

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Филиал БНТУ «Институт повышения квалификации и переподготовки кадров
по новым направлениям развития техники, технологии и экономики БНТУ»

Кафедра «Метрология и энергетика»

ПОВЕРКА СРЕДСТВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Учебно-методическое пособие для руководителей и специалистов
метрологических служб предприятий и организаций, слушателей курсов
повышения квалификации, студентов технических ВУЗов

Под редакцией О.П. Реута, В.Л. Гуревича

Электронный учебный материал

Минск, 2017

УДК 006. 91

ББК 30.10

Р44

Авторы

О.П. Реут, В.Л. Гуревич, Н.В. Баковец, Е.С. Какошко, В.В. Гергалов,

А.А. Новиков

Под редакцией О.П. Реута, В.Л. Гуревича

Рецензент

Д.В. Василевский, заместитель начальника Испытательного центра БелГИСС

В учебно-методическом пособии подробно рассмотрены вопросы проведения поверки приборов общего применения, получивших наиболее широкое распространение в физико-химических и оптических измерениях: изучение технических нормативных правовых актов, регламентирующих поверку физико-химических и оптических средств измерений и практических основ проведения поверки физико-химических и оптических средств измерений. Данное учебно-методическое пособие представляет интерес для руководителей и специалистов метрологических служб предприятий и организаций, слушателей курсов повышения квалификации, а так же студентов технических ВУЗов.

Белорусский национальный технический университет
пр-т Независимости, 65, г. Минск, Республика Беларусь

Тел. (017)292-77-52 факс (017)292-91-37

E-mail: kme-ipk@mail.ru

<http://www.bntu.by/>

Регистрационный № БНТУ/ИПКиПК-33.2017

© БНТУ, 2017

© Реут О.П., Гуревич В.Л. 2017

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| В1. Нормативное обеспечение | 5 |
| В2. Государственные первичные и исходные эталоны единиц величин | 8 |
| В3. Стандартные образцы состава и свойств веществ | 15 |
| В4. Поверочные схемы..... | 16 |
| В5. Техническая основа | 17 |
| В6. Методы поверки..... | 18 |
| 1 Методы электрохимического анализа | 19 |
| 1.1 Потенциометрический метод анализа растворов. Основные свойства водных растворов. Концентрация растворов. Основные понятия и определения..... | 19 |
| 1.2 Электролиты. Диссоциация. Активность..... | 21 |
| 1.3 Электродный потенциал | 22 |
| 1.4 Водородный показатель рН | 24 |
| 1.6 Приборы для измерения рН..... | 28 |
| 1.6.1 Электроды сравнения, или вспомогательные полуэлементы | 28 |
| 1.6.2 Водородный электрод | 28 |
| 1.6.3 Каломельный полуэлемент | 28 |
| 1.6.4 Хлорсеребряный полуэлемент | 29 |
| 1.6.5 Измерительные электроды | 29 |
| 1.6.6 Стеклянный электрод | 30 |
| 1.6.7 Лабораторные и промышленные рН-метры | 33 |
| 1.7 Буферные растворы | 33 |
| 1.8 Поверочная схема для средств измерений рН..... | 34 |
| 2 Физические основы кондуктометрического метода анализа..... | 37 |
| 2.1 Техника измерений удельной электрической проводимости | 38 |
| 2.2 Метрологическое обеспечение кондуктометрических анализаторов жидкости..... | 39 |
| 2.2.1 Нормируемые метрологические характеристики | 39 |
| 2.2.2 Метрологические характеристики лабораторных кондуктометров в соответствии с ГОСТ 22171 «Анализаторы жидкости кондуктометрические лабораторные. Общие технические условия» | 40 |
| 2.2.3 Метрологические характеристики кондуктометрических анализаторов жидкости общепромышленного применения в соответствии с ГОСТ 13350 .. | 40 |
| 2.2.4 Поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости | 41 |
| 2.3 Поверка кондуктометрических анализаторов жидкости..... | 42 |

| | |
|--|----|
| 2.3.1 Поверка лабораторных кондуктометров в соответствии с ГОСТ 8.292 .. | 42 |
| 3 Методы хроматографического анализа..... | 46 |
| 3.1 Виды хроматографических методов..... | 47 |
| 3.1.1 Газожидкостная хроматография..... | 49 |
| 3.1.2 Жидкостно-жидкостная хроматография..... | 50 |
| 3.1.3 Распределительная хроматография..... | 51 |
| 3.1.4 Тонкослойная хроматография..... | 53 |
| 3.1.5 Ионообменная хроматография..... | 54 |
| 3.2 Поверка хроматографов..... | 55 |
| 4 Газоаналитические измерения..... | 55 |
| 4.1 Типы газоанализаторов..... | 55 |
| 4.2 Поверка газоанализаторов..... | 58 |
| 5. Средства измерения влажности..... | 58 |
| 5.1 Измерение влажности газов..... | 59 |
| 5.2 Методы измерения влажности газов и воздуха..... | 59 |
| 5.2.1 Психрометрический метод..... | 59 |
| 5.2.2 Метод точки росы..... | 61 |
| 5.2.3 Сорбционный метод..... | 63 |
| 5.2.4 Оптический метод..... | 64 |
| 5.3 Измерение влажности сыпучих материалов..... | 65 |
| 5.3.1 Методы определения влажности твердых и сыпучих материалов..... | 65 |
| 5.3.2 Типы гигрометров..... | 68 |
| 5.4 Поверка приборов измерения влажности..... | 69 |
| 5.4.1 Поверка влагомеров твердых, сыпучих веществ и материалов..... | 69 |
| 5.4.2 Поверка гигрометров..... | 69 |
| 6 Средства измерений плотности жидкостей и газов..... | 69 |
| 6.1 Плотность и методы ее определения..... | 69 |
| 6.2 Классификация плотномеров..... | 70 |
| 6.3 Поверка средств измерений плотности жидкостей и газов..... | 73 |
| 7. Средства измерения вязкости..... | 73 |
| 7.1 Методы измерения вязкости..... | 73 |
| 7.1.1 Ротационный метод вискозиметрии..... | 73 |
| 7.1.2 Ультразвуковой метод вискозиметрии..... | 75 |
| 7.1.3 Капиллярный метод вискозиметрии..... | 75 |
| 7.1.4 Метод падающего шарика..... | 76 |
| 7.1.5 Вибрационный метод вискозиметрии..... | 77 |
| 7.2 Поверка средств измерения вязкости..... | 78 |

ВВЕДЕНИЕ

Поверка физико-химических средств измерений (общие вопросы)

Поверка СИ - поверка средств измерений - выполнение определенных операций, которые необходимо выполнить в целях определения - соответствуют средства измерений заявленным метрологическим требованиям или нет.

Основная цель поверки средств измерений – в строгом соответствии с разработанным и утвержденным порядком осуществить передачу рабочим средствам измерений (РСИ) размер единиц величин от исходных эталонных средств.

При реализации этого установленного порядка поверки в наличии должны быть:

- нормативное обеспечение;
- государственные первичные эталоны единиц величин;
- поверочные схемы;
- технические основы;
- методики поверки;
- обученные специалисты – поверители.

В1. Нормативное обеспечение

На основании статьи 25 Закона Республики Беларусь № 3848-ХІІ от 05.09.1995 "Об обеспечении единства измерений" – поверка средств измерений (СИ) является обязательной.

В ней сказано:

– поверка осуществляется при выпуске средств измерений из производства или ремонта, при их применении и ввозе в Республику Беларусь;

– поверка средств измерений, предназначенных для применения либо применяемых в областях, указанных в Перечне областей в сфере законодательной метрологии, осуществляется на основе договора юридическими лицами, входящими в государственную метрологическую службу;

– поверка средств измерений, предназначенных для применения либо применяемых в областях, не указанных в Перечне областей в сфере законодательной метрологии, осуществляется на основе договора юридическими лицами, указанными в части второй настоящей статьи, или иными юридическими лицами, аккредитованными для ее осуществления;

– периодичность осуществления поверки средств измерений, применяемых в сфере законодательной метрологии, устанавливается Государственным комитетом по стандартизации Республики Беларусь;

– поверка средств измерений, в отношении которых осуществлено утверждение типа средств измерений и которые применяются вне сферы законодательной метрологии, осуществляется юридическими лицами и индивидуальными предпринимателями, осуществляющими производство средств измерений, их ремонт, реализацию, применение, передачу в аренду, в том числе прокат, либо на основе договора иными юридическими лицами и индивидуальными предпринимателями;

– периодичность осуществления поверки средств измерений, применяемых вне сферы законодательной метрологии, устанавливается юридическими лицами, индивидуальными предпринимателями и иными физическими лицами, применяющими эти средства измерений;

– поверка осуществляется непосредственно поверителями. При этом соответствие метрологических характеристик средств измерений метрологическим характеристикам, установленным при утверждении типа средств измерений и указанным в Государственном реестре средств измерений Республики Беларусь, а также соответствие средств измерений требованиям законодательства Республики Беларусь об обеспечении единства измерений удостоверяются поверителями посредством нанесения на средства измерений и (или) на их эксплуатационную документацию знака поверки средств измерений;

– результаты поверки удостоверяются свидетельством о поверке средств измерений;

– средства измерений, в ходе поверки которых выявлено несоответствие их метрологических характеристик метрологическим характеристикам, установленным при утверждении типа средств измерений и указанным в Государственном реестре средств измерений Республики Беларусь, признаются не прошедшими поверку, о чем составляется заключение. Указанные средства измерений могут применяться либо после ремонта и последующей поверки, либо после калибровки.

Казалось бы, что вопрос поверки СИ решен четко и однозначно, но в реальности постоянно возникают вопросы по поверке конкретных СИ на предприятиях. И решают эти вопросы по-разному. Часто на предприятиях одинаковые СИ могут использоваться как в технологическом процессе, так и при измерениях в сфере законодательной метрологии. Решение об отнесении СИ к сфере законодательной метрологии принимает сам владелец прибора.

Помощь в принятии решения о предоставлении СИ в поверку может оказать следующий документ – Постановление Госстандарта № 17 от 16.03.2007 "Об утверждении перечня областей в сфере законодательной метрологии".

Помимо закона об обеспечении единства измерений на территории Республики Беларусь действует ТКП 8.003-2011 (03220) "Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. Поверка средств измерений. Правила проведения работ", который устанавливает правила проведения работ по поверке средств измерений, включая оформление результатов поверки

средств измерений, а также требования к методикам поверки средств измерений, графикам поверки средств измерений, рабочим местам поверителей и поверительным клеймам.

В соответствии с требованиями ТКП 8.003-2011:

– поверку средств измерений, предназначенных для применения в сфере законодательной метрологии, проводят юридические лица государственной метрологической службы (по решению Госстандарта право поверки средств измерений, предназначенных для применения в сфере законодательной метрологии, может быть предоставлено аккредитованным поверочным лабораториям других юридических лиц. Деятельность этих лабораторий осуществляется в соответствии с действующим законодательством и ТНПА по обеспечению единства измерений, утверждаемым Госстандартом);

– поверка производится в соответствии с методикой поверки, которая устанавливается при утверждении типа средства измерений организацией проводящей испытания с целью утверждения типа, либо в соответствии с методикой поверки разработанной предприятием-изготовителем;

– результатом поверки является подтверждение пригодности средства измерений к применению или признание средства измерений непригодным к применению (если средство измерений признано непригодным, то оно может применяться после ремонта и положительных результатов поверки).

ТКП 8.003-2011 регламентирует следующие виды поверок:

– первичная (поверке подлежат средства измерений утвержденных типов при выпуске из производства и при ввозе по импорту, при этом результаты первичной поверки заносятся в формуляр (паспорт) средства измерений);

– последующая:

периодическая (периодической поверке подлежат средства измерений, находящиеся в эксплуатации или на хранении, через установленные межповерочные интервалы, при этом периодичность поверки средств измерений, применяемых в сфере законодательной метрологии, устанавливает Госстандарт);

внеочередная (внеочередная поверка средств измерений проводится до окончания срока действия периодической поверки в следующих случаях: после ремонта средства измерений, при необходимости подтверждения пригодности средств измерений к применению, при вводе средств измерений в эксплуатацию, отправке (продаже) потребителю, а также перед передачей в аренду, в том числе прокат средств измерений по истечении половины межповерочного интервала на них, при отсутствии доказательств прохождения поверки (повреждения поверительного клейма или пломбы, ограничивающие доступ к определенным частям средств измерений (включая программное обеспечение) в целях предотвращения несанкционированных настройки и вмешательства, которые могут привести к искажению результатов измерений и (или) утери документов, подтверждающих прохождение средством измерений первичной или периодической поверки, при этом внеочередная поверка средств

измерений после ремонта проводится в объеме, установленном в методике поверки для первичной поверки);

инспекционная (инспекционную поверку проводят для выявления пригодности к применению средств измерений при осуществлении государственного метрологического надзора, при этом инспекционную поверку допускается проводить не в полном объеме, предусмотренном методикой поверки);

экспертная (экспертная поверка проводится при возникновении спорных вопросов по метрологическим характеристикам, исправности средств измерений и пригодности их к применению, при этом данная поверка средств измерений, как правило, проводится поверителем государственной метрологической службы в объеме, установленном в методике поверки для периодической поверки).

В2. Государственные первичные и исходные эталоны единиц величин

Эталоны создаются для воспроизведения и хранения единиц физических величин и передачи их размерам средствам измерений, применяемым в стране с целью обеспечения единства измерений.

Эталоны по подчиненности подразделяются на первичные (исходные) и вторичные (подчиненные). Первичные эталоны могут иметь такую разновидность, как специальные первичные эталоны.

Первичные эталоны воспроизводят и хранят единицу величины и передают их размеры с наибольшей точностью, достигнутой в данной области измерения.

Специальные эталоны воспроизводят единицы в условиях, когда прямая передача размера единицы от первичного эталона с требуемой точностью технически не осуществима (высокие и сверхвысокие частоты, малые и большие энергии, давление или температуры, особые состояния вещества и т. п.).

Первичные и специальные эталоны являются исходными для страны, и им присваивают наименования "Национальный эталон" и "Национальный специальный эталон".

К вторичным относят эталоны-копии, эталон сравнения и рабочие эталоны. Эталон-копии предназначены для передачи размера единицы рабочим эталонам. Эталон сравнения предназначен для взаимного сличения эталонов, которые по тем или иным причинам нельзя непосредственно сличать друг с другом.

Рабочие эталоны – для поверки наиболее точных рабочих средств измерений.

По количеству входящих в состав эталона средств измерений эталоны подразделяются на одиночные и групповые, а также на эталонные наборы.

Одиночный эталон состоит из одного средства измерения или одной измерительной установки, обеспечивающих воспроизведение и хранение самостоятельно, без участия других средств того же типа.

К групповому эталону относится совокупность однотипных средств

измерений, применяемых как одно целое для повышения точности его метрологической надежности.

Групповые эталоны создаются как постоянного, так и переменного состава. В групповые эталоны переменного состава входят средства измерений, периодически заменяемые новыми.

Эталонный набор представляет собой набор средств измерений, позволяющих хранить и измерять единицу величины в определенном диапазоне, в котором отдельные средства измерений имеют различные номинальные значения и диапазоны измерений.

Государственные эталоны создает, утверждает, хранит и применяет Госстандарт.

В состав государственных эталонов включают средства измерений, при помощи которых:

- хранят и воспроизводят единицу;
- контролируют условия измерений, неизменность воспроизводимого и хранимого размера единицы;
- осуществляют передачу размера единицы.

В состав вторичных центров включают средства измерений, при помощи которых хранят и контролируют условия хранения, передают размер единицы. Государственные эталоны подлежат международным сличениям. Для наблюдения за правильным хранением, сличением и исследованием эталонов назначаются ученые хранители эталонов.

На территории Республики Беларусь в настоящее время созданы и эксплуатируются следующие эталоны в области физико-химических величин:

Исходный эталон единицы влажности зерна и зернопродуктов



Рисунок 1.

Состав эталона:

- вакуумно-тепловые установки VD 23;
- лабораторная мельница LM 3303;
- устройство для размола проб зерна и зернопродуктов;
- весоизмерительный комплект;

- комплект дополнительного оборудования;
- комплект вспомогательного оборудования.

Метрологические характеристики:

- диапазон измерения влажности зерна и зернопродуктов – от 5 до 45%;
- неисключенная систематическая погрешность измерения – 0,14%;
- случайная составляющая погрешности измерения (среднее квадратическое отклонение результата измерений) – 0,01%;
- расширенная неопределенность – 0,04%.

Национальный эталон единицы молярной доли компонентов в газовых смесях



Рисунок 2

Состав эталона:

Комплекс аналитического оборудования:

- эталонный гравиметрический комплекс для воспроизведения единицы молярной доли H_2 , CO , CO_2 , C_3H_8 , CH_4 и O_2 в азоте весовым методом согласно международного стандарта ISO 6142 на базе масс-компаратора КА10-3/Р фирмы «Меттлер-Толедо» (Швейцария) и установки смешивания газов с цифровыми манометрами класса точности 0,05 для дозирования под давлением газовых компонентов в баллоны;
- эталонный газоаналитический комплекс на базе хроматографов HP-6890 (Agilent Technology, США), «Кристалл-2000М» и «Кристалл-люкс-4000» («Хроматэк» и «Мета-Хром», Россия), оптико-акустические газоанализаторы ГИАМ-14, ГИАМ-15 и кулонометрический гигрометр «Байкал-5ц» (ФГУП Смоленский «Аналитприбор» и Ангарское ОКБА, Россия) для аттестации исходных чистых газов и эталонных газовых смесей, проведения сличений эталонов сравнения других стран, исследования стабильности стандартных образцов состава газов и передачи единицы молярной доли компонентов в газовых средах от эталона нулевого разряда рабочим эталонам.

Комплекс технологического оборудования:

- установка очистки водорода до содержания основного вещества 99,9995 молярной доли, %;
- рольганг для гомогенизации приготовленных смесей газов;
- установка термовакuumной подготовки баллонов перед дозированием в них компонентов газовых смесей;
- комплект аттестованных чистых газов (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_3H_8 и O_2) и эталонных газовых смесей указанных компонентов в азоте в баллонах под давлением 5–10 Мпа.

Метрологические характеристики:

- диапазон молярной доли компонентов газовых смесей (водород, оксид углерода, диоксид углерода, метан, пропан и кислород) – от 0,01 до 99,90 %;
- значение относительной расширенной неопределенности измерений – от 1,0 до 0,05 % ($k=2$; $P=95\%$)

Национальный эталон единицы молярной доли компонентов природного газа в газовых смесях



Рисунок 3

Состав эталона:

- комплект аналитического оборудования в составе двух комплексов: гравиметрического на базе масс-компаратора ССЕ 40К3 (“Сарториус”, Германия) и хроматографического на базе газовых специализированных хроматографов HP-6890N (“Agilent Technology”, США) и «Кристалл – 5000» («Хроматэк», Россия);
- комплект технологического оборудования в составе установки смешивания газов УСТ с цифровыми манометрами и установки термовакuumной подготовки баллонов для заполнения их газовыми смесями состава природного газа (искусственными имитаторами и отобранными из магистрального газопровода);
- комплект аттестованных чистых газов и эталонных газовых смесей на их основе:

- метан (CH₄),
- этан (C₂H₆),
- пропан (C₃H₈),
- изобутан (и-C₄H₁₀),
- нормальный бутан (н-C₄H₁₀),
- неопентан (нео-C₅H₁₂),
- изопентан (и-C₅H₁₂),
- нормальный пентан (н-C₅H₁₂),
- нормальный гексан (н-C₆H₁₄),
- диоксид углерода (CO₂),
- водород (H₂),
- азот (N₂),
- кислород (O₂),
- гелий (He) в баллонах под давлением 3 – 15 МПа.

Метрологические характеристики:

Таблица 1

| Определяемый компонент | Диапазон воспроизведения размера единицы молярной доли, % | Относительная расширенная неопределенность измерения при воспроизведении единицы, %, k=3 | |
|---|---|--|------|
| | | от | до |
| Метан (CH ₄) | 77,0 – 99,0 | 0,1 | 0,03 |
| Этан (C ₂ H ₆) | 0,10 – 13,0 | 1,0 | 0,03 |
| Пропан (C ₃ H ₈) | 0,002 – 4,0 | 0,5 | 0,06 |
| Изо-бутан (и-C ₄ H ₁₀) | 0,0001 – 0,40 | 10 | 0,7 |
| Нормальный бутан (н-C ₄ H ₁₀) | 0,0001 - 1,0 | 10 | 0,3 |
| Изо-пентан (и-C ₅ H ₁₂) | 0,0001 – 0,130 | 10 | 0,3 |
| Нормальный пентан (н-C ₅ H ₁₂) | 0,0001 – 0,15 | 10 | 0,3 |
| Нео-пентан (нео-C ₅ H ₁₂) | 0,0001 – 0,05 | 10 | 0,3 |
| Нормальный гексан (н-C ₆ H ₁₄) | 0,0001 – 0,065 | 10 | 3,0 |
| Диоксид углерода (CO ₂) | 0,020 – 1,65 | 0,5 | 0,2 |
| Азот (N ₂) | 0,73 – 3,0 | 0,3 | 0,1 |
| Кислород (O ₂) | 0,004 – 0,15 | 10 | 3,0 |
| Водород (H ₂) | 0,005 – 0,5 | 10 | 2,0 |
| Гелий (He) | 0,005 – 0,5 | 10 | 2,0 |

Национальный эталон единицы молярной доли атмосферных экологически опасных компонентов SO₂, NO, NO₂, H₂S, CO₂



Рисунок 4

Состав эталона:

- газосмесительный и гравиметрический комплексы;
- комплекс эталонного аналитического оборудования;
- газоаналитический комплекс:
 - газоанализаторы;
 - хроматографы;
 - ИК Фурье спектрометр;
 - эталонные газовые смеси в баллонах.

