в 1 см.

Эффект Пельтье – повышение температуры одного спая и понижение температуры другого спая при прохождении тока в термоэлектрической цепи.

pH – десятичный логарифм активности ионов водорода, взятый с обратным знаком.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| 1. ВВЕДЕНИЕ | 3 |
| 2. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА | 7 |
| 2.1. Вискозиметры | 7 |
| 2.2. Поляризационно-оптические методы анализа | 13 |
| 2.3. Рефрактометрический метод анализа | 17 |
| 2.4. Спектральные измерительные приборы. Спектрофотометры .. | 22 |
| 2.4.1. Классификация спектрофотометров | 23 |
| 2.4.2. Характеристики спектрофотометров | 23 |
| 2.4.3. Дисперсионные спектральные приборы | 24 |
| 2.4.4. Светофильтры | 28 |
| 2.4.5. Интерференционные спектральные приборы | 30 |
| 2.5. Оптико-абсорбционный метод анализа газов | 33 |
| 2.5.1. Физические основы метода | 33 |
| 2.5.2. Газоанализаторы инфракрасного поглощения | 36 |
| 2.5.3. Газоанализаторы ультрафиолетового поглощения | 38 |
| 2.5.4. Фотоколориметрические газоанализаторы | 40 |
| 2.6. Термокондуктометрические газоанализаторы | 42 |
| 2.7. Термомагнитные газоанализаторы | 45 |
| 2.8. Фотоэлектрические нефелометры и турбидиметры | 48 |
| 3. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ | 49 |
| 3.1. Методы измерения влажности газов | 49 |
| 3.1.1. Психрометрический метод | 50 |
| 3.1.2. Метод точки росы | 51 |
| 3.1.3. Сорбционно-электролитические влагомеры | 54 |
| 3.1.4. Сорбционно-кулонометрические влагомеры | 55 |
| 3.2. Методы измерения влажности твёрдых и сыпучих материалов | 57 |
| 3.2.1. Кондуктометрический метод | 58 |
| 3.2.2. Диэлькометрический метод измерения влажности | 59 |
| 3.2.3. Сверхвысокочастотный метод измерения влажности | |
| твёрдых и сыпучих материалов | 61 |
| 3.2.4. Оптический метод измерения | 62 |

| | |
|--|----|
| 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА | 66 |
| 4.1. Термохимические газоанализаторы | 66 |
| 4.2. Кулонометрические газоанализаторы | 69 |
| 4.3. Кондуктометрический метод анализа растворов | 70 |
| 4.4. Метод потенциометрических измерений | 72 |
| 4.4.1. Измерительная ячейка для потенциометрических измерений | 75 |
| 4.4.2. Приборы для потенциометрических измерений | 79 |
| 4.4.3. Промышленные рН-метры | 83 |
| 4.4.4. Температурная компенсация при измерении рН | 84 |
| 4.5. ВОЛЬТАМПЕРМЕТРИЯ | 86 |
| 4.5.1. Классические полярографы | 87 |
| 4.5.2. Сущность метода инверсионной вольтамперметрии | 90 |
| 5. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА | 91 |
| 5.1. Общие сведения. Физические основы метода | 91 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 97 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 97 |
| ГЛОССАРИЙ | 98 |

Учебное издание

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ИСПЫТАНИЙ И КОНТРОЛЯ

Часть 4

ДИВИН Александр Георгиевич
ПОНОМАРЕВ Сергей Васильевич

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ
СОСТАВА И СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ

Учебное пособие

Редактор Л. В. Комбарова

Инженер по компьютерному макетированию И. В. Евсеева

ISBN 978-5-8265-1272-2



9 785826 512722

Подписано в печать 04.06.2014.

Формат 60×84/16. 6,05 усл. печ. л.

Тираж 100 экз. Заказ № 283

Издательско-полиграфический центр
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»

392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14

Тел. 8(4752) 63-81-08;

E-mail: izdatelstvo@admin.tstu.ru