Метрологические характеристики:

Таблица 2

| Определяемый компонент | Диапазон воспроизведения размера единицы молярной доли, % | Относительная расширенная неопределенность измерения при воспроизведении единицы, %, $k=3$ | |
|------------------------------|---|--|-----|
| | | от | до |
| Двуокись углерода (CO_2) | от 10^{-4} до 30 | 1,5 | 0,5 |
| Сероводород (H_2S) | от 10^{-3} до 10^{-2} | 5,0 | 1,5 |
| | от 10^{-2} до 0,5 | 1,5 | 0,5 |
| Окись азота (NO) | от 10^{-3} до 0,5 | 1,0 | 0,5 |
| Двуокись азота (NO_2) | от 10^{-3} до 0,5 | 1,0 | 0,5 |
| Диоксид серы (SO_2) | от 10^{-3} до 0,5 | 1,0 | 0,5 |

Национальный эталон единиц молярной и массовой концентрации компонентов сжиженных углеводородных газов



Рисунок 5

Состав эталона:

- эталонный комплекс аналитического оборудования в составе газовых хроматографов «Trace GC Ultra» («Thermo Scientific», США) и «Цвет-800» («Цвет», РФ);
- эталонные гравиметрические газосмесительные комплексы в составе масс-компараторов КА10-3/Р («Mettler-Toledo», Германия), ССЕ 40К3 («Sartorius», Германия), установки смешивания газов и установки для приготовления смесей сжиженных углеводородов;
- комплект эталонов сравнения: аттестованные чистые углеводородные компоненты (этан C_2H_6 , пропен C_3H_6 , пропан C_3H_8 , изобутан и- C_4H_{10} , нормальный бутан н- C_4H_{10} , изопентан и- C_5H_{12} , нормальный пентан н- C_5H_{12}) и газы-разбавители (метан CH_4 , гелий He, азот N_2), а также эталонные газовые смеси в баллонах под давлением (0,5-7) МПа и эталонные смеси сжиженных углеводородов в баллонах постоянного давления на их основе;
- комплекс технических средств, включающий комплект баллонов малой емкости, в том числе баллонов постоянного давления поршневого типа, установки термовакуумной подготовки баллонов, рольганг для перемешивания газов в баллонах.

Метрологические характеристики:

- диапазон молярной доли компонентов эталонных смесей сжиженных углеводородов (C_3H_6 , C_3H_8 , и- C_4H_{10} , н- C_4H_{10} , и- C_5H_{12} , н- C_5H_{12}) – от 0,10 % до 99,0 %; значение относительной расширенной неопределенности измерений – от 2,5 % до 0,5 % ($k = 2$; $P = 95$ %).
- диапазон массовой доли компонентов эталонных смесей сжиженных углеводородов (C_3H_6 , C_3H_8 , и- C_4H_{10} , н- C_4H_{10} , и- C_5H_{12} , н- C_5H_{12}) – от 0,10 % до 99,0 %; значение относительной расширенной неопределенности измерений – от 3,0 % до 0,5 % ($k = 2$; $P = 95$ %).
- диапазон молярной доли компонентов эталонных газовых смесей (C_2H_6 , C_3H_8 , и- C_4H_{10} , н- C_4H_{10} , и- C_5H_{12} , н- C_5H_{12} в газах-разбавителях) – от 0,060 % до 15,00 %; значение относительной расширенной неопределенности измерений – от 1,8 % до 0,07 % ($k = 2$; $P = 95$ %).

В3. Стандартные образцы состава и свойств веществ

При проведении поверки физико-химических СИ широко используются стандартные образцы состава материала (СО).

Согласно ТКП 8.005-2012 «СОЕИ. Стандартные образцы. Основные положения. Порядок разработки, утверждения, регистрации и применения» стандартный образец – материал (вещество), достаточно однородный и стабильный в отношении одного или нескольких параметров, которые установлены для его использования по назначению.

Поскольку стандартный образец – это общее определение, то для использования СО разделяются следующим образом:

- сертифицированный стандартный образец (ССО) – СО, значения одного или нескольких параметров которого установлены с использованием обоснованных методов, сопровождаемый сертификатом, в котором приводятся значения его параметров с установленной неопределенностью (погрешностью) и прослеживаемостью;

- стандартный образец для контроля качества (СОКК) – СО, достаточно однородный и стабильный в отношении одного или нескольких параметров, применяемый для ежедневных измерений.

По категориям СО разделяются на:

- государственный стандартный образец (ГСО) – ССО, утвержденный (признанный) национальным органом по метрологии (Госстандарт), применяемый во всех областях народного хозяйства Республики Беларусь, включая сферу законодательной метрологии;

- межгосударственный стандартный образец (МСО) – ССО, признанный в качестве межгосударственного в соответствии с правилами, установленными Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (МГС), и применяемый по назначению в соответствии с требованиями национальных документов стран, присоединившихся к его признанию, во всех областях народного хозяйства;

- стандартный образец КООМЕТ (СО КООМЕТ) – ССО, признанный в рамках Евро-Азиатского сотрудничества государственных метрологических учреждений (КООМЕТ) и применяемый по назначению в соответствии с требованиями национальных документов стран, присоединившихся к его признанию, во всех областях народного хозяйства;

- стандартный образец предприятия (СОП) – СО, утвержденный или допущенный руководителем организации к применению по назначению данной организации в соответствии с требованиями ТНПА или других документов.

В сфере законодательной метрологии использование СОП не допускается.

Процесс сертификации СО проводится в соответствии с требованиями ТКП 8.005-2012. В зависимости от сертифицируемого параметра СО разделяются на:

- СО состава, которые воспроизводят значения величин, характеризующих содержание определенных компонентов в веществе;

- СО свойств, которые воспроизводят значения величин, характеризующих химические, физические, биологические или другие свойства вещества, за исключением величин, характеризующих состав.

СО предназначены для выполнения работ по обеспечению единства и требуемой точности измерений при метрологическом контроле СИ, государственных испытаниях, метрологической аттестации, калибровке, поверке СИ, градуировке СИ, метрологического подтверждения пригодности методик выполнения измерений (МВИ), установления прослеживаемости к общепринятым шкалам, проведения межлабораторных сличений.

Сертифицируемые параметры СО нормируются в технической документации на разработку и изготовление СО, и указываются в сертификате. Допуск к применению производится в соответствии с положениями ТКП 8.005-2012.

В4. Поверочные схемы

Технической основой обеспечения единства измерений являются:

- воспроизведение единиц физических величин;
- передача информации о размере единицы от эталонов рабочим средствам измерений;
- метрологическая аттестация и поверка средств измерений.

Передача информации о размере единицы от эталонов рабочим средствам измерений осуществляется при помощи поверочных схем.

Поверочная схема – это утвержденный в установленном порядке документ, регламентирующий средства, методы и точность передачи размера единицы физической величины от государственного эталона рабочим средствам измерений.

Поверочные схемы в зависимости от области распространения подразделяются на следующие виды:

- межгосударственные поверочные схемы (утверждаются Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации);

- государственные поверочные схемы (распространяются на все СИ данной физической величины, применяемые в стране, т. е. устанавливают порядок передачи информации о размере единицы в масштабе страны);

- локальные поверочные схемы (распространяется на СИ, подлежащие поверке в данном предприятии, ведомстве, республике, регионе и др., в соответствии со своей областью распространения локальная поверочная схема может называться поверочной схемой предприятия, ведомственной, республиканской, региональной и т.д., при этом локальные поверочные схемы не должны противоречить государственным поверочным схемам для СИ тех же физических величин и должны конкретизировать требования государственных поверочных схем применительно к своей области распространения).

Содержание и построение поверочных схем устанавливает ГОСТ 8.061-80.

На чертеже поверочной схемы указывают:

- наименование групп СИ, номинальные значения или диапазоны значений физических величин, диапазоны важнейших условий измерений, определяющих порядок передачи размера единицы;
- наименование методов передачи размера единиц;
- соподчинение СИ в системе передачи размера единицы;
- допускаемые значения погрешностей СИ;
- допускаемые значения погрешностей методов.

Методы передачи размера единиц, указываемые на поверочных схемах, с целью унификации должны соответствовать одному из следующих общих методов:

- непосредственное сличение (т.е. без средств сравнения);
- сличение при помощи компаратора (т.е. при помощи средств сравнения);
- метод прямых измерений;
- метод косвенных измерений.

На территории Республики Беларусь в области физико-химических и оптических измерений действуют поверочные схемы, описанные в ТНПА и актуализируемые по мере необходимости.

В5. Техническая основа

Технической основой метрологического обеспечения являются:

- система государственных эталонов единиц физических величин, обеспечивающих воспроизведение единиц с наивысшей точностью;
- система передачи размеров единиц физических величин от первичных эталонов с помощью образцовых СИ и других средств поверки;
- система разработки, постановки на производство и выпуска в обращение рабочих СИ, обеспечивающих определение с требуемой точностью характеристик продукции, технических процессов и других объектов в сфере производства, при НИР и других видах деятельности;
- система обязательных государственных испытаний СИ, предназначенных для серийного и массового производства и ввоза их из-за границы, обеспечивающая единообразие СИ при разработке и выпуске в обращение;
- система обязательной государственной поверки или МА СИ;
- система стандартных образцов (СО) состава и свойств вещества (материалов), обеспечивающих воспроизведение единиц величин, характеризующих состав и свойства веществ и материалов; система стандартных справочных данных (ССД) о физических константах и свойствах веществ и материалов, обеспечивающая достоверными данными НИР, разработку технологических процессов и конструкций изделий, процессов получения и использования материалов.

В6. Методы поверки

К основным методам поверки средств измерений относятся:

- непосредственное сличение рабочих СИ с эталонным средством измерения или меры с эталонной мерой;
- измерение эталонным средством измерения единицы физической величины, воспроизводимой поверяемой мерой;
- прямое измерение поверяемым средством измерения единицы физической величины, воспроизводимой эталонным средством измерения;
- сличение эталонного и поверяемого средства измерения с помощью компаратора;
- поверка с применением косвенных измерений единицы физической величины.

Метод непосредственного сличения поверяемого средства измерения с эталонным средством измерения – наиболее распространенный метод поверки.

Основой метода является проведение одновременных измерений одного и того же значения единицы физической величины поверяемым и эталонным средством измерения.

Основными достоинствами метода непосредственных сличений являются простота, наглядность, возможность применения автоматической поверки.

Прямое измерение поверяемым средством измерения величины, воспроизводимой эталонным средством измерения, применяется в случае, когда имеется возможность с помощью эталонного средства измерения произвести сличение и определить погрешность измерения поверяемого прибора в пределах измерений.

Сличение эталонного и поверяемого средства измерения с помощью компаратора выполняют путем введения в схему поверки некоторого промежуточного звена – компаратора, позволяющего сравнивать две однородные величины.

Поверка с применением косвенных измерений позволяет находить размер меры с помощью поверяемого средства измерения прямыми измерениями нескольких эталонных величин, связанных с искомой величиной определенной зависимостью. Метод применяется в том случае, когда действительные значения величин, воспроизводимые эталонными и поверяемыми средствами, невозможно определить прямыми измерениями или, когда косвенные измерения просты или более точны по сравнению с прямыми измерениями.

СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Под физико-химическими средствами измерения принято понимать все измерения, связанные с контролем состава веществ, материалов и изделий. Измерения химического состава веществ могут проводиться самими различными методами, поскольку в измерительном процессе в большинстве случаев измеряется какое-либо свойство материала, а затем состав находят из связи состав-свойство. Таким свойством могут быть механические свойства, электромеханические, тепловые, оптические. Из этого следует, что физико-химические измерения опираются в сути своей на уже рассмотренные виды измерений.

Основной отличительной особенностью физико-химических измерений является важная роль процесса подготовки пробы к анализу. В самом деле, при хранении пробы, при ее транспортировке от места забора к аналитическому прибору и в самом процессе анализа возможны самые разнообразные трансформации состава. К таким трансформациям могут привести изменения температурного режима, изменения влажности, давления. Важным моментом является так называемое влияние третьей компоненты на результат анализа. В химии хорошо известен каталитический эффект - т. е. влияние на скорость химических реакций веществ, не участвующих в химических превращениях, но изменяющих скорость их протекания, а в ряде случаев определяющих конечный результат химической реакции.

Указанная особенность физико-химических измерений приводит к двум очень важным моментам. Первое - физико-химические измерения в сути своей используют весь арсенал приборов и методов из других видов измерения. И второе - в физико-химических измерениях очень большое значение имеет стандартизация методики измерений - последовательности действий, включая забор пробы, хранение, транспортировку, подготовку пробы к анализу, получение аналитического сигнала и обработку результатов измерений. В ряде случаев необходимая информация о составе вещества может быть получена только с использованием измерения нескольких свойств, например, массы и теплопроводности или массы и показателя преломления.

1 Методы электрохимического анализа

1.1 Потенциометрический метод анализа растворов. Основные свойства водных растворов. Концентрация растворов. Основные понятия и определения

Раствором называют однородную смесь, в которой одно или несколько веществ равномерно распределены в среде другого вещества в виде атомов, молекул или ионов. Растворы могут быть газообразными, твердыми и жидкими. Газообразные растворы — это любая газовая смесь, например, воздух, смесь азота с метаном и т.д. Твердые растворы — это, например, сплав металлов.

Жидкие растворы могут быть двух типов: растворы твердых веществ в жидкости и растворы жидких веществ в жидкости. Вещество, в котором происходит процесс растворения, называется *растворителем*.

При растворении твердого вещества в жидкости растворителем является жидкость. При растворении жидкого вещества в жидкости (например, в смеси спирта и воды) иногда сложно определить, какое вещество является растворителем, а какое — растворенным веществом. В этом случае принято считать, что растворителем является то вещество, которого в растворе больше.

Далее мы будем рассматривать только жидкие водные растворы.

Водным раствором называют систему, состоящую из двух или большего числа компонентов, равномерно распределенных в воде в виде атомов, молекул и ионов.

Концентрацией раствора называют величину, характеризующую количество данного компонента в растворе.

В зависимости от концентрации растворенного вещества растворы делятся на ненасыщенные, насыщенные и перенасыщенные.

Насыщенный раствор — это такой раствор, в котором при неизменной температуре наблюдается равновесие между растворенной и нерастворенной частями вещества, находящегося в осадке.

Важной количественной характеристикой растворов является растворимость. *Растворимость* — это такая концентрация, при которой раствор становится насыщенным.

В ненасыщенных растворах концентрация вещества меньше его растворимости.

В перенасыщенных растворах концентрация вещества больше его растворимости.

Перенасыщение может наступить, например, при резком охлаждении раствора, когда избыток растворенного вещества не успел выпасть в осадок и на какой-то период времени концентрация раствора становится больше растворимости данного вещества.

Численно концентрацию раствора определяют как количество вещества, содержащегося в определенном объеме или массе раствора.

Массовая концентрация — это отношение массы какого-либо компонента, содержащегося в растворе, выраженной в единицах массы, к общему объему раствора. Единицей массовой концентрации в Международной системе единиц является килограмм на кубический метр ($\text{кг}/\text{м}^3$). Иногда применяют единицу килограмм на кубический дециметр ($\text{кг}/\text{дм}^3$).

Молярная концентрация (концентрация количества вещества) — отношение массы растворенного вещества, выраженной в молях, к общему объему раствора. Единицей молярной концентрации в Международной системе единиц является моль на кубический метр ($\text{моль}/\text{м}^3$).

Обычно применяются кратные единицы:

- моль на литр ($\text{моль}/\text{л}$);
- моль на кубический дециметр ($\text{моль}/\text{дм}^3$).

Для характеристики концентрации растворов применяют также понятие «*моляльность*». Моляльность определяют как отношение количества растворенного вещества в молях к массе растворителя в единицах массы. Единицей моляльности в Международной системе единиц является моль на килограмм (моль/кг).

1.2 Электролиты. Диссоциация. Активность

Вещества, молекулы которых при растворении в воде разделяются на ионы, называются *электролитами*.

При растворении в воде электролитов (солей, кислот, оснований) происходит диссоциация — расщепление молекул на положительные ионы (катионы) и отрицательные ионы (анионы). Одновременно в растворе происходит ассоциация — соединение ионов в молекулу. Оба процесса находятся в динамическом равновесии. Скорость ассоциации и диссоциации зависит от природы электролита, количества растворителя, температуры и других факторов.

Каждый ион в соответствии с его валентностью несет положительный или отрицательный заряд, равный или кратный заряду электрона.

Поскольку раствор электролита содержит носители зарядов (положительные и отрицательные ионы), такой раствор можно рассматривать как проводник электрического тока. Электролиты относятся к проводникам второго рода — в них электрический ток обусловлен перемещением ионов и процесс может сопровождаться химическими реакциями. (В проводниках первого рода носителями зарядов являются электроны, например, в металлических проводах).

В растворе электролита одновременно присутствуют как ионы электролита, так и целые молекулы. Количественной характеристикой процесса диссоциации молекул электролита является *степень диссоциации*, значение которой показывает долю молекул электролита, разделившихся на ионы.

Степень диссоциации равна отношению количества разделившегося на ионы вещества, к общему количеству растворенного вещества.

В зависимости от значения степени диссоциации все электролиты делят на слабые и сильные.

Вещества, степень диссоциации которых не превышает 0,01 - 0,02, относят к слабым электролитам. Это — некоторые кислоты (например, уксусная кислота CH_3COOH), основания и соли.

У сильных электролитов степень диссоциации близка к единице. Это — большинство кислот, щелочей и образованных ими солей (HCl , HNO_3 , NaOH , KOH , NaCl , KCl и т.д.).

Важной характеристикой растворов электролитов является активная концентрация, или *активность* ионов.

Активность определяют как произведение молярной концентрации на коэффициент активности:

$$a = f c, \quad (1)$$

где a — активность, моль/дм³;

c — молярная концентрация, моль/дм³;

f — коэффициент активности.

Активность ионов в растворе электролита зависит от концентрации и вида ионов, что позволяет считать ее обобщенной характеристикой раствора.

В сильно разбавленных растворах электролитов коэффициенты активности ионов близки к единице. С повышением концентрации раствора коэффициент активности уменьшается.

1.3 Электродный потенциал

Активность ионов в растворе электролита определяют с помощью потенциометрических методов анализа.

Потенциометрические методы анализа основаны на измерении электродного потенциала, значение которого зависит от свойств и концентрации раствора.

Рассмотрим механизм образования электродного потенциала. Схематично этот процесс можно представить следующим образом.

Если погрузить металлический электрод (стержень или пластину) в раствор соли, содержащий ионы металла, из которого изготовлен электрод, то часть ионов металла отрывается от поверхности электрода, переходя в раствор — происходит анодный процесс. Одновременно наблюдается катодный процесс — восстановление ионов металла на поверхности электрода.

Ионы металла, появившиеся в результате анодного процесса, не распространяются по всему пространству раствора, а концентрируются вблизи поверхности электрода, образуя слой, заряженный положительно. Электрод при этом заряжается отрицательно.

Образуется двойной электрический слой: отрицательно заряженный электрод и положительно заряженный раствор вблизи электрода. Это состояние рассматривается как динамическое равновесие, при котором на электроде с одинаковой скоростью идут анодный и катодный процессы.

Разность потенциалов E на границе металл - раствор, возникающая при погружении металла в раствор его соли, называется **электродным потенциалом**. На рис. 6 приведен график изменения электродного потенциала E при увеличении расстояния L от поверхности электрода.



Рисунок 6. График зависимости электродного потенциала от расстояния до электрода

Как показано на графике рис. 6, непосредственно у поверхности электрода образуется плотная часть двойного электрического слоя. По мере удаления от поверхности электрода плотность ионов уменьшается, образуя диффузионную часть двойного слоя. Таким образом, значение электродного потенциала зависит от материала, из которого изготовлен электрод, и от концентрации ионов в растворе, т.е. может служить характеристикой концентрации ионов в растворе.

Непосредственно измерить электродный потенциал невозможно, так как для измерения необходим второй электрод, который при погружении в раствор будет иметь свой собственный электродный потенциал.

Поэтому потенциалы электродов измеряют относительно некоторого электрода сравнения, электродный потенциал которого не зависит от концентрации ионов в исследуемом растворе.

В потенциометрическом анализе в качестве эталона электрода сравнения принят нормальный водородный электрод, потенциал которого условно принимается за нуль.

Если электродный потенциал, исследуемого электрода больше потенциала нормального водородного электрода, его считают положительным, если меньше — отрицательным.

Потенциал нормального водородного электрода отсчитывается относительно раствора с активной концентрацией водородных ионов $a = 1$ моль/дм³ при давлении газообразного водорода, равном 0,1 МПа.

Для характеристики любых электродов, применяемых в потенциометрическом анализе, употребляется понятие «стандартный электродный потенциал».

Стандартный электродный потенциал — это потенциал данного электрода в растворе с концентрацией ионов, равной 1 моль/дм³, измеренный относительно нормального водородного электрода при температуре раствора $T = 298$ К.

Потенциал отдельного электрода E можно выразить через его стандартный потенциал и активную концентрацию ионов, принимающих участие в электродном процессе.

1.4 Водородный показатель рН

Чистая вода является химически нейтральным соединением, в равной мере обладающим щелочными и кислотными свойствами. В воде происходит непрерывный процесс диссоциации молекул на катионы водорода H^+ и анионы гидроксила OH^- и ассоциации — соединения ионов в молекулу по схеме



Катион водорода H^+ представляет собой протон, который из-за своей высокой активности не сохраняется в воде в чистом виде, а присоединяется к молекуле воды — гидратируется с образованием ионов гидроксония H_3O^+ :



Сложив правые и левые части приведенных выражений, получим:



Так как в практических условиях приходится иметь дело именно с H_3O^+ , а не с H^+ , то применение к H_3O^+ привычного наименования «водородный ион» вполне допустимо.

Кислоты при растворении в воде диссоциируют на катионы водорода и анионы кислотного остатка, а щелочи, растворяясь в воде, диссоциируют на катионы металла и анионы гидроксила. Например, соляная кислота и едкий натр диссоциируют по схеме:



При повышении концентрации кислоты в растворе концентрация ионов водорода также повышается. При повышении же концентрации щелочи в растворе повышается концентрация ионов гидроксила, что вызывает уменьшение концентрации ионов водорода.

Следовательно, **активность ионов водорода может служить обобщенной характеристикой кислотных и щелочных свойств растворов.**



Рисунок 7. График зависимости значения pH водных растворов от эквивалентной концентрации

1.5 Гальванический преобразователь

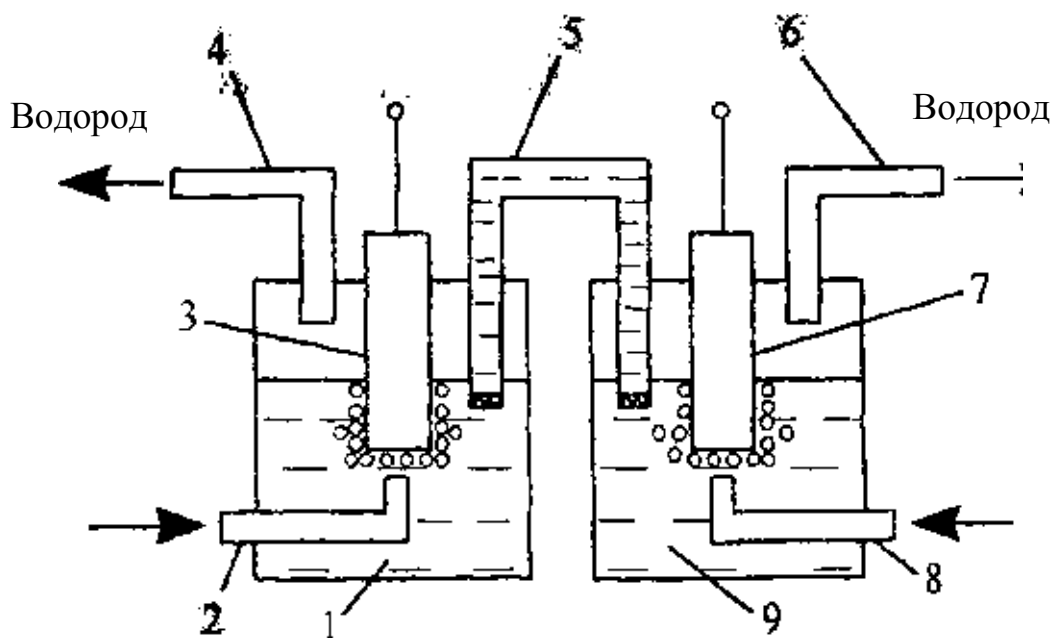
Метод определения концентрации ионов посредством измерения потенциалов электродов, погруженных в исследуемый раствор, называется электрометрическим методом.

Для осуществления электрометрического метода применяют гальванический преобразователь, в котором входной величиной является активная концентрация ионов электролита, а выходной величиной — гальваническое напряжение, представляющее собой разность электродных потенциалов. Иногда гальванический преобразователь называют электродной системой.

На рисунке 8 приведена схема гальванического преобразователя для электрометрических измерений.

Гальванический преобразователь состоит из двух электродов — полуэлементов. Один полуэлемент включает в себя исследуемый раствор и погруженный в него измерительный (или индикаторный) электрод. Потенциал измерительного электрода зависит от концентрации ионов в растворе. В качестве измерительных электродов могут применяться водородный, хингидронный, сурьмяный, стеклянный, платиновый, серебряный электроды, электрод с жидкой мембраной. Второй полуэлемент гальванического преобразователя (вспомогательный электрод) является электродом сравнения, электродный потенциал которого не изменяется в процессе измерения.

В качестве вспомогательных электродов применяются нормальный водородный, каломельный, хлорсеребряный, бромсеребряный, ртутно-окисный, ртутно-сульфатный электроды.



1 — исследуемый раствор; 2, 8 — трубки для подвода газообразного водорода;
 3, 7 — пластинки черной платины;
 4, 6 — трубки для отвода водорода;
 5 — электролитический ключ; 9 — раствор с постоянным значением pH
 Рисунок 8. Принципиальная схема гальванического преобразователя

Важным элементом гальванического преобразователя является электролитический ключ (который иногда называют солевым мостиком). Он предназначен для уменьшения диффузионного потенциала.

Дело в том, что в гальваническом преобразователе на границе раздела между двумя растворами электролитов с различной активностью ионов возникает дополнительная разность потенциалов, обусловленная диффузией ионов через границу раздела. На границе раздела более быстро диффундирующие ионы тормозятся, а более медленные ускоряются.

Образующаяся разность потенциалов называется диффузионным потенциалом. Значение диффузионного потенциала зависит от числа переноса ионов, величины их заряда и концентрации раствора. В зависимости от вида и концентрации растворов диффузионный потенциал составляет от единиц до десятков милливольт.

Для обеспечения электрического контакта между исследуемым раствором и вспомогательным электродом и сведения до минимума значения диффузионного потенциала в гальваническом преобразователе применяется электролитический ключ.

Электролитический ключ представляет собой концентрированный раствор электролита, имеющего возможно близкие значения подвижности катионов и анионов, например KCl или KNO₃.

Конструктивно электролитический ключ выполнен в виде перевернутой U-образной трубки, оба конца которой закрыты полупроницаемыми пробками из ваты, асбеста или пористого стекла. Наличие электролитического ключа

приводит к тому, что вместо диффузионного потенциала гальванического преобразователя имеются два диффузионных потенциала, действующих на концах электролитического ключа в противоположных направлениях и имеющих значение, не превышающее 1-2 мВ.

Такой способ позволяет значительно уменьшить диффузионные потенциалы, но полностью исключить их невозможно. На рисунке 9 приведена зависимость $E/(pH)$ при различных температурах.

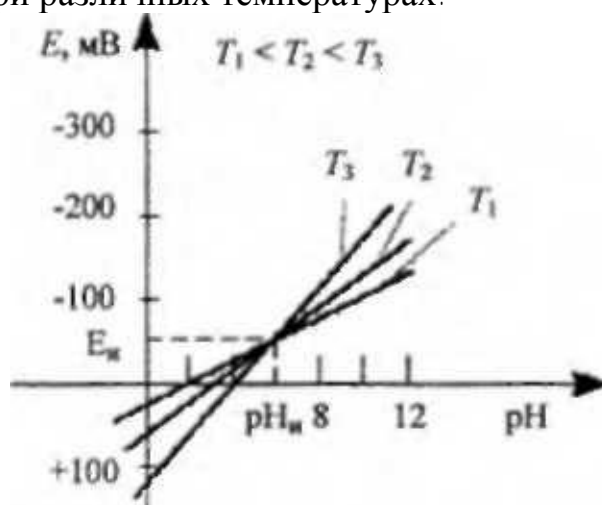


Рисунок 9. График зависимости ЭДС электродной системы от pH и температуры

Точка пересечения изотерм называется изопотенциальной точкой, а значения E_n и pH_n — координатами изопотенциальной точки.

Координаты изопотенциальной точки являются метрологическими характеристиками гальванических преобразователей и их обычно определяют экспериментально. По известным значениям E_n и pH_n можно рассчитать ЭДС гальванического преобразователя для различных значений температуры и pH.

К источникам погрешностей гальванических преобразователей относится прежде всего наличие диффузионного потенциала. Для уменьшения погрешности, как было сказано выше, применяют электролитический ключ.

Вторым источником погрешностей является влияние температуры. При изменении температуры ЭДС преобразователя изменяется в значительной мере. Возникающая температурная погрешность может ввести существенные искажения в результаты измерений, особенно у преобразователей со стеклянным электродом. Для ее уменьшения необходимо применять специальные цепи температурной коррекции.

На точность измерения оказывает влияние изменение не только температуры раствора, но и температуры окружающей среды.

Дополнительные погрешности могут возникнуть вследствие дрейфа стандартного потенциала электродов. Так, при градуировке электродов в условиях равномерной температуры расхождения показаний при повторных градуировках могут достигать нескольких десятых долей милливольт. Поэтому электроды необходимо периодически градуировать.

1.6 Приборы для измерения рН

1.6.1 Электроды сравнения, или вспомогательные полуэлементы

Электроды сравнения, вспомогательные полуэлементы или вспомогательные электроды (все три наименования идентичны) должны обладать потенциалом, не изменяющимся в процессе измерения. Для выполнения этого условия электрод помещают в раствор с известным значением концентрации потенциалобразующих ионов.

Раствор, в котором находится электрод сравнения, может быть одинаковым по составу с исследуемым раствором, а их связь осуществляется с помощью электролитического ключа.

1.6.2 Водородный электрод

В качестве электрода сравнения или вспомогательного полуэлемента может использоваться водородный электрод.

Водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, покрытую чернью, частично погруженную в раствор, содержащий ионы водорода. Через раствор непрерывно пропускается чистый газообразный водород.

Стандартный потенциал водородного электрода E° равен нулю.

К достоинствам водородного электрода можно отнести возможность измерять рН в широких пределах (от 0 до 14) в кислых и щелочных средах.

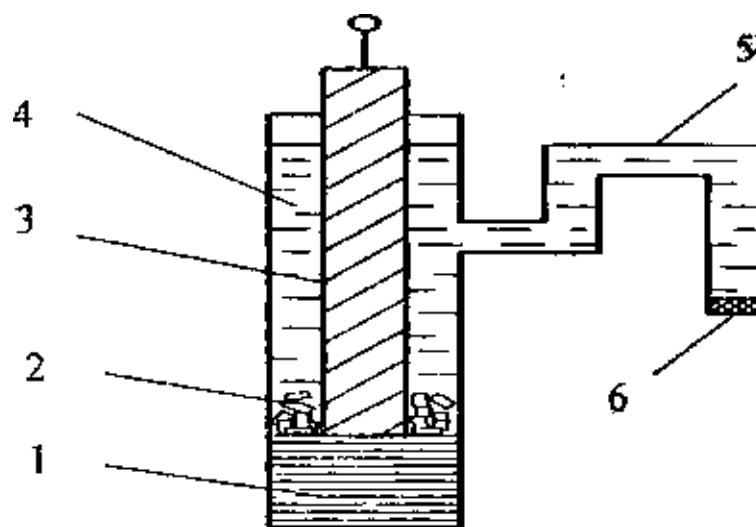
Недостатками водородного электрода являются необходимость постоянно насыщать платиновую чернь водородом, потребность в чистом водороде, очищенном от примесей сероводорода, мышьяковистого водорода, кислорода, которые отравляют водородный электрод. Потенциал водородного электрода устанавливается сравнительно медленно, особенно в щелочной среде. Водородный электрод неприменим, если в растворе присутствуют сильные окислители или восстановители. Установка для приготовления водородного электрода достаточно громоздка и сложна в эксплуатации.

Поэтому в основном водородный электрод применяется в качестве эталонного в лабораторных условиях.

1.6.3 Каломельный полуэлемент

Для изготовления каломельного полуэлемента необходимы чистая ртуть, слаборастворимая каломель и раствор хлористого калия.

Схема каломельного полуэлемента приведена на рисунке 10.



1 — металлическая ртуть; 2 — кристаллы ртутной каломели; 3 — платиновый электрод;
4 — раствор KCl; 5 — электролитический ключ; 6 — полупроницаемая пробка

Рисунок 10. Схема каломельного полуэлемента

В состав каломельного вспомогательного полуэлемента входят: металлическая ртуть 1, кристаллы 2 слаборастворимой ртутной каломели HgCl_2 , платиновый электрод 3, электролитический ключ 5 и полупроницаемая пробка 6. Внутренняя полость полуэлемента заполнена раствором KCl.

Применение хлористого калия позволяет получить в растворе избыток анионов хлора. Это позволяет считать их концентрацию величиной постоянной. Следовательно, концентрация ионов ртути также будет оставаться постоянной, благодаря чему потенциал ртутного электрода поддерживается постоянным при неизменной температуре.

К недостаткам каломельного полуэлемента относят возможность попадания ртути в исследуемый раствор. Диапазон рабочих температур не выше $+70\text{ }^\circ\text{C}$.

1.6.4 Хлорсеребряный полуэлемент

Хлорсеребряный (или хлористо-серебряный) полуэлемент представляет собой серебряную проволоку, покрытую тонким слоем хлористого серебра и погруженную в раствор KCl концентрацией $0,1\text{ моль/дм}^3$, 1 моль/дм^3 или насыщенный.

Перед изготовлением серебряную проволоку опускают в расплавленное хлористое серебро. После охлаждения на проволоке образуется тонкий равномерный слой хлористого серебра.

К достоинствам хлорсеребряных полуэлементов относятся простота и компактность конструкции, возможность применения при вибрациях и тряске. Этот полуэлемент обладает хорошей воспроизводимостью электродного потенциала. Диапазон рабочих температур до $250\text{ }^\circ\text{C}$.

1.6.5 Измерительные электроды

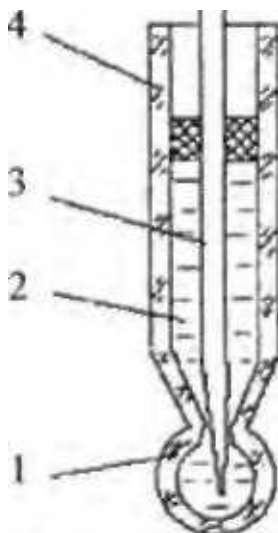
Для измерения рН растворов можно применять водородный электрод, описание которого дано выше.

Водородный электрод неудобен для применения в производственных условиях вследствие громоздкости оборудования и необходимости иметь чистый водород.

Удобнее применять электроды, обладающие свойствами водородного, т.е. изменяющие свой потенциал с изменением активной концентрации водородных ионов. Электрод должен обладать химической устойчивостью в исследуемом растворе.

1.6.6 Стекланный электрод

Стекланный электрод получил наибольшее распространение при измерении рН. Схема стекланныго электрода приведена на рисунке 11.



1 — стеклянная мембрана; 2 — внутренний раствор; 3 — контактный полуэлемент;
4 — защитный корпус

Рисунок 11. Схема стекланныго измерительного электрода

Стекланный электрод состоит из стеклянной чувствительной мембраны 1, внутреннего раствора 2 с известным значением рН, контактного полуэлемента 3 и защитного корпуса 4. В качестве контактного полуэлемента 3 обычно применяется хлорсеребряный электрод.

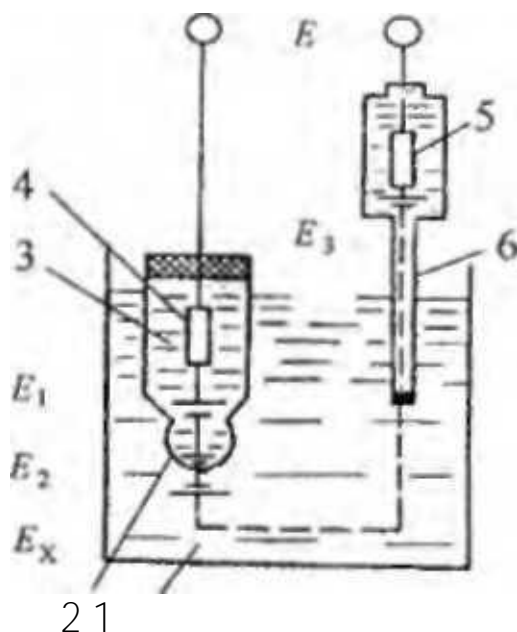
Принцип действия стекланныго электрода основан на потенциалообразующих свойствах специальных сортов стекла.

Стекланный электрод представляет собой шаровой тонкостенный сосуд, изготовленный из специального электродного стекла.

Измерительный электрод погружается в исследуемый раствор, рН которого необходимо измерить. Стеклянная мембрана обладает свойством образовывать электродный потенциал в зависимости от активности ионов водорода в растворе. Следовательно, стекланный электрод обладает свойствами водородного электрода.

Обе поверхности стеклянной мембраны — внутренняя и наружная — способны образовывать потенциал в зависимости от значения рН. На границе стекло - раствор появляется потенциал, значение которого зависит от активной концентрации ионов водорода в растворе. Таким образом, стеклянный электрод представляет собой систему из двух водородных электродов, а слой стекла является проводником, который соединяет оба эти электрода.

На рисунке 12 изображена схема гальванического преобразователя со стеклянным электродом.



1 — исследуемый раствор; 2 — стеклянный измерительный электрод; 3 — внутренний раствор стеклянного электрода; 4 — хлорсеребряный электрод; 5 — вспомогательный электрод; 6 — электролитический ключ

Рисунок 12. Схема гальванического преобразователя со стеклянным электродом

В исследуемый раствор 1 помещены стеклянный и вспомогательный электроды. Вспомогательный электрод 4, расположенный внутри стеклянного электрода (обычно это хлорсеребряный электрод), служит для снятия потенциала с внутренней поверхности стеклянной мембраны 2. Вспомогательный электрод 5 предназначен для снятия потенциала с наружной поверхности стеклянной мембраны.

Внутренняя полость стеклянного электрода заполнена раствором 3 с известной концентрацией ионов водорода, например, раствором соляной кислоты HCl с концентрацией 0,1 моль/дм³.

Электрическая связь между электродами осуществляется с помощью электролитического ключа 6.

Потенциал стеклянного электрода при неизменной активности ионов водорода изменяется в зависимости от температуры исследуемого раствора. При изменении температуры на 1 °С потенциал электрода может измениться на

2 мВ. Кроме того, изменение температуры приводит к изменению сопротивления стеклянной мембраны, которое в нормальных условиях может достигать значений 0,5-1000 МОм в зависимости от толщины мембраны и сорта стекла. С уменьшением температуры сопротивление стеклянного электрода резко растет, поэтому стеклянные электроды не применяют при температуре ниже 0 °С. Температурный диапазон применения стеклянных электродов не превышает 150°С.

Для уменьшения сопротивления стеклянного электрода и снижения его потенциала асимметрии чувствительную часть электрода — мембрану — выполняют толщиной не более 0,05-0,1 мм.

Свойства стеклянного электрода, стабильность его водородной функции и точность ее воспроизведения в значительной мере зависят от сорта стекла. Марка стекла для изготовления стеклянного электрода выбирается в зависимости от требований измерения, свойств раствора и температуры исследуемой среды.

Конструкции стеклянных электродов определяются задачами измерений:

- для измерения рН жидких невязких сред применяются электроды со сферической мембраной;

- значение рН бумаги или кожи измеряют электродами с плоской мембраной;

- для измерений в средах с большой вязкостью используются копьевидные или игольчатые мембраны и т.д.

Для повышения прочности электрода иногда мембрану покрывают с одной стороны металлом. Слой металла повышает механическую прочность электрода, сохраняя его водородную функцию.

Стеклянные электроды обладают постоянной времени в пределах от 1 до 10 с. С понижением температуры или при загрязнении электрода постоянная времени увеличивается.

Стеклянные электроды применяются для измерения активности ионов водорода с рН не более 11, а некоторые марки стекла позволяют расширить этот диапазон до рН = 14.

При обращении со стеклянными электродами необходимо выполнять ряд правил.

1. Электрод нельзя долго хранить в сухом состоянии. Перед употреблением его необходимо вымачивать в течение не менее 1-2 ч. Если электрод предназначен для применения в растворах с рН меньше 9, его необходимо вымачивать в воде или фосфатном буферном растворе, рН которого примерно равен 7. Электроды, предназначенные для исследования щелочных растворов, вымачивают в боратном или других щелочных растворах.

2. Мембрана стеклянного электрода имеет небольшую прочность и обращение с электродом должно быть осторожным, чтобы не повредить чувствительную зону. Необходимо следить, чтобы мембрана не потрескалась от соприкосновения с твердыми включениями в растворах.

3. Стеклянный электрод нельзя применять в растворах, содержащих дегидратирующие элементы (например, хромовокислых растворах).

4. При измерении рН неводных сред необходимо, чтобы время воздействия неводных растворителей было коротким. После измерения электроды следует обработать дистиллированной водой.

5. Если электрод длительное время находился в щелочном растворе с высокой концентрацией ионов натрия, его нужно обмыть в растворе HCl и затем в дистиллированной воде. Аналогичную обработку проводят при появлении на поверхности мембраны пленки, загрязняющей электрод.

6. Иногда для применения в вязких средах часть внешней поверхности мембраны обрабатывают водоотталкивающими силиконовыми покрытиями.

1.6.7 Лабораторные и промышленные рН-метры

По назначению рН-метры делятся на две группы:

- промышленные рН-метры,
- лабораторные рН-метры.

В большинстве случаев в качестве первичного преобразователя применяются гальванические преобразователи со стеклянным электродом, имеющим очень высокое электрическое сопротивление. Поэтому основное назначение рН-метра (или, как его принято называть, измерительного преобразователя рН-метра) — измерение ЭДС высокоомного гальванического преобразователя.

Принцип действия промышленного рН-метра основан на том, что ЭДС E гальванического преобразователя непрерывно компенсируется падением напряжения U_c на постоянном сопротивлении R_c . Напряжение на входе в усилитель поддерживается близким к нулю.

Для записи результата измерения в качестве измерительного прибора используются автоматический самопишущий потенциометр, входным параметром которого является падение напряжения U_n на сопротивлении нагрузки R_n . Измерительный прибор может иметь регулирующее устройство.

Лабораторный рН-метр-милливольтметр представляет собой комплект, в который входят:

- гальванический преобразователь — измерительная ячейка с двумя электродами, измерительным и вспомогательным,
- высокоомный измерительный преобразователь (измерительный прибор рН-метра).

1.7 Буферные растворы

В рН-метрии нашли широкое применение особые растворы, обладающие важным свойством сохранять неизменным значение рН при случайных попаданиях в раствор незначительных количеств кислоты, щелочи или растворителя. Такие растворы называются буферными.

Способность буферных растворов сохранять неизменным значение рН называется буферным действием.

Буферные растворы имеют следующие свойства.

1. рН буферных растворов не зависит от добавления небольшого количества растворителя, так как концентрация ионов водорода определяется не абсолютными значениями, а отношением концентраций веществ, входящих в буферную смесь.

2. В пределах буферной емкости буферные растворы сохраняют рН неизменным при добавлении незначительных количеств сильной кислоты или основания.

Буферные растворы входят в состав Государственного первичного эталона шкалы рН. Состав буферных растворов установлен государственным стандартом ГОСТ 8.134 «ГСИ. Шкала рН водных растворов».

Буферные растворы также применяются в качестве рабочих эталонов при поверке электродов и комплектов рН-метров.

Значения рН эталонных буферных растворов в ГОСТ 8.134 установлены с погрешностью:

$\pm 0,01$ рН при температуре от 0 до 95 °С;

$\pm 0,03$ рН при температуре от 100 до 150 °С.

Отклонение значений рН буферных растворов, приготовленных из стандарт-титров по ГОСТ 8.135 «ГСИ. рН-метрия. Стандарт-титры для приготовления образцовых буферных растворов 2-го разряда. Технические условия», от номинальных значений по ГОСТ 8.134 не должно превышать $\pm 0,005$ рН.

1.8 Поверочная схема для средств измерений рН

В основе всех измерений рН лежит шкала рН, которая согласно ГОСТ 8.120 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений рН» воспроизводится и хранится Государственным первичным эталоном (РФ).

В состав Государственного первичного эталона входят измерительная установка, включающая комплект электрохимических ячеек без переноса с водородными и хлорсерсбрюными электродами, реперный буферный раствор, набор эталонных буферных растворов.

Государственный первичный эталон шкалы рН передает значения рН от реперного буферного раствора при помощи рабочих эталонов 0, 1, 2 и 3 разрядов рабочим средствам измерений.

В качестве рабочих средств измерений применяются:

- рН-метры с диапазоном измерений от 0 до 14 рН;
- измерительные электроды с диапазоном измерений от 0 до 14рН;
- вспомогательные электроды;
- измерительные преобразователи рН-метров.

Пределы допускаемых абсолютных погрешностей Δ составляют:

- для рН-метров — от 0,01 до 0,5 рН;
- для измерительных электродов — от 0,01 до 0,2 рН;
- для вспомогательных электродов — 3 мВ;
- для измерительных преобразователей рН-метров — от 0,06 до 9 мВ.

1.9 Поверка рН-метров

Первичную и периодическую поверку рН-метров проводят в соответствии с разработанной методикой поверки.

При поверке выполняют следующие операции:

- внешний осмотр;
- опробование;
- определение основной погрешности измерения рН;
- определение погрешности измерений рН, обусловленной изменением температуры контролируемой среды (погрешность термокомпенсации);
- определение дополнительной погрешности измерения рН, обусловленной изменением сопротивления измерительного (стеклянного) электрода и (или) электрода сравнения (вспомогательного электрода).

В качестве рабочих эталонов при поверке применяют буферные растворы, приготовленные из стандарт-титров. Буферные растворы приготавливают в соответствии с инструкцией на стандарт-титры для рН-метрии.

Выбор стандарт-титра зависит от значения предела допускаемой основной погрешности Δ поверяемого рН-метра:

- если $\Delta < 0,03$ рН, применяют буферные растворы — рабочие эталоны рН 1-го разряда;
- если $\Delta < 0,1$ рН, применяют буферные растворы — рабочие эталоны рН 2-го разряда;
- если $\Delta > 0,3$ рН, допускается применять буферные растворы — рабочие эталоны рН 3-го разряда.

Кроме того, применяют следующие средства поверки: водяной термостат с диапазоном регулирования температуры от 0 до 100 °С и допускаемой погрешностью установления температуры контролируемой среды не более $\pm 0,2$ °С; ртутные жидкостные стеклянные термометры типа ТЛ-4 класса 1; калибратор напряжения постоянного тока 3-го разряда; магазин сопротивлений класса точности 0,2; набор сопротивлений с номинальными значениями сопротивления 10, 20 кОм и 500 МОм; тераомметр.

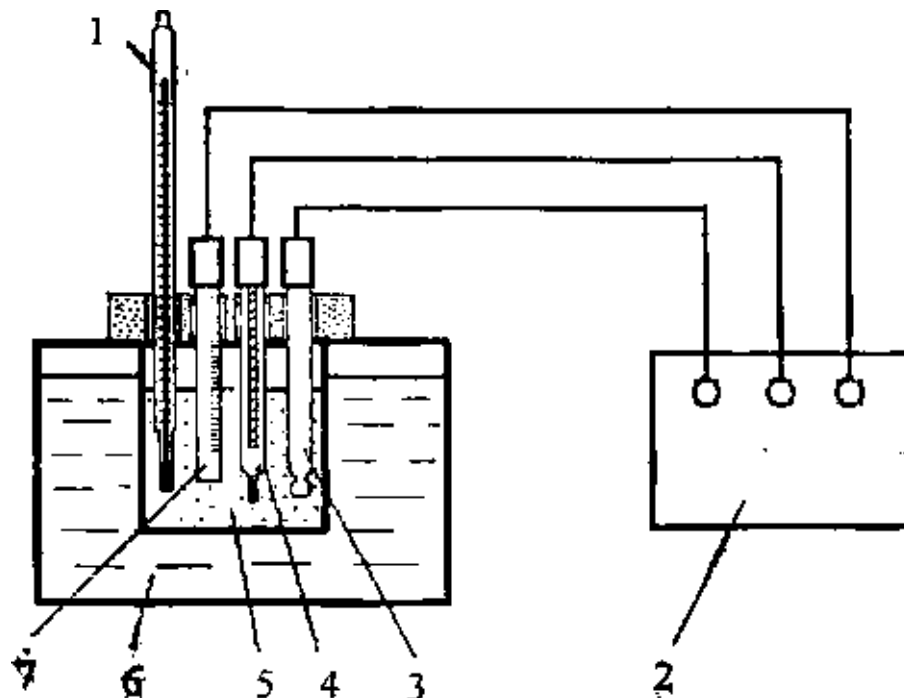
Взамен калибратора напряжений, магазина сопротивлений и набора сопротивлений можно применить компаратор типа Р3003.

При внешнем осмотре проверяют комплектность прибора, целостность корпусов, электродов, соединительных проводов, отсутствие механических повреждений.

На приборе должны быть нанесены: обозначение прибора, наименование или товарный знак предприятия-изготовителя, заводской номер прибора и заводской номер электродов.

К прибору должна быть приложена эксплуатационная документация. При необходимости проверяют наличие автономного источника питания.

После проведения внешнего осмотра поверяемый прибор подключают к установке по схеме рисунку 13.



1 - эталонный термометр; 2 - измерительный преобразователь рН-метра; 3 - измерительный (стеклянный) электрод из состава рН-метра; 4 - вспомогательный электрод из состава рН-метра; 5 - стакан с буферным раствором; 6 - водяной термостат; 7 - термокомпенсатор

Рисунок 13. Схема установки для поверки рН-метров

При опробовании, изменяя положение переключателей диапазонов измерений и режимов работы, проверяют работоспособность прибора в соответствии с технической документацией. Тераомметром проверяют сопротивление соединительных проводов. Определяют погрешность измерения потенциала в соответствии с документацией на прибор.

Погрешность измерения рН определяют с применением буферных растворов, воспроизводящих значения шкалы рН при температуре растворов $(25 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$.

Перед определением погрешности измерения рН производят настройку поверяемого рН-метра по технической документации с применением двух буферных растворов со значениями рН, обычно равными 1,65 рН и 9,18 рН, при температуре растворов $(25 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$.

Погрешность измерения рН определяют в режиме ручной или автоматической термокомпенсации. На каждом буферном растворе выполняют измерения не менее трех раз. При этом расхождение отдельных значений, полученных при измерении в одном буферном растворе, не должно превышать предела основной допускаемой погрешности измерения. Рассчитывают среднее арифметическое значение $\text{pH}_{\text{изм}}$ результатов отдельных измерений для данного буферного раствора.

Полученные значения погрешностей не должны превышать пределов, указанных в технической документации на поверяемый прибор.

2 Физические основы кондуктометрического метода анализа

Кондуктометрические методы анализа основаны на зависимости удельной электрической проводимости растворов электролитов от концентрации. Электрическая проводимость водных растворов кислот, солей и щелочей определяется наличием в них диссоциированных на ионы молекул растворенного вещества и зависит от его концентрации, степени диссоциации, химической природы вещества и температуры раствора. Основоположником кондуктометрического метода анализа растворов является Кольрауш, который в 1869 г. разработал теорию и методы измерения электрической проводимости.

Сопротивление жидкости электрическому току определяется так же, как и для любого другого проводника и зависит от длины проводника, сечения проводника и удельного электрического сопротивления

Величина, обратная удельному электрическому сопротивлению, называется удельной электрической проводимостью (УЭП)

Размерность удельной электрической проводимости $1/(\text{Ом}\cdot\text{м})$. В электрохимии принято использовать величину, обратную электрическому сопротивлению, — электрическую проводимость. Единица электрической проводимости — сименс:

Тогда размерность удельной электрической проводимости См/м. Широко используется единица УЭП $\text{См}/\text{см} = 10^2 \text{ См}/\text{м}$.

В зависимости от механизма переноса электричества все вещества, проводящие электрический ток (проводники), разделяются на три класса:

- электронные (проводники первого рода);
- ионные (проводники второго рода);
- смешанные (проводники третьего рода).

К проводникам первого рода относятся металлы, сплавы, полупроводники, углерод и некоторые твердые соли и оксиды. Прохождение электрического тока в проводниках первого рода определяется движением электронов и не сопровождается химическими реакциями.

К проводникам второго рода относятся растворы и расплавы электролитов. Их электрическая проводимость вызвана наличием диссоциированных на ионы молекул. Прохождение тока в растворе определяется движением ионов и сопровождается химическими реакциями. Химические реакции, происходящие в электролите при прохождении электрического тока, называются электролизом.

Проводники третьего рода обладают частично электронной и частично ионной проводимостью. К ним относятся растворы щелочных и щелочноземельных металлов в жидком аммиаке, некоторые жидкие сплавы и соли металлов, характер проводимости которых зависит от температуры.

В зависимости от направления движения в постоянном электрическом поле ионы разделяются на анионы и катионы:

- анионы имеют отрицательный заряд и движутся к положительному электроду — аноду;

- катионы имеют положительный заряд и движутся к отрицательному электроду — катоду.

Подвижность иона — величина заряда, переносимого одним ионом в поле единичной напряженности в единицу времени. Подвижность иона прямо пропорциональна его заряду. У ионов меньшего размера подвижность больше. Подвижность уменьшается с увеличением вязкости раствора.

Суммарная подвижность анионов λ_a и катионов λ_k называется молярной проводимостью

Электропроводность электролитов зависит от температуры раствора. При увеличении температуры электропроводность возрастает. У слабых растворов при увеличении температуры на 1°C электропроводность повышается на 1,5-2,5 %.

У средних и сильных растворов эта зависимость еще больше. Поэтому при измерениях необходимо обеспечить стабилизацию температуры или автоматическую температурную компенсацию.

При прохождении через электролит переменного тока на электроде в один полупериод выделяется определенное количество атомов, которое в следующий полупериод снова растворится. Таким образом, при достаточно большой частоте и малой плотности тока существенной поляризации не происходит. Поэтому для измерения сопротивления электролитов используется переменный ток.

2.1 Техника измерений удельной электрической проводимости

Чувствительные элементы кондуктометрических анализаторов жидкости называют электролитическими измерительными ячейками. Измерительные ячейки (и соответственно кондуктометрические анализаторы) различают по наличию или отсутствию гальванического контакта их электродов с раствором:

- контактные ячейки — элементы Кольрауша;
- бесконтактные ячейки.

В контактных измерительных ячейках электроды размещаются в анализируемом растворе. В бесконтактных ячейках непосредственный контакт отсутствует, а используется электромагнитное взаимодействие с раствором.

По способу помещения первичного преобразователя в измеряемую среду кондуктометрические анализаторы жидкости подразделяются на проточные и погружные.

При бесконтактном методе отсутствует контакт чувствительной части датчика с анализируемой средой, что исключает погрешность, связанную с поляризацией электродов. Загрязнение электродов также практически не сказывается на результате измерений. Бесконтактный метод обеспечивает возможность измерения концентрации сильно загрязненных агрессивных жидкостей, суспензий и коллоидных растворов.

Бесконтактное измерение УЭП может осуществляться двумя разными способами: низкочастотным индуктивным и высокочастотным.

На рисунке 14 представлена схема бесконтактной индуктивной измерительной ячейки с жидкостным витком.

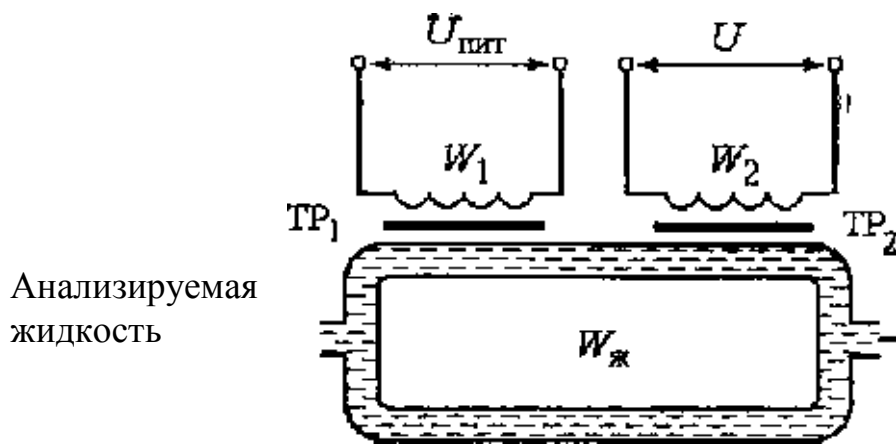


Рисунок 14. Схема бесконтактной измерительной ячейки

При подаче напряжения питания на первичную обмотку трансформатора протекающий в ней ток наводит ЭДС во вторичном жидкостном витке и по нему протекает ток. При неизменном напряжении U_{nm} ток в жидкостном витке определяется электрической проводимостью анализируемой жидкости. Жидкостной виток является одновременно первичной обмоткой измерительного трансформатора. Таким образом, ток во вторичной обмотке измерительного трансформатора и напряжение U дают возможность судить об электрической проводимости и, следовательно, о концентрации анализируемой жидкости.

Недостатками этого способа измерения являются ярко выраженная нелинейность и относительно узкий диапазон измерения. Поэтому кондуктометры, основанные на высокочастотном бесконтактном способе измерения, применяются редко. В то же время высокочастотные датчики используются для индикации конечной точки титрования при высокочастотном кондуктометрическом титровании.

2.2 Метрологическое обеспечение кондуктометрических анализаторов жидкости

2.2.1 Нормируемые метрологические характеристики

Кондуктометрические анализаторы жидкости подразделяются по назначению:

- кондуктометры,
- кондуктометрические концентратомеры;

по условиям применения:

- лабораторные,
- общепромышленного применения.

Нормирование метрологических характеристик лабораторных кондуктометров и нормирование характеристик промышленных кондуктометрических анализаторов жидкости различаются, что связано с особенностями их практического применения.

2.2.2 Метрологические характеристики лабораторных кондуктометров в соответствии с ГОСТ 22171 «Анализаторы жидкости кондуктометрические лабораторные. Общие технические условия»

Диапазон измерений. Нормируются пределы измерения. Отношение верхнего предела измерения к нижнему не должно быть менее 100.

Диапазон измерений может быть разбит на поддиапазоны.

Характеристику основной погрешности показаний и выходных сигналов. Нормируется предел допускаемого значения основной погрешности или предел допускаемого значения систематической составляющей погрешности и предел допускаемого значения среднеквадратической погрешности.

Пределы допускаемых значений основной погрешности или систематической составляющей основной погрешности и среднеквадратической погрешности должны быть выражены в форме приведенной или относительной погрешности и выбираться из ряда: $\pm 0,2$; $\pm 0,25$; $\pm 0,5$; ± 1

Пределы допускаемой систематической погрешности и среднеквадратической погрешности выбираются из ряда: $\pm 0,1$; $\pm 0,15$; $\pm 0,20$; $\pm 0,25$; $\pm 0,5$.

За нормирующее значение УЭП для приведенной погрешности принимается верхний предел поддиапазона измерения.

Дополнительные погрешности, вызванные изменением влияющей величины в пределах рабочих условий применения, нормируются пределами допускаемых дополнительных погрешностей, выраженных в долях основной погрешности.

Динамические характеристики. Нормируется время установления показаний (выходных сигналов) с учетом времени термостатирования жидкости. За время установления показаний принимается:

- у приборов, не имеющих термокомпенсации, — время до получения устойчивых показаний в пределах основной погрешности после скачкообразного изменения сопротивления электрического имитатора первичного преобразователя, соответствующего изменению УЭП в 10 раз;

- у приборов с термокомпенсацией — время до получения устойчивых показаний в пределах основной погрешности после изменения температуры раствора на 15°C .

2.2.3 Метрологические характеристики кондуктометрических анализаторов жидкости общепромышленного применения в соответствии с ГОСТ 13350

Диапазон измерения. Нормируются пределы измерения.

Характеристики основной погрешности. Нормируется предел допускаемой приведенной основной погрешности. За нормирующее значение принимается верхний предел измерения.

Предел допускаемой основной погрешности определяется пределом систематической составляющей.

Изменение показаний при изменении влияющих величин. Нормируются пределы допускаемых дополнительных погрешностей в долях допускаемой основной погрешности.

Динамические характеристики. Нормируются время переходного процесса и время установления показаний,

Время переходного процесса — промежуток времени после скачкообразного изменения УЭП или концентрации до достижения 95% установившихся показаний.

Время установления показаний — промежуток времени после скачкообразного изменения температуры на 15°С до достижения 95% установившихся показаний.

Стабильность показаний и выходного сигнала. Нормируется изменение показаний и выходного сигнала в долях допускаемой основной погрешности (не более $0,5 \cdot D_0$) за время непрерывной работы в течение 8, 12 или 24 ч.

2.2.4 Поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости

Государственная поверочная схема для средств измерений УЭП жидкостей (ГОСТ 8.457-2000 «ГСП. Государственная поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей») устанавливает порядок передачи размера единицы УЭП жидкостей (См/м) от государственного первичного эталона при помощи рабочих эталонов рабочим средствам измерений.

В состав поверочной схемы входят:

- государственный первичный эталон;
- рабочие эталоны 0-го, 1-го и 2-го разрядов;
- рабочие средства измерений.

Государственный первичный эталон состоит из двух эталонных установок: установки ВНИИФТРИ и установки ВНИИМ им. Менделеева (РФ)

Установка ВНИИФТРИ воспроизводит единицу УЭП в диапазоне от $1 \cdot 10^{-3}$ до 10 См/м. В ее состав входят:

- комплекты кондуктометрических ячеек;
- системы измерения электрического сопротивления;
- системы термостатирования и измерений температуры;
- системы приготовления эталонных растворов;
- системы автоматизированной обработки результатов измерений.

Установка ВНИИМ им. Менделеева воспроизводит единицу УЭП в диапазоне от 0,1 до 50 См/м. В состав установки входят:

- система для высокоточного приготовления эталонных растворов;
- система измерения УЭП жидкостей;
- системы термостатирования и измерений температуры;
- реперные растворы для проведения сличений эталонных установок и международных сличений;
- системы автоматической обработки результатов измерений.

Государственный первичный эталон обеспечивает воспроизведение единицы УЭП и передачу ее значений.

В состав рабочих эталонов нулевого разряда входят эталонные растворы УЭП жидкостей (водные растворы хлорида калия) в диапазоне от $1 \cdot 10^{-3}$ до 50 См/м и государственные стандартные образцы (ГСО) относительной УЭП.

В состав рабочих эталонов 1-го разряда входят эталонные кондуктометрические установки, эталонные растворы УЭП жидкостей и эталонный солемер.

Рабочие эталоны 2-го разряда включают в себя лабораторные кондуктометры и эталонные растворы УЭП жидкостей.

Согласно поверочной схеме лабораторные и промышленные кондуктометры поверяются методом непосредственного сличения с эталонными лабораторными кондуктометрами 2-го разряда.

Промышленные кондуктометры поверяются методом непосредственного сличения с эталонными лабораторными кондуктометрами 2-го разряда и методом прямых измерений УЭП эталонных растворов 2-го разряда.

Кондуктометрические анализаторы поверяются методом прямых измерений УЭП эталонных растворов 2-го разряда.

Солемеры поверяются методом непосредственного сличения с эталонным солемером.

2.3 Поверка кондуктометрических анализаторов жидкости

Поверка лабораторных кондуктометров проводится в соответствии с ГОСТ 8.292 «ГСИ. Кондуктометры жидкости лабораторные. Методика поверки». Кондуктометрические анализаторы жидкости общепромышленного применения поверяются в соответствии с ГОСТ 8.354 «ГСИ. Анализаторы жидкости кондуктометрические. Методика поверки».

2.3.1 Поверка лабораторных кондуктометров в соответствии с ГОСТ 8.292

В соответствии с ГОСТ 8.292-84 поверяются лабораторные рабочие и эталонные кондуктометры 2-го разряда с пределами допускаемой основной относительной или приведенной погрешности $\pm 0,25$ % и более, предназначенные для измерения УЭП жидкостей, а также лабораторные кондуктометрические концентратометры, для которых нормирована связь между УЭП и составом измеряемой жидкости.

При проведении поверки выполняются следующие операции:

- внешний осмотр;
- опробование;
- определение основной погрешности;
- определение изменения показаний (выходных сигналов) при изменении температуры измеряемой жидкости.

Средства поверки:

Эталонная кондуктометрическая установка или эталонный кондуктометр. Соотношение допускаемых относительных или абсолютных погрешностей эталонных средств поверки и поверяемых кондуктометров должно быть не более 1:3 при поверке кондуктометров с допускаемыми пределами основных погрешностей $\pm 0,6\%$ и более, и не более 1:2 при поверке кондуктометров с допускаемыми пределами основных погрешностей менее $0,6\%$.

Эталонные средства измерения выходных сигналов при поверке кондуктометров, имеющих выходные электрические сигналы. В этом случае за погрешность эталонных средств поверки должна приниматься сумма пределов допускаемых погрешностей эталонного кондуктометра и эталонного прибора, измеряющего выходной сигнал.

Термостат, обеспечивающий диапазон регулирования температуры от 0 до 90°C (допустимое отклонение температуры не более $0,02$ или $0,1^{\circ}\text{C}$ в зависимости от класса точности поверяемого кондуктометра), имеющий выход для подключения выносной термостатирующей ванны.

Выносная термостатирующая ванна, имеющая не менее двух мест для размещения первичных преобразователей эталонного и поверяемого кондуктометров, с допускаемой разностью температур в местах размещения первичных преобразователей не более $0,02$ или $0,1^{\circ}\text{C}$.

Ртутные стеклянные термометры с ценой деления $0,01^{\circ}\text{C}$ с пределами измерения $20...24$ и $24...28^{\circ}\text{C}$ и с ценой деления $0,1^{\circ}\text{C}$ с пределами измерения $0...55$ и $50...105^{\circ}\text{C}$.

Контрольные растворы, приготовленные по методике, приведенной в ГОСТ 22171

Дистиллированная вода.

Условия поверки

Температура контрольного раствора в первичных преобразователях эталонного и поверяемого кондуктометров 25°C . Отклонения температуры для эталонного кондуктометра, не имеющего термокомпенсации, не более $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$ (для приборов с пределами допускаемой основной погрешности менее $\pm 1,0\%$) или $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ (для приборов с пределами допускаемой основной погрешности $\pm 1\%$ и более), поверяемого кондуктометра — в соответствии с требованиями технической документации.

Разность температур контрольного раствора в первичных преобразователях эталонного и поверяемого кондуктометров не должна превышать $\pm 0,02$ и $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ в соответствии с указанным выше критерием.

Проведение поверки

При внешнем осмотре должны быть установлены:

- наличие паспорта (формуляра) и технического описания поверяемого кондуктометра;
- комплектность кондуктометра в соответствии с паспортом;
- наличие свидетельства о предыдущей поверке эталонного кондуктометра;

Поверяемый кондуктометр не должен иметь следующих внешних дефектов:

- неисправности органов управления, разъемов, зажимов, клемм, штуцеров, соединительных проводов, кабелей, гидравлических линий;
- загрязненности циферблатов и цифровых табло;
- нечеткости надписей и маркировок;
- повреждений корпуса и выходящих наружу конструктивных элементов;
- утечки жидкости из внутренних полостей первичных преобразователей.

При опробовании должны быть проверены:

- возможность установки органов управления и настройки в любом из предусмотренных положений, плавность хода, отсутствие заеданий и надежность фиксации в установленном положении;
- исправность устройств сигнализации включения кондуктометра в сеть питания и соответствие номинального тока предохранителя требуемому значению;
- состояние кондуктометра по другим параметрам в соответствии с технической документацией.

Основную погрешность определяют методом непосредственного сличения результатов измерения УЭП одних и тех же контрольных растворов поверяемым и эталонным кондуктометрами.

Основную погрешность определяют не менее чем в трех точках каждого диапазона (поддиапазона) измерений, расположенных на начальном (10...30 %), среднем (40...60 %) и конечном (70...90%) участках диапазона (поддиапазона). У кондуктометров с отношением верхних пределов измерений к нижнему в диапазонах (поддиапазонах) измерений более 10:1 и с нормированной относительной погрешностью число поверяемых точек должно быть не менее трех в каждом десятичном разряде диапазона (поддиапазона) измерений.

Измерения проводят последовательно от меньших значений УЭП к большим. Перед измерением первичные преобразователи эталонного и поверяемого кондуктометров промывают контрольным раствором, подлежащим измерению, в порядке, указанном в эксплуатационной документации.

Основную погрешность определяют со всеми первичными преобразователями, входящими в комплект поставки (кроме запасных, применение которых требует обязательной настройки кондуктометра при ремонте).

При поверке кондуктометров, для которых нормирована основная погрешность, не разделяемая на составляющие, в каждой поверяемой точке проводят не менее трех измерений УЭП, при поверке кондуктометров, для которых нормирована систематическая и случайная составляющие погрешности, — не менее пяти измерений.

Перед каждым таким измерением обеспечивают существенное изменение показаний (выходного сигнала) поверяемого кондуктометра путем смены проб одного и того же контрольного раствора для кондуктометров с заполняемыми проточными преобразователями или переключением поддиапазонов измерения, временным отключением первичного преобразователя или иным путем для

кондуктометров с погружными первичными преобразователями. Интервал времени между последующими измерениями должен быть не менее 5 мин.

Измерения УЭП (отсчет показаний) проводят при установлении стабильной температуры контрольного раствора в первичных преобразователях, о чем судят по постоянству показаний (выходного сигнала) кондуктометров в течение времени, достаточного для снятия показаний, но не менее 1 мин. При этом время, необходимое для выполнения однократного измерения, не должно превышать 30 мин.

Показания кондуктометров с аналоговыми отсчетными устройствами отсчитывают с округлением до 0,5 цены деления, что составляет погрешность отсчета не более $\pm 0,25$ цены деления.

При поверке кондуктометров с пределами допускаемых значений основной погрешности менее ± 1 % допускается при оценке погрешности не учитывать результаты первых двух измерений, если они отличаются друг от друга и (или) от результатов последующих измерений более чем на два предела допускаемых значений основной погрешности. При этом общее число измерений должно быть увеличено на число неучтенных.

Рассчитывают значения основной приведенной или относительной погрешности.

Значение УЭП, измеренное кондуктометрическим преобразователем, определяют по значению выходного сигнала в соответствии с нормированной характеристикой преобразования.

Основную погрешность оценивают по наибольшему из полученных значений, которые не должны выходить за пределы допускаемых значений, указанных в технической документации на поверяемый кондуктометр.

Систематическую составляющую погрешности и среднеквадратическую погрешность оценивают по наибольшим из полученных значений.

Изменение показаний (выходных сигналов) при изменении температуры измеряемой жидкости определяют только для кондуктометров с термокомпенсацией, измеряющих УЭП, приведенную к нормальному значению температуры. Используется метод сличения показаний (выходных сигналов) при нормальной температуре контрольного раствора и температуре, отличной от нормального значения. Предварительно кондуктометр (канал термокомпенсации кондуктометра) настраивают на параметры термокомпенсации, соответствующие температурным коэффициентам измеряемых контрольных растворов.

Изменение показаний (выходных сигналов) определяют во всех диапазонах (поддиапазонах) измерений в тех же точках, в которых определяется основная погрешность, на краях диапазона термокомпенсации и не менее чем при двух промежуточных значениях температуры, достаточно равномерно распределенных по диапазону и не совпадающих со значением нормальной температуры.

Первичный преобразователь поверяемого кондуктометра заполняют контрольным раствором и помещают в термостат. При отдельном исполнении первичных преобразователей УЭП и температуры жидкости в термостат

помещают оба этих преобразователя. В термостате устанавливают температуру, равную нормальному значению, с погрешностью, не превышающей половины предела допускаемого отклонения для нормальных условий, указанного в технической документации на поверяемый кондуктометр, и фиксируют установившееся показание (значение выходного сигнала) кондуктометра.

Затем изменяют температуру контрольного раствора, устанавливая новое значение с той же погрешностью, что и при установке нормального значения, и снова фиксируют показание (значение выходного сигнала) кондуктометра.

Изменение показаний (выходных сигналов) при изменении температуры измеряемой жидкости оценивают по наибольшему из полученных значений, которое не должно выходить за пределы допускаемых значений, указанных в техдокументации на поверяемый кондуктометр.

В обоснованных случаях допускается определять изменение показаний (выходных сигналов) кондуктометров, зависящее от изменения температуры измеряемой жидкости, методом с использованием имитатора первичного преобразователя УЭП (но не первичного преобразователя температуры).

Оформление результатов поверки

При проведении поверки ведут протокол поверки.

Положительные результаты государственной поверки эталонных и рабочих кондуктометров оформляют путем клеймения кондуктометра и выдачи свидетельства о поверке.

Кондуктометры, прошедшие поверку с отрицательным результатом, к выпуску в обращение и дальнейшей эксплуатации не допускают, имеющиеся клейма погашают и выдают извещение о непригодности кондуктометра. Свидетельство о поверке аннулируют.

3 Методы хроматографического анализа

Хроматография – процесс, основанный на многократном повторении актов сорбции и десорбции вещества при перемещении его в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента. Разделение сложных смесей хроматографическим способом основано на различной сорбируемости компонентов смеси. В процессе хроматографирования так называемая подвижная фаза (элюент), содержащая анализируемую пробу, перемещается через неподвижную фазу. Обычно неподвижная фаза представляет собой вещество с развитой поверхностью, а подвижная – поток газа или жидкости, фильтрующейся через слой сорбента. При этом происходит многократное повторение актов сорбции – десорбции, что является характерной особенностью хроматографического процесса и обуславливает эффективность хроматографического разделения.

Качественный хроматографический анализ, т.е. идентификация вещества по его хроматограмме, может быть выполнен сравнением хроматографических характеристик, чаще всего удерживаемого объема (т.е. объема подвижной фазы, пропущенной через колонку от начала ввода смеси до появления данного

компонента на выходе из колонки), найденных при определенных условиях для компонентов анализируемой смеси и для эталона.

Количественный хроматографический анализ проводят обычно на хроматографе. Метод основан на измерении различных параметров хроматографического пика, зависящих от концентрации хроматографируемых веществ – высоты, ширины, площади и удерживаемого объема или произведения удерживаемого объема на высоту пика.

В количественной газовой хроматографии применяют методы абсолютной градуировки и внутренней нормализации, или нормировки. Используется также метод внутреннего стандарта. При абсолютной градуировке экспериментально определяют зависимость высоты или площади пика от концентрации вещества и строят градуировочные графики или рассчитывают соответствующие коэффициенты. Далее определяют те же характеристики пиков в анализируемой смеси, и по градуировочному графику находят концентрацию анализируемого вещества. Этот простой и точный метод является основным при определении микропримесей.

При использовании метода внутренней нормализации принимают сумму каких-либо параметров пиков, например сумму высот всех пиков или сумму их площадей, за 100%. Тогда отношение высоты отдельного пика к сумме высот или отношение площади одного пика к сумме площадей при умножении на 100 будет характеризовать массовую долю (%) компонента в смеси. При таком подходе необходимо, чтобы зависимость величины измеряемого параметра от концентрации была одинаковой для всех компонентов смеси.

3.1 Виды хроматографических методов

Вещество подвижной фазы непрерывно вступает в контакт с новыми участками адсорбента и частью адсорбируется, а адсорбированное вещество контактирует со свежими порциями подвижной фазы и частично десорбируется. Это один из механизмов взаимодействия разделяемых веществ с материалом колонки – молекулярная адсорбция.

М.С. Цвет сформулировал закон, который назвал законом адсорбционного замещения:

Вещества, растворенные в определенной жидкости, образуют определенный адсорбционный ряд А, В, С,..., выражающий относительное адсорбционное сродство его членов к адсорбенту. Каждый из членов адсорбционного ряда, обладая большим адсорбционным сродством, чем последующий, вытесняет его из соединения и в свою очередь вытесняется предыдущим.

В современной хроматографии для разделения веществ кроме молекулярной адсорбции используют и другие физико-химические явления. Имеется несколько классификаций, основанных на различных принципах. Общепринятыми являются следующие:

- по агрегатному состоянию применяемых фаз. Согласно этой классификации хроматографию подразделяют на газовую и жидкостную.

Газовая включает газо-жидкостную и газо-адсорбционную хроматографию. Жидкостная хроматография подразделяется на жидкостно – жидкостную, жидкостно – адсорбционную и жидкостно – гелевую. Первое слово в этой классификации характеризует агрегатное состояние подвижной фазы.

- по механизмам разделения, т.е. по характеру взаимодействия между сорбентом и сорбатом. По этой классификации хроматографию подразделяют на следующие виды:

1. адсорбционная хроматография – разделение основано на различии в адсорбируемости разделяемых веществ твердым адсорбентом;
2. распределительная хроматография – разделение основано на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газовая хроматография) и на различии в растворимости разделяемых веществ в подвижной и неподвижной жидких фазах;
3. ионообменная хроматография – разделение основано на различии в способности разделяемых веществ к ионному обмену;
4. проникающая хроматография – разделение основано на различии в размерах или формах молекул разделяемых веществ, например, при применении молекулярных сит (цеолитов);
5. осадочная хроматография – разделение основано на образовании различных по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом;
6. адсорбционно-комплексообразовательная хроматография – разделение основано на образовании координационных соединений различной прочности в фазе или на поверхности адсорбента.

Следует иметь в виду, что очень часто процесс разделения протекает по нескольким механизмам:

- по применяемой технике:

- 1) колоночная хроматография – разделение веществ проводится в специальных колонках;
- 2) плоскостная хроматография: а – бумажная – разделение веществ проводится на специальной бумаге; б – тонкослойная – разделение веществ проводится в тонком слое сорбента.

В колоночной и тонкослойной хроматографии можно использовать любой из приведенных выше механизмов разделения, в бумажной хроматографии чаще всего применяют распределительный и ионообменный механизмы.

- по способу относительного перемещения фаз различают фронтальную, или элюэнтную, и вытеснительную хроматографию.

- 1) Фронтальный метод. Это простейший по методике вариант хроматографии. Он состоит в том, что через колонку с адсорбентом непрерывно пропускают анализируемую смесь, например, компонентов А и В в растворителе Solv. В растворе, вытекающем из колонки, определяют концентрацию каждого компонента и строят график в координатах концентрация вещества – объем раствора, прошедшего через колонку. Эту зависимость обычно и называют *хроматограммой* или *выходной кривой*.

Вследствие сорбции веществ А и В сначала из колонки будет вытекать растворитель Solv, а затем растворитель и менее сорбирующийся компонент А, затем и компонент В и, таким образом, через некоторое время состав раствора при прохождении через колонку меняться не будет. Метод применяется, например, для очистки раствора от примесей, если они сорбируются существенно лучше, чем основной компонент, или для выделения из смеси наиболее слабо сорбирующегося вещества.

2) Проявительный (элюентный) метод. При работе по этому методу в колонку вводят порцию анализируемой смеси, содержащей компоненты А и В в растворителе Solv, и колонку непрерывно промывают газом-носителем или растворителем Solv. При этом компоненты анализируемой смеси разделяются на *зоны*: хорошо сорбирующееся вещество В занимает верхнюю часть колонки, а менее сорбирующийся компонент А будет занимать нижнюю часть.

В газе или растворе, вытекающем из колонки, сначала появляется компонент А, далее – чистый растворитель, а затем компонент В. Чем больше концентрация компонента, тем выше пик и больше его площадь, что составляет основу количественного хроматографического анализа. Проявительный метод дает возможность разделять сложные смеси, он наиболее часто применяется в практике. Недостатком метода является уменьшение концентрации выходящих растворов за счет разбавления растворителем или газом-носителем.

3) Вытеснительный метод. В этом методе анализируемую смесь компонентов А и В в растворителе Solv вводят в колонку и промывают раствором вещества D (вытеснитель), которое сорбируется лучше, чем любой из компонентов анализируемой смеси.

Концентрация раствора при хроматографировании не уменьшается, в отличие от проявительного метода. Существенным недостатком вытеснительного метода является возможное наложение зоны одного вещества на зону другого, поскольку зоны компонентов в этом методе не разделены зоной растворителя.

В хроматографии чаще всего используют методику *проявительного (элюентного) анализа*, в этом случае наблюдаемый пик в координатах концентрация - объем называют *хроматографическим пиком* и характеризуют *высотой, шириной и площадью*.

3.1.1 Газожидкостная хроматография

В аналитической практике широко используют метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Это связано с чрезвычайным разнообразием жидких неподвижных фаз, что облегчает выбор селективной для данного анализа фазы. Для обеспечения селективности колонки важно правильно выбрать неподвижную жидкую фазу. Эта фаза должна быть хорошим растворителем для компонентов смеси (если растворимость мала, компоненты выходят из колонки очень быстро), нелетучей (чтобы не испарялась при рабочей температуре

колонки), химически инертной, должна обладать небольшой вязкостью (иначе замедляется процесс диффузии) и при нанесении на носитель образовывать равномерную пленку, прочно с ним связанную. Разделительная способность неподвижной фазы для компонентов данной пробы должна быть максимальной.

Носители неподвижных жидких фаз. Твердые носители для диспергирования неподвижной жидкой фазы в виде однородной тонкой пленки должны быть механически прочными с умеренной удельной поверхностью (порядка $20 \text{ м}^2/\text{г}$), небольшим и одинаковым размером частиц, а также быть достаточно инертными, чтобы адсорбция на поверхности раздела твердой и газообразной фаз была минимальной. Самая слабая адсорбция наблюдается на носителях из силанизированного хромосорбата, стеклянных гранул и флуоропака (фторуглеродный полимер). Кроме того, твердые носители не должны реагировать на повышение температуры и должны легко смачиваться жидкой фазой. В газовой хроматографии хелатов в качестве твердого носителя чаще используют силанизированные диатомитовые носители – диамитовый кремнезем, или кизельгур.

Газожидкостная хроматография (ГЖХ) – один из самых современных методов многокомпонентного анализа. Его отличительные черты – экспрессность, высокая точность, чувствительность, возможность автоматизации. Метод позволяет решить многие аналитические проблемы. Количественный ГЖХ анализ можно рассматривать как самостоятельный аналитический метод, более эффективный при разделении веществ, относящихся к одному и тому же классу.

3.1.2 Жидкостно-жидкостная хроматография

Жидкостно-жидкостная хроматография по сути близка к газожидкостной. На твердый носитель также наносится пленка жидкой фазы, и через колонку, наполненную таким сорбентом, пропускают жидкий раствор. Этот вид хроматографии называют жидкостно-жидкостной распределительной хроматографией. Жидкость, нанесенную на носитель, называют неподвижной жидкой фазой, а растворитель, передвигающийся через носитель, - подвижной жидкой фазой. Жидкостно-жидкостная хроматография проводится в колонке (колоночный вариант) или на бумаге (бумажная хроматография, хроматография на бумаге).

Разделение смеси веществ в жидкостно-жидкостной хроматографии основывается на различии коэффициентов распределения вещества между несмешивающимися растворителями. Коэффициент распределения вещества равен:

$$K_{п/н} = c_{п} / c_{н} \quad (7)$$

где $c_{п}$ и $c_{н}$ – концентрация вещества в подвижной и неподвижной фазах.

Для членов одного гомологического ряда установлены некоторые закономерности в величинах $K_{п/н}$. Известна, например, зависимость $K_{п/н}$ в данном гомологическом ряду от числа атомов углерода.

Поиск несмешивающихся фаз, обеспечивающих разделение, обычно производится эмпирически на основе экспериментальных данных. Широкое применение в жидкостно-жидкостной хроматографии получили тройные системы, состоящие из двух несмешивающихся растворителей и третьего, растворимого в обеих фазах. Такие системы позволяют получать набор несмешивающихся фаз различной селективности. В качестве примера можно привести систему из несмешивающихся между собой гептана и воды, в которую введен этанол, растворяющийся в обоих растворителях.

Хотя в качестве подвижной и неподвижной фаз выбираются растворители, не смешивающиеся между собой, все же во многих системах наблюдается некоторая взаимная растворимость. Чтобы предотвратить процессы взаимного растворения жидкостей в ходе хроматографирования, подвижную фазу предварительно насыщают неподвижной. Для сохранения неизменного состава фаз применяют также метод химического закрепления неподвижной фазы на сорбенте. При этом используют взаимодействие растворителя с группами ОН на поверхности носителя. Адсорбенты с закрепленной на их поверхности жидкой фазой выпускаются промышленностью.

Эффективность колонки связана с вязкостью, коэффициентом диффузии и другими физическими свойствами жидкостей. Носитель неподвижной фазы должен обладать достаточно развитой поверхностью, быть химически инертным, прочно удерживать на своей поверхности жидкую фазу и не растворяться в применяемых растворителях. В качестве носителей используют вещества различной химической природы: гидрофильные носители – силикагель, целлюлоза и др. и гидрофобные – фторопласт, тефлон и другие полимеры.

3.1.3 Распределительная хроматография

Кроме обычных носителей, используемых для заполнения колонок, в распределительной хроматографии применяют специфический носитель (хроматографическая бумага), а методика называется *распределительная хроматография* на бумаге или *распределительная бумажная хроматография*.

Важной характеристикой в бумажной распределительной хроматографии является величина $R_f = x / x_f$, где x – смещение зоны компонента; x_f – смещение фронта растворителя. При идеальных условиях коэффициент R_f определяется только природой вещества, параметрами бумаги и свойствами растворителей, но не зависит от концентрации вещества и присутствия других компонентов. В действительности коэффициент R_f в некоторой степени оказывается зависящим от этих факторов и техники эксперимента. Тем не менее, при достаточном постоянстве условий опыта и не слишком больших колебаниях в составе смеси

этот коэффициент остается вполне постоянным и может быть использован для идентификации компонента смеси.

Хроматографическая бумага должна быть химически чистой, нейтральной, инертной по отношению к компонентам раствора и подвижному растворителю и быть однородной по плотности. Имеют значение также такие свойства, как структура молекул целлюлозы в бумаге, сорбируемость, ориентация волокна и другие, влияющие на скорость движения растворителя и на иные характеристики процесса.

При выборе в качестве неподвижной фазы бумаги необходимо учитывать, что некоторые органические вещества превращают гидрофильную бумагу в гидрофобную. Для этого ее можно пропитать растворами различных гидрофобных веществ – парафина, растительного масла и др.

В выбранных растворителях компоненты пробы должны иметь разную растворимость, иначе разделения вообще не произойдет. В растворителе, являющемся подвижной фазой, растворимость каждого компонента должна быть меньшей, чем в растворителе неподвижной фазы, но все же составлять вполне заметное значение. Это ограничение связано с тем, что если растворимость вещества будет очень велика, вещество будет двигаться вместе с фронтом растворителя, а если растворимость будет мала, вещество останется на начальной линии.

Для разделения водорастворимых веществ в качестве подвижной фазы обычно выбирают органический растворитель, а в качестве неподвижной – воду. К растворителям предъявляются следующие требования: растворители подвижной и неподвижной фаз не должны смешиваться, состав растворителя в процессе хроматографирования не должен изменяться, растворители должны легко удаляться с бумаги, быть доступными и нетоксичными для человека.

Индивидуальные растворители в распределительной хроматографии используют относительно редко. Чаще для этой цели применяют смеси веществ, например бутилового или амилового спирта с метиловым или этиловым, насыщенные водные растворы фенола, крезола и др., смеси бутилового спирта с уксусной кислотой, аммиаком т.д. Применение различных смесей растворителей позволяет плавно изменять R_f и тем самым создавать наиболее благоприятные условия разделения.

Качественный состав пробы в методе бумажной распределительной хроматографии может быть установлен по специфической окраске отдельных пятен на хроматограмме, либо по числовому значению R_f каждого компонента.

Количественные определения в распределительной хроматографии выполняются по хроматографическим характеристикам (площадь пятна на хроматограмме и интенсивность его окраски), либо по методу вымывания. В последнем случае хроматограмму разрезают на отдельные части по числу пятен, каждое пятно обрабатывают соответствующим экстрагентом и определяют количество экстрагированного вещества любым подходящим методом: фотометрическим, полярографическим и т. д.

3.1.4 Тонкослойная хроматография

Метод тонкослойной хроматографии (ТСХ), получивший в настоящее время широкое распространение, был разработан Н.А. Измайловым и М.С. Шрайбер в 1938 г.

В методе ТСХ неподвижная твердая фаза тонким слоем наносится на стеклянную, металлическую или пластмассовую пластинку. В 2–3 см от края пластинки на стартовую линию вносят пробу анализируемой жидкости и край пластинки погружают в растворитель, который действует как подвижная фаза жидкостной адсорбционной хроматографии. Под действием капиллярных сил растворитель движется вдоль слоя сорбента и с разной скоростью переносит компоненты смеси, что приводит к их разделению. Диффузия в тонком слое происходит в продольном и поперечном направлениях, поэтому процесс следует рассматривать как двумерный.

Сорбционные свойства системы в ТСХ характеризуются *подвижностью*, т.е. величиной R_f , которая рассчитывается из экспериментальных данных по уравнению:

$$R_f = X_i / X_f \quad (8)$$

где X_i - расстояние от стартовой линии до центра зоны i -го компонента; X_f - расстояние, пройденное за это же время растворителем.

Основные элементы установок ТСХ - подложки для сорбента (пластинки) обычно изготавливают из стекла, алюминиевой фольги или полиэфирной пленки. В качестве сорбента в ТСХ применяют силикагели, оксид алюминия, крахмал, целлюлозу. Выбор растворителя зависит от природы сорбента и свойств анализируемых соединений. Часто применяют смеси растворителей из двух или трех компонентов. По окончании хроматографирования непроточным методом зоны на хроматограмме проявляют химическим или физическим способом. При химическом способе пластинку опрыскивают раствором реактива, взаимодействующего с компонентами смеси. В физических способах проявления используется способность некоторых веществ флуоресцировать под действием ультрафиолетового излучения, часто при добавлении флуоресцирующего индикатора, взаимодействующего с компонентами смеси. После проявления хроматограммы приступают к идентификации веществ и дальнейшему анализу.

Качественный анализ в ТСХ в наиболее общем подходе основан на значениях R_f . Хроматографическая подвижность является чувствительной характеристикой вещества, однако она существенно зависит от условий определения. При соблюдении стандартных условий получают воспроизводимые значения R_f , которые можно использовать в аналитических целях при сравнении с табличными, если они получены в тех же условиях опыта.

Самым надежным является методом свидетелей, когда на стартовую линию рядом с пробой наносятся индивидуальные вещества, соответствующие предполагаемым компонентам смеси. Влияние различных факторов на все вещества будут одинаковым, поэтому совпадение R_f компонента пробы и одного из свидетелей дает основание для отождествления веществ с учетом

возможных наложений. Несовпадение R_f интерпретируется более однозначно: оно указывает на отсутствие в пробе соответствующего компонента. На практике стандартное вещество (свидетель) в том же растворителе наносится на стартовую линию вместе с анализируемой пробой и хроматографируется в тех же условиях.

Количественные определения в ТСХ могут быть сделаны непосредственно на пластинке, либо после удаления вещества с пластинки. При непосредственном определении на пластинке измеряют тем или иным методом площадь пятна (например, с помощью миллиметровой кальки) и по заранее построенному градуировочному графику находят количество вещества.

Наиболее точным считается метод, в котором вещество после разделения удаляется с пластинки и анализируется спектрофотометрическим или иным методом. Удаление вещества с пластинки обычно производят механическим путем, хотя иногда применяют вымывание подходящим растворителем.

3.1.5 Ионообменная хроматография

Ионообменная хроматография основана на обратимом стехиометрическом обмене ионов, находящихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника.

Применяемые в настоящее время синтетические ионообменники обладают рядом важных достоинств: они имеют высокую *обменную емкость* и воспроизводимые ионообменные и другие свойства, устойчивы к действию кислот и оснований, не разрушаются в присутствии многих окислителей и восстановителей. Обычно синтетический ионообменник представляет собой высокополимерное соединение, например поперечно-сшитый полистирол, содержащий различные функциональные группы, которые и определяют наиболее характерные свойства смол.

В зависимости от знака разряда функциональных групп ионообменные смолы являются *катионитами* или *анионитами*. Катиониты содержат функциональные кислотные группы $[-SO_3^-; -COO^-; -PO_3^-; -N(CH_2CO_2^-)_2]$. Функциональными группами каркаса анионитов являются четвертичные $-NR_3^+$, третичные $-NR_2H^+$ или первичные $-NH_3^+$ аммониевые, пиридиновые или другие основания.

Важной характеристикой ионообменника является его *обменная емкость*. Обменную емкость ионита численно можно выразить количеством молей эквивалента противоиона на единицу массы или объема смолы.

Методы ионообменной хроматографии используют преимущественно для разделения ионов. Количественные определения компонентов после разделения могут быть выполнены любым подходящим методом.

Простейшая методика ионообменного разделения состоит в поглощении компонентов смеси ионитом и последовательном элюировании каждого компонента подходящим растворителем.

Методами ионообменной хроматографии определяют очень многие анионы в питьевой и технической воде, в продуктах технологической

переработки в пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности. Методами ионообменной хроматографии определяют главным образом катионы щелочных и щелочноземельных металлов, а также органические катионы замещенных солей аммония.

3.2 Поверка хроматографов

Общие требования к хроматографам аналитическим газовым изложены в ГОСТ 26703- 93 «Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний».

Разнообразие детекторов хроматографов и их характеристик у разных производителей делает невозможным создание единой методики их поверки. Существуют стандарты и нормативно-технические документы, определяющие методы и средства поверки. Эти документы содержат общие положения, которые необходимо соблюдать при поверке. Возможно проведение поверки, используя аттестованную методику выполнения измерений на данном хроматографе.

4 Газоаналитические измерения

Газоанализаторы - приборы, измеряющие содержание (концентрацию) одного или нескольких компонентов в газовых смесях. Каждый газоанализатор предназначен для измерения концентрации только определенных компонентов на фоне конкретной газовой смеси в нормированных условиях. Наряду с использованием отдельных газоанализаторов создаются системы газового контроля, объединяющие десятки таких приборов.

4.1 Типы газоанализаторов.

Термокондуктометрические газоанализаторы - действие основано на зависимости теплопроводности газовой смеси от ее состава.

Термокондуктометрические газоанализаторы не обладают высокой избирательностью и используются, если контролируемый компонент по теплопроводности существенно отличается от остальных, напр. для определения концентраций H_2 , He , Ar , CO_2 в газовых смесях, содержащих N_2 , O_2 и др. Диапазон измерения – от единиц до десятков процентов по объему.

Термохимические газоанализаторы. В этих приборах измеряют тепловой эффект химической реакции, в которой участвует определяемый компонент. В большинстве случаев используется окисление компонента кислородом воздуха; катализаторы – марганцевомедный (гопкалит) или мелкодисперсная Pt , нанесенная на поверхность пористого носителя. Изменение температуры Δt при окислении измеряют с помощью металлического или полупроводникового терморезистора. В ряде случаев поверхность платинового терморезистора используют как катализатор. Величина Δt связана с числом молей M окислившегося компонента и тепловым

эффектом q соотношением: $\Delta t = kMq$, где: k -коэффициент, учитывающий потери тепла, зависящие от конструкции прибора.

Магнитные газоанализаторы. Этот тип применяют для определения O_2 . Их действие основано на зависимости магнитной восприимчивости газовой смеси от концентрации O_2 , объемная магнитная восприимчивость которого на два порядка больше, чем у большинства остальных газов. Такие газоанализаторы позволяют избирательно определять O_2 в сложных газовых смесях. Диапазон измеряемых концентраций 10^{-2} -100%. Наиболее распространены магнитомеханические и термомагнитные газоанализаторы.

В магнитомеханических газоанализаторах измеряют силы, действующие в неоднородном магнитном поле на помещенное в анализируемую смесь тело (обычно ротор).

Более точны газоанализаторы, выполненные по компенсационной схеме. В них момент вращения ротора, функционально связанный с концентрацией O_2 в анализируемой смеси, уравнивается известным моментом, для создания которого используются магнитоэлектрические или электростатические системы. Роторные газоанализаторы ненадежны в промышленных условиях, их сложно юстировать.

Пневматические газоанализаторы. Их действие основано на зависимости плотности ρ и вязкости η газовой смеси от ее состава. Изменения плотности и вязкости определяют измеряя гидромеханические параметры потока. Распространены пневматические газоанализаторы:

1) Газоанализаторы с дроссельными преобразователями - измеряют гидравлическое сопротивление дросселя (капилляра) при пропускании через него анализируемого газа. При постоянном расходе газа перепад давления на дросселе - функция плотности (турбулентный дроссель), вязкости (ламинарный дроссель) или того и другого параметра одновременно.

2) Струйные газоанализаторы измеряют динамический напор струи газа, вытекающего из сопла. Их используют, например, в азотной промышленности для измерения содержания N_2 в азоте (диапазон измерения 0-50%), в хлорной промышленности - для определения Cl_2 (0-50 и 50-100%). Время установления показаний этих газоанализаторов не превышает несколько секунд, поэтому их применяют также в газосигнализаторах дозрывных концентраций газов и паров некоторых веществ (напр., дихлорэтана, винилхлорида) в воздухе промышленных помещений.

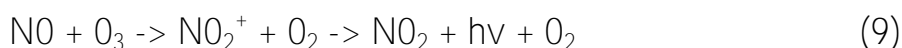
Инфракрасные газоанализаторы. Их действие основано на избирательном поглощении молекулами газов и паров ИК-излучения в диапазоне 1-15 мкм. Это излучение поглощают все газы, молекулы которых состоят не менее чем из двух различных атомов. Высокая специфичность молекулярных спектров поглощения различных газов обуславливает высокую избирательность таких газоанализаторов и их широкое применение в лабораториях и промышленности. Диапазон измеряемых концентраций 10^{-3} -100%. В дисперсионных газоанализаторах используют излучение одной длины волны, полученное с помощью монохроматоров (призмы, дифракционные решетки). В недисперсионных газоанализаторах, благодаря особенностям

оптической схемы прибора (применению светофильтров, специальных приемников излучения и т.д.), используют немонахроматическое излучение.

Ультрафиолетовые газоанализаторы. Принцип их действия основан на избирательном поглощении молекулами газов и паров излучения в диапазоне 200-450 нм. Избирательность определения одноатомных газов весьма велика. Двух- и многоатомные газы имеют в УФ-области сплошной спектр поглощения, что снижает избирательность их определения. Однако отсутствие УФ-спектра поглощения у N_2 , O_2 , CO_2 и паров воды позволяет во многих практически важных случаях проводить достаточно селективные измерения в присутствии этих компонентов. Диапазон определяемых концентраций обычно 10^{-2} -100% (для паров Hg нижняя граница диапазона $2,5 \cdot 10^{-6}$ %).

Ультрафиолетовые газоанализаторы применяют главным образом для автоматического контроля содержания Cl_2 , O_3 , SO_2 , NO_2 , H_2S , CO_2 , дихлорэтана, в частности в выбросах промышленных предприятий, а также для обнаружения паров Hg, реже Ni (CO)₄, в воздухе помещений.

Люминесцентные газоанализаторы. В хемилюминесцентных газоанализаторах измеряют интенсивность люминесценции, возбужденной благодаря химической реакции контролируемого компонента с реагентом в твердой, жидкой или газообразной фазе. Пример - взаимодействие NO с O_3 , используемое для определения оксидов азота:



Фотоколориметрические газоанализаторы. Эти приборы измеряют интенсивность окраски продуктов избират. р-ции между определяемым компонентом и специально подобранным реагентом. Реакцию осуществляют, как правило, в растворе (жидкостные газоанализаторы) или на твердом носителе в виде ленты, таблетки, порошка (соотв. ленточные, таблеточные, порошковые газоанализаторы).

Фотоколориметрические газоанализаторы применяют для измерения концентраций токсичных примесей (напр., оксидов азота, O_2 , Cl_2 , CS_2 , O_3 , H_2S , NH_3 , HF, фосгена, ряда органических соединений) в атмосфере промышленных зон и в воздухе промышленных помещений. При контроле загрязнений воздуха широко используют переносные приборы периодического действия. Большое число фотоколориметрических газоанализаторов применяют в качестве газосигнализаторов.

Электрохимические газоанализаторы. Их действие основано на зависимости между параметром электрохимической системы и составом анализируемой смеси, поступающей в эту систему.

В электрохимических газоанализаторах измеряется электропроводность раствора при селективном поглощении им определяемого компонента. Недостатки этих газоанализаторов - низкая избирательность и длительность установления показаний при измерении малых концентраций. Электрохимические газоанализаторы широко применяют для определения O_2 , CO, SO_2 , H_2S , NH_3 и др.

Ионизационные газоанализаторы. Действие основано на зависимости электрической проводимости газов от их состава. Появление в газе примесей оказывает дополнительное воздействие на процесс образования ионов или на их подвижность и, следовательно, рекомбинацию. Возникающее при этом изменение проводимости пропорционально содержанию примесей.

Все ионизационные газоанализаторы содержат проточную ионизационную камеру, на электроды которой налагают определенную разность потенциалов. Эти приборы широко применяют для контроля микропримесей в воздухе, а также в качестве детекторов в газовых хроматографах.

4.2 Поверка газоанализаторов

Существуют стандарты и нормативно-технические документы, определяющие методы и средства поверки. Эти документы содержат общие положения, которые необходимо соблюдать при поверке. В основном для проведения поверки газоанализаторов используются поверочные газовые смеси в баллонах под давлением с различным содержанием определяемого компонента в азоте или синтетическом воздухе в качестве разбавителя.

Схема передачи размера единицы молярной доли компонентов газовой смеси регламентирована ГОСТ 8.578-2002 «Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах».

Общие требования к параметрам газоанализаторов изложены в ГОСТ 27540-97 «Сигнализаторы горючих газов и паров термохимические. Общие технические условия», ГОСТ 13320 «Газоанализаторы промышленные автоматические. Общие технические требования» и ТНПА изготовителей.

Методики поверки содержат перечень операций и средств поверки, условий подготовки к ней, процедуру проведения поверки и оформление результатов поверки.

5. Средства измерения влажности

Влажность – показатель содержания воды в физических телах.

Вода входит в состав большинства неметаллических материалов. Оказывая существенное влияние на физико-химические и физико-механические свойства веществ, содержание влаги является одним из важнейших показателей качества продукции. Поэтому контроль влажности играет важную роль при управлении технологическими процессами в перерабатывающей промышленности (влажность руд, пищевых концентратов и сыпучих материалов) и при производстве строительных материалов. Кроме того, многие продукты (зерно, цемент и др.) только при определённой влажности являются пригодными для той цели, для которой они предназначены. Жизнедеятельность растений и животных организмов также зависит от влажности и ее необходимо поддерживать на заданном уровне. Например, зимой относительная влажность

воздуха в помещении, в котором поддерживается температура 20 °С, при наружной температуре минус 10°С и относительной влажности 100% составит всего 13%, в то время как комфортным считается значение 60%.

Влажность зависит от природы вещества, а в твёрдых телах, кроме того, от степени измельченности или пористости. Поэтому при выборе метода определения влажности необходимо учитывать не только формы ее связи с материалом, но и способность материала поглощать или отдавать влагу.

5.1 Измерение влажности газов.

В воздухе (газах) свободная вода может находиться в виде водяного пара (бесцветный прозрачный газ без запаха), тумана (жидкая фаза) или твердой фазы (кристаллы льда). Количество содержащейся в воздухе влаги характеризуется двумя величинами – относительной и абсолютной влажностью. Абсолютная влажность показывает количество водяного пара, содержащегося в единице объема воздуха [г/м³]. Несмотря на свою наглядность, абсолютная влажность не дает представления о том, насколько влажен воздух. Насыщение газа парами воды не может быть сколь угодно большим, т.к. этому препятствует состояние насыщения – установление динамического равновесия между испаряющимися и конденсирующимися молекулами воды.

Количество водяного пара, который может содержаться в воздухе, зависит от температуры – чем выше температура, тем больше влаги может в нем находиться. Поэтому для определения "сухости" воздуха, от которой зависит интенсивность испарения влаги с кожи человека, из деревянной мебели и т.п., используется относительная влажность – отношение парциального давления паров воды в воздухе к равновесному давлению насыщенных паров при данной температуре. (Эквивалентное определение – отношение массовой доли водяного пара в воздухе к максимально возможной).

Иногда влажность выражается температурой точки росы – температурой газа, при которой газ насыщается водяным паром при данном количестве воды.

5.2 Методы измерения влажности газов и воздуха

5.2.1 Психрометрический метод.

Основан на измерении психрометрической разности температур между «сухим» и «мокрым» термометрами. Мокрый термометр смачивается через специальный фитиль водой. Испарение, а следовательно, и охлаждение с поверхности мокрого термометра тем больше, чем ниже влажность газа. Поэтому разность температур сухого и мокрого термометров зависит от влажности газа.

В психрометрическом методе используется зависимость между парциальным давлением пара в парогазовой смеси и показаниями сухого и мокрого термометров:

$$p_{н.м} - p = Ap_6(t_c - t_m) \quad (10)$$

где p — парциальное давление пара в парогазовой смеси;
 $p_{н.м}$ — парциальное давление насыщенного пара при температуре мокрого термометра t_m ;
 p_6 — барометрическое давление;
 A — психрометрическая постоянная;
 t_c — температура сухого термометра.

Относительная влажность φ может быть определена из (10) следующим образом:

$$\varphi = p/p_{н.с}100 = 100[p_{н.м} - Ap_6(t_c - t_m)]/ p_{н.с} \quad (11)$$

где $p_{н.с}$, $p_{н.м}$ — парциальное давление насыщенного пара при температурах t_c и t_m .

В связи с тем, что $p_{н.с}$ и $p_{н.м}$, однозначно определяются t_c и t_m , то при $A = \text{const}$, можно получить зависимость

$$\varphi = f(t_c - t_m, t_c) \quad (12)$$

По этой зависимости можно составить психрометрические таблицы. Таблицы могут быть различными для разных конструкций мокрого термометра. Психрометрическая постоянная A определяется условиями теплоотвода от термометра через фитиль в окружающую среду (размерами и формой резервуара или гильзы термометра, теплопроводностью гильзы и ткани фитиля, смоченностью ткани и другими факторами), поэтому практически для каждой новой конструкции A будет отличным от других. Для обеспечения постоянства A для каждой конструкции обеспечивают такой режим обдува мокрого термометра (как правило, $V \geq 3$ м/с), при котором $A = \text{const}$. Зависимость (12) может быть аппроксимирована семейством прямых $\varphi = \text{const}$ в координатах t_m, t_c . Полагая, что прямые $\varphi = \text{const}$ пересекаются в одной точке с координатами t_a, t_b (рисунок 15), можно считать,

$$\varphi = f(t_m - t_a)/(t_c - t_b) \quad (13)$$

Принципиальная измерительная схема психрометра с преобразователями сопротивления представлена на рисунке 16.

При соответствующем подборе плеч мостов можно считать, что $U_{ab} = k_1(t_m - t_a)$ и $U_{cd} = k_2(t_c - t_b)$. В момент компенсации $U_{ab} = U_{ef} = mU_{cd}$, где m — относительное положение движка реохорда, тогда

$$m = k_1 (t_m - t_a) / [k_2(t_c - t_b)] \quad (14)$$

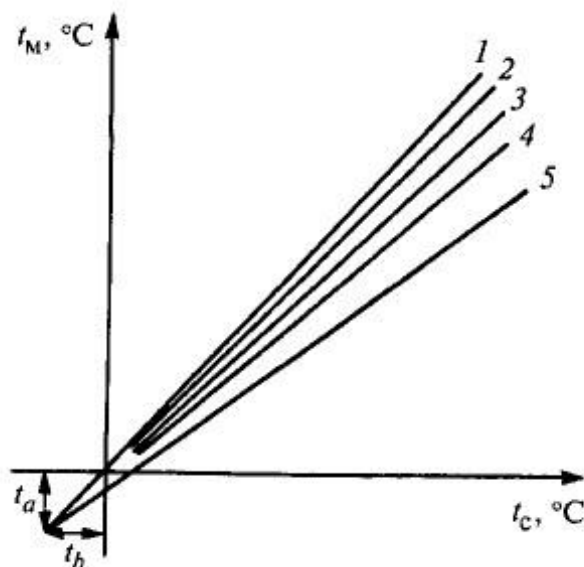


Рисунок 15. Зависимость относительной влажности от температур «мокрого» и «сухого» термометров:
1 - 5 - $\varphi = 100\%$; 80; 60; 40; 20

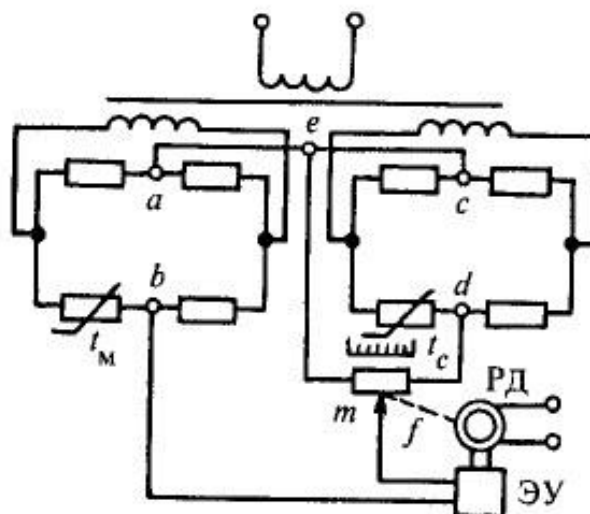


Рисунок 16. Принципиальная схема психрометра с термопреобразователями сопротивления

Шкала психрометра градуируется в процентах относительной влажности. Возможны различные модификации этой схемы, но, как правило, принцип действия остается неизменным.

Преимущества психрометрического метода — достаточно высокая точность и чувствительность при температурах выше 0°C . К недостаткам метода относится уменьшение чувствительности и точности при низких температурах, а также погрешность, связанная с непостоянством психрометрической постоянной A .

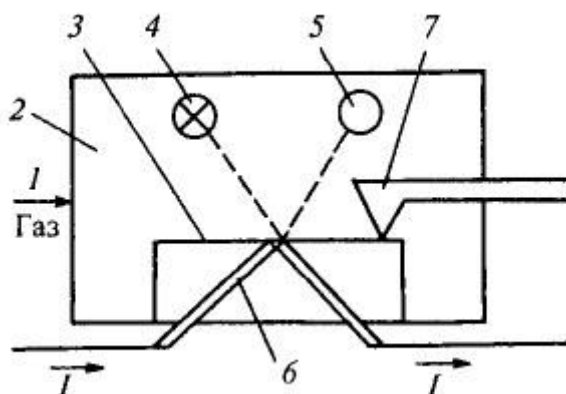
5.2.2 Метод точки росы

Основан на определении температуры, при которой газ становится насыщенным находящейся в нем влагой. Эта температура определяется по

началу конденсации водяного пара на зеркальной поверхности, температура которой может устанавливаться любой в интервале температур работы влагомера.

По температуре точки росы можно определить абсолютную влажность или влагосодержание, а если дополнительно измерить температуру газа, то можно определить и относительную влажность. Этот метод один из наиболее точных и позволяет производить измерение влажности при любых давлениях газа как при положительных, так и при отрицательных температурах. Основным чувствительным элементом влагомеров, основанных на измерении температуры точки росы, является зеркало, обдуваемое анализируемым газом. Зеркало необходимо охлаждать, чтобы на нем происходила конденсация влаги, находящейся в анализируемом газе. Одновременно фиксируется температура, при которой начинается выпадение влаги (росы).

Для технических измерений разработаны автоматические влагомеры точки росы. Одна из схем такого влагомера представлена на рисунке 17.



1 — канал; 2 — камера; 3 — зеркальная поверхность; 4 — источник измерения; 5 — оптрон; 6 — термобатарея; 7 — термопара

Рисунок 17. Принципиальная схема влагомера точки росы:

Газ, очищенный от примесей и пыли, по каналу 1 поступает в камеру 2, где соприкасается с зеркальной поверхностью оптического канала 3, по которому световой поток от источника 4 попадает на оптрон 5. Поверхность 3 охлаждается термобатареей 6, работающей на эффекте Пельтье. Принцип ее работы состоит в том, что при прохождении тока через соприкасающиеся поверхности разнородных проводников в зависимости от направления тока поглощается или выделяется тепло. Так, снижение температуры на 50 °С может быть получено при пропускании тока в 6 А при напряжении питания 15 В через термоэлектронную батарею размером 40 x 40 x 40 мм, содержащую 127 элементов. При достижении точки росы на поверхность 3 выпадает роса, оптрон запирается и ток через термобатарею 6 прекращается. Термопара 7 фиксирует температуру выпадения росы.

При практической реализации метода точки росы существуют определенные трудности. Во-первых, фиксация самого момента начала конденсации (выпадения росы) зависит от метода фиксации (оптический, кондуктометрический и т.д.). Во-вторых, температура точки росы может зависеть от состояния поверхности, на которой происходит конденсация.

Например, наличие жира или нефтепродуктов на поверхности конденсации существенно занижает температуру точки росы. В-третьих, при измерении влажности агрессивных газов температуры точки росы могут существенно отличаться от расчетных. Кроме того, агрессивные газы вызывают коррозию поверхности, на которой происходит конденсация.

5.2.3 Сорбционный метод

Основан на связи физических свойств гигроскопических веществ с количеством поглощенной ими влаги, зависящей от влажности анализируемого газа. В сорбционных влагомерах чувствительный элемент должен находиться в гигрометрическом равновесии с измеряемым газом. В практике технических измерений получили распространение следующие разновидности сорбционных преобразователей: электролитические, кулонометрические, пьезосорбционные и деформационные.

В *электролитических гигрометрах* измерительный преобразователь включает влажочувствительный элемент, содержащий электролит. Изменение влажности газа вызывает изменение количества влаги, содержащейся во влажочувствительном элементе, что приводит к изменению концентрации электролита во влажочувствительном элементе и соответствующему изменению его сопротивления или емкости. В качестве электролита чаще всего применяют хлористый литий. Измерительные схемы электролитических гигрометров представляют собой различные варианты мостовых измерительных схем. К недостаткам электролитических гигрометров следует отнести нестабильность их градуировочных характеристик, а также влияние температуры и концентрации растворенного вещества на их показания.

Электролитические преобразователи с подогревом по своему устройству близки к электролитическим преобразователям. Однако их принцип действия отличается. Изменение электропроводности преобразователя вследствие изменения влажности газа вызывает изменение температуры преобразователя. Если влажность газа увеличивается, то электропроводность преобразователя увеличивается, что приводит к возрастанию тока, увеличению температуры преобразователя и испарению влаги из преобразователя. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению электропроводности, тока и температуры преобразователя.

Таким образом, автоматически поддерживается режим, соответствующий равновесному состоянию между парциальным давлением паров воды в анализируемом газе и парциальным давлением пара над насыщенным раствором электролита. Температура, соответствующая этому равновесию, измеряется каким-либо термопреобразователем. Электролитические гигрометры с подогревом относительно просты и надежны. Их характеристики практически не зависят от запыленности или загрязнения, скорости измеряемого газа, его давления и напряжения питания.

В *кулонометрических преобразователях* влажность газа определяют по количеству электричества, затраченного на электролиз влаги, которая

поглощается частично гидротированным пентаоксидом фосфора. Измерительный преобразователь в этих приборах состоит из пластмассового корпуса, во внутреннем канале которого расположены два электрода в виде не соприкасающихся спиралей. Пространство между электродами заполнено частично гидратированным пентаоксидом фосфора, являющимся хорошим осушителем. Влага газа, соединяясь с гигроскопическим веществом, образует раствор фосфорной кислоты с большой удельной проводимостью. Подключенное к электродам постоянное напряжение вызывает электролиз поглощенной влаги. Количество поглощенной и разложенной воды при постоянном расходе газа одинаково и определяется концентрацией влаги в анализируемом газе.

Преимуществом кулонометрических гигрометров является независимость их показаний от напряжения питания и состава газа. Загрязнения сорбента практически не влияют на показания прибора, метод не требует градуировки на эталонных смесях и хорош для измерения микроконцентраций влаги в газах.

К недостаткам метода относится необходимость исключения паров и газов, имеющих щелочную реакцию (аммиак, амины). Их присутствие выводит из строя чувствительный элемент. На показания существенно влияют пары спиртов, которые гидролизуются на пентаоксиде фосфора с образованием воды.

В *пьезосорбционных гигрометрах* используется зависимость частоты собственных колебаний кварцевого резонатора от массы влаги, поглощенной сорбентом, нанесенным на поверхность кварцевой пластины.

Метрологические характеристики пьезосорбционных гигрометров определяются материалом сорбента и технологией его нанесения на поверхность кварцевой пластины. Применение в качестве сорбентов силикагеля, цеолитов, сульфированного полистирола позволяет использовать пьезосорбционный метод для измерения микроконцентраций влаги в газах. Конструкция чувствительного элемента прибора достаточно проста.

Пьезосорбционные гигрометры требуют градуировки по газовым смесям с известной влажностью. Возможны дополнительные погрешности за счет сорбирования помимо влаги других примесей анализируемого газа. Пьезосорбционные гигрометры применяются в химической промышленности и при испытаниях материалов и изделий

Деформационные гигрометры основаны на свойстве некоторых материалов - волос, органических пленок - изменять свои размеры при изменении влажности. Деформация чувствительного элемента связана с влажностью логарифмической зависимостью. Поэтому шкалы таких приборов нелинейные.

5.2.4 Оптический метод

Основан на измерении ослабления инфракрасного (ИК) излучения за счет его поглощения парами воды.

Принцип действия основан на интенсивном поглощении водой ИК излучения с длиной волны 1,95 мкм. Т.к. ИК излучение сильно поглощается

даже тонкими слоями материала, то в основном используется отражение ИК волны. Гигрометр состоит из двух источников ИК излучения с $\lambda_1 = 1,95$ и $\lambda_2 = 1,75$. ИК лучи с λ_2 слабо поглощаются, поэтому соотношение амплитуд отраженных волн пропорционально влажности.

5.3 Измерение влажности сыпучих материалов

Содержание влаги в твердых и сыпучих материалах оценивается влажностью или влагосодержанием. Влажность характеризуется количеством воды в веществе, выраженным в процентах от первоначальной массы влажного вещества. Влагосодержание – количеством воды, отнесённое к единице массы сухой части материала. Эту величину практически невозможно точно измерить, т.к. невозможно удалить всю воду.

Сложность измерения влажности твердых сыпучих и волокнистых материалов заключается и в том, что при взаимодействии датчика с материалом может изменяться его структура, насыпная плотность и другие факторы, существенно увеличивающие погрешность прибора.

5.3.1 Методы определения влажности твердых и сыпучих материалов

Подразделяются на прямые и косвенные. Многочисленность методов возникает из-за разнообразия как форм связи воды и вещества, так и строения самого вещества.

Связи, в зависимости от величины энергии, необходимой для ее разрушения, подразделяются на химические, физико-химические и физико-механические.

Химические – наиболее сильные ионная и молекулярная связи, при которой молекулы воды не существуют самостоятельно. Эту влагу нельзя удалить высушиванием. А ее удаление связано с разрушением молекулы самого вещества.

Физико-химические – адсорбционная и осмотическая связи.

При **адсорбции** под действием сил межмолекулярного взаимодействия на поверхности твердого вещества образуется мономолекулярный слой воды, который находится под большим давлением. Вода в этом слое обладает рядом свойств:

- Неспособность к растворению электролитов, что приводит к резкому увеличению удельного сопротивления,
- Повышенная плотность – $1,5 \text{ г/см}^3$,
- Пониженная температура замерзания – минус $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Последующие слои связаны менее прочно и их свойства приближаются по мере удаления к свойствам свободной воды.

Осмотическая связь имеет место у растительных клеток.

Физико-механическая – наиболее слабая. Вода удерживается под действием капиллярных сил.

5.3.1.1 Прямые методы

Основаны на непосредственном измерении количества влаги, содержащейся в материале. Они характеризуются высокой точностью, но из-за продолжительности используются в основном при лабораторном анализе. К ним относятся:

- **Метод высушивания** при повышенной температуре или в вакууме. Недостатки – невозможность удаления связанной воды, возможность испарения части воды при подготовке образца, окисление материала.

- **Экстракционный** - основан на извлечении влаги из материала водопоглощающей жидкостью (спирт, диоксан) и определении количества воды в экстракте по изменению его физических свойств (плотности, коэффициента преломления, температуры кипения и др.). Преимущество – малое время анализа. Недостаток – зависимость результата от чистоты и количества экстрагента.

- **Химический** - основан на применении веществ, вступающих в химическую реакцию с водой, содержащейся в пробе. Количество образовавшихся продуктов реакции зависит от влажности. Например, в герметичную емкость с влажным песком добавляют карбид кальция, который при взаимодействии с водой выделяет ацетилен. Вследствие этого давление в системе повышается пропорционально влажности. Недостаток – аналогичен экстракционному методу.

Прямые методы отличаются высокой точностью измерения и большой длительностью (до 10...15 ч)

5.3.1.2 Косвенные методы

Основаны на измерении параметров, зависящих от влажности. Они характеризуются высокой скоростью анализа, но их точность ниже, чем прямых методов, поэтому используются в технологических измерениях.

Наибольшее распространение получили электрические методы, такие как кондуктометрический, емкостной и др. Большинство промышленных материалов являются капиллярно-пористыми. В сухом виде они представляют собой диэлектрики с удельным сопротивлением 10^8 Ом*м и выше. При увлажнении капиллярно-пористые тела могут стать проводниками с удельным сопротивлением 10^4 Ом*м. Зависимость электрического сопротивления от влажности (рисунок 18) для капиллярно-пористых тел имеет вид:

$$R = C/W^n \quad (15)$$

где C — постоянная; W — влажность материала; C и n определяются для каждого материала экспериментально.

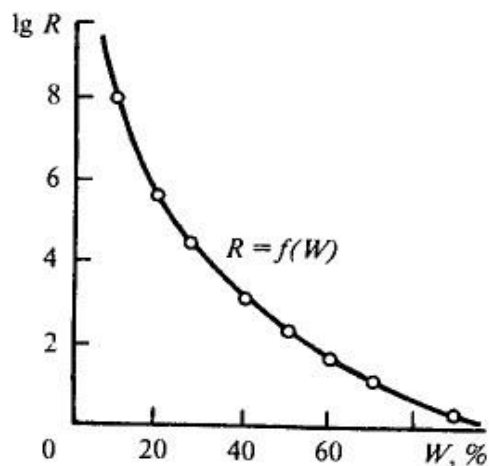


Рисунок 18. Зависимость электрического сопротивления от влажности капиллярно-пористых тел

Степенная зависимость сопротивления от влажности обеспечивает высокую чувствительность **кондуктометрического метода**. Однако его применение ограничено большим числом влияющих величин, таких как температура, структура материала, плотность насыпки, химический состав, наличие электролитов, которые практически позволяют использовать этот метод только в лабораторных условиях.

Емкостный метод основан на том, что изменение влажности капиллярно-пористых тел приводит к существенному изменению их диэлектрической проницаемости. У сухих тел диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 1 \dots 6$, а у воды $\epsilon = 81$. Изменение диэлектрической проницаемости вследствие изменения влажности материала определяют по изменению емкости конденсатора, между обкладками которого помещается анализируемый материал. Преобразователь емкостного влагомера выполняют в виде двух плоских пластин или двух концентрических цилиндров, пространство между которыми заполняется анализируемым материалом с помощью засыпки при падении материала с определенной высоты. В этом случае обеспечивается хорошая воспроизводимость результатов измерения. Емкость конденсатора определенных геометрических размеров может быть выражена формулой

$$C = k\epsilon \quad (16)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость материала, определяемая его влажностью; k — постоянная, определяемая геометрическими размерами и формой конденсатора.

Включение емкостного преобразователя в высокочастотный колебательный контур позволяет использовать резонансные цепи в приборах для измерения емкости преобразователя, а по ней и влажности материала. Емкостные преобразователи мало чувствительны к составу материала, его структуре и контактному сопротивлению между электродами и материалом. Так как для большинства материалов диэлектрическая проницаемость зависит

от температуры, в промышленных приборах предусматривается автоматическое введение поправки на изменение температуры. Погрешность емкостных влагомеров может составлять 0,2...0,5%. Однако методика отбора пробы (заполнение материалом пространства между обкладками конденсатора) может влиять на результаты измерения. Например, даже изменение размеров частиц (кусочков) анализируемого материала существенно влияет на показания влагомера. В связи с этим применение влагомеров твердых и сыпучих тел в технических измерениях ограничено.

5.3.2 Типы гигрометров

Кондуктометрические гигрометры. Принцип действия основан на зависимости электропроводности материала от влажности. Большинство неметаллических материалов в сухом виде являются хорошими диэлектриками с удельным сопротивлением более 10^{10} Ом·см. При увлажнении их сопротивление уменьшается на много (10-15) порядков, что объясняется не только проводимостью воды, но и диссоциирующим воздействием на содержащиеся в материале электролиты.

При малой влажности сопротивление резко возрастает и становится сравнимым с сопротивлением изоляции проводов, а при большой – чувствительность метода резко падает. При измерении влажности сыпучих материалов необходимо учитывать, что сопротивление сильно зависит от степени уплотнения.

Диэлькометрические гигрометры. Принцип действия основан на зависимости от влажности диэлектрической проницаемости ϵ вещества или тангенса угла диэлектрических потерь. ЧЭ представляет собой плоский или цилиндрический конденсатор, между обкладками которого помещают исследуемый материал. На результат измерений существенное влияние оказывает температура. При измерении влажности сыпучих необходимо также учитывать соотношение объемов твердого и влажного вещества, а также воздуха (гранулометрический состав), т.к. их ϵ могут значительно различаться.

Сверхвысокочастотные (СВЧ) гигрометры. Принцип действия основан на зависимости степени затухания и сдвига фазы волны, проходящей через материал (или отраженной от материала), от влажности.

Недостатком является зависимость показаний от плотности материала и толщины слоя. Уменьшить эту зависимость можно измеряя одновременно затухание и сдвиг фазы. Существенное влияние на результат оказывает и температура, поэтому в схему прибора вводится канал температурной коррекции.

Инфракрасные гигрометры. Принцип действия основан на интенсивном поглощении водой ИК излучения с длиной волны 1,95 мкм. Т.к. ИК излучение сильно поглощается даже тонкими слоями материала, то в основном используется отражение ИК волны. Гигрометр состоит из двух источников ИК излучения с $\lambda_1 = 1,95$ и $\lambda_2 = 1,75$. ИК лучи с λ_2 слабо поглощаются, поэтому соотношение амплитуд отраженных волн пропорционально влажности.

Преимущество – отсутствие контакта с измеряемым материалом, возможность контроля влажности непосредственно в потоке.

5.4 Поверка приборов измерения влажности

5.4.1 Поверка влагомеров твердых, сыпучих веществ и материалов

Схема передачи размера единицы регламентирована ГОСТ 8.480-82 «Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений влажности зерна и зернопродуктов».

Существуют стандарты и нормативно-технические документы, определяющие методы и средства поверки конкретных типов влагомеров. Эти документы содержат общие положения, которые необходимо соблюдать при поверке приборов.

Методики поверки содержат перечень операций и средств поверки, условий подготовки к ней, процедуру проведения поверки и оформление результатов поверки.

5.4.2 Поверка гигрометров

Гигрометрами обозначают влагомеры для измерения влажности (относительной) газов и воздуха.

Схема передачи размера единицы регламентирована ГОСТ 8.8,547-86 «Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений относительной влажности газов».

Существуют нормативно-технические документы, определяющие методы и средства поверки. Эти документы содержат общие положения, которые необходимо соблюдать при поверке.

Конкретный перечень обязательного минимума операций устанавливается в зависимости от назначения гигрометра и вида поверки.

При поверке гигрометров должны соблюдаться нормальные условия, как для поверяемого прибора, так и для эталонов. Поскольку эталоны имеют более высокую точность, область нормальных значений для них более узкая, поэтому условия поверки, как правило, определяются нормальными условиями именно эталонных, а не поверяемых СИ. Нормальные значения влияющих величин указываются на приборе или в технической документации. Когда такие указания отсутствуют, следует руководствоваться значениями, приведенными в ГНПА.

6 Средства измерений плотности жидкостей и газов

6.1 Плотность и методы ее определения.

Плотность - физическая величина, определяемая для *однородного* вещества его массой в единице объема (величина, обратная удельному объему вещества); *плотность неоднородного* вещества - соотношение массы и

объема, когда последний стягивается к точке, в которой измеряется плотность. Отношение плотностей двух веществ при определенных стандартных физических условиях называется относительной плотностью. Для жидких и твердых веществ ее измеряют при температуре t , как правило, по отношению к плотности дистиллированной воды при 4°C (d_4^t), для газов - по отношению к плотности сухого воздуха или водорода при нормальных условиях ($T = 273,15 \text{ K}$, $p = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$).

Для сыпучих и пористых твердых веществ различают плотности *истинную* (масса единицы объема плотного материала, не содержащего пор), *кажущуюся* (масса единицы объема пористого материала из зерен или гранул) и *насыпную* (масса единицы объема слоя материала). Одной из важных характеристик кристаллических веществ служит *рентгеновская* плотность (определяют рентгенографически). Она представляет собой отношение массы атомов, находящихся в элементарной ячейке кристалла какого-либо вещества, к ее объему; выражается в обычных единицах плотности.

Плотность веществ обычно уменьшается с ростом температуры (из-за теплового расширения тел) и увеличивается с повышением давления. При переходе из одного агрегатного состояния в другое плотность изменяется скачкообразно. Единицей плотности в Международной системе единиц служит $\text{кг}/\text{м}^3$. На практике применяют также следующие единицы: $\text{г}/\text{см}^3$, $\text{г}/\text{л}$, $\text{т}/\text{м}^3$ и т.д.

Совокупность методов измерения относительной плотности жидкостей и твердых тел называют денсиметрией (от лат. *densus*-плотный, густой и греч. *metreo*-измеряю). Некоторые методы денсиметрии применимы также к газам. Иные методы определения их плотности основаны на связи ее с параметрами состояния веществ (напр., плотность идеальных газов может быть вычислена по уравнению Клапейрона-Менделеева) и с зависимостью от плотности протекающих в них процессов.

При расчетах используют так называемую среднюю плотность тела, определяемую отношением его массы m к объему V , т.е.

$$\rho = m/V \quad (17)$$

а также другими соотношениями.

6.2 Классификация плотномеров

Основные метрологические и эксплуатационные характеристики, определяющие выбор плотномеров: точность, воспроизводимость, пределы, диапазоны и погрешности измерений, рабочие температуры и давления, характер и степень воздействия анализируемых веществ на конструкционные материалы и т. п. Стандартная температура, при которой измеряют плотность веществ, равна 20°C . Для приведения к плотности при этой температуре плотности, определенной при любой температуре t , используют формулу:

$$\rho_{20}(d_4^{20}) \approx \rho_t(d_4^t) [1 - \beta(20 - t)], \quad (18)$$

где β -средний коэффициент объемного теплового расширения.

Относительная плотность разных веществ при 20 °С и соответствующие температурные поправки находят в справочной литературе по таблицам или номограммам.

Наиболее распространены ручные и автоматические. плотномеры для жидкостей. По принципу действия они делятся на следующие основные группы:

- **поплавковые**. Действие поплавковых, или ареометрических, плотномеров основано на законе Архимеда; погрешность приборов этой группы 0,2-2% от диапазона значений плотности, охватываемого шкалой прибора. Различают ареометры постоянной массы (наиболее распространены) и постоянного объема.

К ареометрам постоянной массы относятся денсиметры, шкалы которых градуируются в единицах плотности, и приборы для определения концентраций растворов (шкалы градуируются в % по объему или по массе), имеющие специальные названия: лактомеры - измеряют жирность молока, спиртомеры - содержание спирта в воде, сахаромеры - содержание сахара в сиропах и т.д.

При определении плотности ареометрами постоянного объема путем изменения массы поплавка достигают его погружения до соответствующей метки. Плотность находят по массе гирь (размещают на тарелке) и ареометра и по объему вытесненной им жидкости. Такие приборы могут быть использованы также для измерения плотности твердых тел:

- **массовые** - основаны на непрерывном взвешивании определенных объемов жидкости (пикнометрические, приборы для гидростатического взвешивания, автоматические приборы) и имеют погрешность 0,5-1%. При измерении пикнометром плотность находят по отношению массы жидкости к ее объему. Объем измеряют по шкале или меткам на сосуде, массу - взвешиванием на аналитических весах. Плотность твердых тел (порошков) измеряют, погружая их в сосуды, называемые волюмометрами, заполненные жидкостью, в которой исследуемое вещество не растворяется. Пикнометры специальной формы (шаровидные и др.) применяют также для определения плотности газов;

- **гидростатические** - измеряют давление столба жидкости постоянной высоты и имеют погрешность 2-4%. Данный метод определения плотности жидкостей и твердых тел также основан на законе Архимеда. Плотность жидкости измеряют, взвешивая в ней какое-либо тело (обычно стеклянный поплавок), масса и объем которого известны. Плотность твердого тела определяют его двукратным взвешиванием - сначала в воздухе, а затем в жидкости с известной плотностью (как правило, в дистиллированной воде); при первом взвешивании находят массу тела, по разности результатов обоих взвешиваний - его объем. В зависимости от требуемой точности гидростатическое взвешивание проводят на технических, аналитических или образцовых весах. При массовых измерениях широко используют менее точные, но более быстродействующие специальные гидростатические весы, например, весы Мора, Вестфала либо их комбинацию;

- **радиоизотопные** - действие основано на определении ослабления пучка гамма-излучения в результате его поглощения или рассеяния слоем жидкости. Погрешность около 2%. При прохождении через анализируемую среду ионизирующих излучений интенсивность их изменяется. Ослабление излучений связано функционально с плотностью среды. Наиболее распространены плотномеры, использующие гамма-излучение. В таком приборе излучение от источника (^{60}Co , ^{137}Cs) проходит через слой жидкости в сосуде и попадает в приемник излучения. Сигнал приемника, являющийся функцией измеряемой плотности, усиливается в электронном усилителе и подается в электронный преобразователь, куда поступает также сигнал, формируемый излучением дополнительного радиоизотопного источника, проходящим через поглощающий металлический клин и дополнительный приемник. В преобразователе вырабатывается сигнал, который функционально связан с разностью поступающих в него сигналов и управляет реверсивным электродвигателем, перемещающим клин до уравнивания входных сигналов (от основного и дополнительного источников излучения). Равновесное перемещение клина связано индукционной передачей с вторичным прибором. Величина перемещения клина пропорциональна изменению плотности жидкости. Радиоизотопные плотномеры позволяют бесконтактно контролировать и регулировать плотность агрессивных, сильновязких, горячих и находящихся под большим давлением жидкостей, сгущенного молока, сахарных сиропов и др. Эти приборы используют также для определения плотности твердых тел и иногда газов;

- **вибрационные** - основаны на зависимости резонансной частоты колебаний, возбуждаемых в жидкости, от ее плотности. Погрешность $(1-2) \cdot 10^{-4}$ г/см³. Чувствительный элемент представляет собой отполированную изнутри металлическую трубку, которую помещают непосредственно в потоке анализируемого вещества. Трубка осциллирует в потоке с помощью электронного устройства. Частота собственных колебаний чувствительного элемента определяется плотностью вещества;

- **ультразвуковые** - используют зависимость скорости звука в среде от ее плотности. Погрешность 2-5%. Определяется скорость распространения ультразвуковых волн в жидкости и определяется по ней плотность, предварительно устанавливая зависимости скорости распространения ультразвука от температуры и скорости распространения ультразвука от плотности для класса жидкостей со схожими физико-химическими свойствами. С учетом определенной при фиксированной температуре скорости распространения ультразвука выбирают две близлежащие зависимости скорости распространения ультразвука от плотности, формируют зависимость скорости распространения ультразвука от плотности. Для исследуемой жидкости зависимость формируют путем сравнения полученного в результате измерения значения скорости и расчетных значений, определения двух наименьших абсолютных отклонений и построения теоретической зависимости скорости от плотности уже для исследуемой жидкости по величинам этих отклонений;

Существуют плотномеры, действие которых основано и на других принципах.

6.3 Поверка средств измерений плотности жидкостей и газов

Схема передачи размера единицы плотности регламентирована ГОСТ 8.024-2003 «Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений плотности».

Методики поверки содержат перечень операций и средств поверки, условий подготовки к ней, процедуру проведения поверки и оформление результатов поверки.

Определение основной погрешности проводят методом непосредственного сличений показаний эталонного и поверяемого прибора.

7. Средства измерения вязкости

Вискозиметрия - раздел физики, посвященный изучению методов измерения вязкости. Существующее разнообразие методов и конструкций приборов для измерения вязкости — *вискозиметров* — обусловлено как широким диапазоном значений вязкости (от 10^{-5} н·сек/м² у газов до 10^{12} н·сек/м² у ряда полимеров), так и необходимостью измерять вязкость в условиях низких или высоких температур и давлений (например, сжиженных газов, расплавленных металлов, водяного пара при высоких давлениях и т.д.).

7.1 Методы измерения вязкости

Наиболее распространены три метода измерения вязкости газов и жидкостей: капиллярный, падающего шара и соосных цилиндров (ротационный). В основе их лежат соответственно: закон Пуазейля, закон Стокса и закон течения жидкости между соосными цилиндрами. Вязкость определяют также по затуханию периодических колебаний пластины, помещенной в исследуемую среду.

Особую группу образуют методы измерения вязкости в малых объёмах среды (микровязкость). Они основаны на наблюдении броуновского движения, подвижности ионов, диффузии частиц.

7.1.1 Ротационный метод вискозиметрии

Ротационный метод вискозиметрии заключается в том, что исследуемая жидкость помещается в малый зазор между двумя телами, необходимый для сдвига исследуемой среды. Одно из тел на протяжении всего опыта остаётся неподвижным, другое, называемое ротором ротационного вискозиметра, совершает вращение с постоянной скоростью. Очевидно, что вращательное движение ротора вискозиметра передается к другой поверхности (посредством движения вязкой среды; отсутствие проскальзывания среды у поверхностей

тела предполагается, таким образом рассматриваются). Отсюда следует тезис: момент вращения ротора ротационного вискозиметра является мерой вязкости.

При инверсной модели ротационного вискозиметра вращаться будет внешнее тело, внутреннее тело останется неподвижным, ему и будет сообщаться момент вращения M_1 , равный.

$$M_1 = 4\pi L\omega\eta(R_1^2 R_2^2)/(R_2^2 - R_1^2). \quad (19)$$

где R_1, L - радиус и длина ротора ротационного вискозиметра;
 ω - постоянная угловая скорость вращения внешнего тела;
 R_2 - радиус вращающегося резервуара ротационного вискозиметра;
 η - вязкость исследуемой среды.

При этом крутящий момент M_1 ротора ротационного вискозиметра уравнивается моментом сил упругости нити M_2 :

$$M_2 = (\pi d^2 G \varphi)/(32l) \quad (20)$$

где d, l - диаметр и длина упругой нити,
 φ - угол, на который закручивается неподвижно закреплённая нить,
 G - момент упругости материала нити.

Заметим вновь, что $M_1 = M_2$, откуда после нескольких преобразований относительно φ имеем:

$$\eta = \frac{(R_2^2 - R_1^2)\pi d^2 G \varphi}{4\pi L R_1^2 R_2^2 32l\omega} \quad (21)$$

или

$$\eta = k\varphi/\omega \quad (22)$$

где k – постоянная ротационного вискозиметра.

Если рассматривать ту же задачу для ротационного вискозиметра с вращающимся внутренним (ротором вискозиметра) и неподвижным внешним телами, имеем:

$$\eta = \frac{(R_2^2 - R_1^2)G\tau}{8\pi^2 L R_1^2 R_2^2 L} \quad (23)$$

или

$$\eta = (kG\tau)/L \quad (24)$$

В этом случае G – момент, необходимый для поддержания постоянной частоты вращения, (один оборот ротора вискозиметра за τ с).

Полученные отношения справедливы для цилиндра бесконечной длины, в реальных условиях учитывается поправка на размеры тел ротационного вискозиметра. Для этого производится вычисление так называемой эффективной высоты H ротационного вискозиметра:

1. проводится измерение момента для жидкостей с различным значением вязкости (η_1 и η_2) при двух различных высотах внутреннего цилиндра (L_1 и L_2);
2. экстраполяцией прямых $M_1 = f(L)$ и $M_2 = f(L)$ к нулевому значению M_1 и M_2 получают величину ΔL ;
3. $H=L+\Delta L$

Эффективную высоту ротационного вискозиметра H подставляют в уравнения.

7.1.2 Ультразвуковой метод вискозиметрии

Сущность метода ультразвуковой вискозиметрии заключается в том, что в исследуемую среду погружают пластинку из магнито-стрикционного материала, называемую зондом вискозиметра на которую намотана катушка, в которой возникают короткие импульсы тока длительностью порядка 20 ± 10 мксек, приводящие к возникновению колебаний. В соответствии с законом сохранения, при колебаниях пластинки в катушке наводится ЭДС, которая убывает со скоростью, зависящей от вязкости среды. Затем, при падении ЭДС до определённого порогового значения, в катушку поступает новый импульс. Вискозиметр определяет вязкость среды по частоте следования импульсов.

Вискозиметры, действие которых основано на ультразвуковом методе вискозиметрии, нельзя отнести к классу вискозиметров с широким диапазоном измерений. К классу высокотемпературных вискозиметров их также нельзя отнести в силу величины относительной погрешности, возникающей при высокотемпературной вискозиметрии и свойств материалов прибора.

7.1.3 Капиллярный метод вискозиметрии

Метод капиллярной вискозиметрии опирается на закон Пуазейля о вязкой жидкости, описывающий закономерности движения жидкости в капилляре.

Уравнение гидродинамики для стационарного течения жидкости, с вязкостью η через капилляр вискозиметра имеет вид:

$$Q = \pi R^4 p / \eta L \Rightarrow \eta = \pi R^4 p / 8QL, \quad (25)$$

где Q – количество жидкости, протекающей через капилляр капиллярного вискозиметра в единицу времени, $\text{м}^3/\text{с}$,

R – радиус капилляра вискозиметра, м

L – длина капилляра капиллярного вискозиметра, м

η – вязкость жидкости, Па·с,

p – разность давлений на концах капилляра вискозиметра, Па.

Формула Пуазейля справедлива только для ламинарного потока жидкости, то есть при отсутствии скольжения на границе жидкость – стенка капилляра вискозиметра. Приведенное уравнение используют для определения динамической вязкости.

В капиллярном вискозиметре жидкость из одного сосуда под влиянием разности давлений p истекает через капилляр сечения $2R$ и длины L в другой сосуд. Сосуды имеют во много раз большее поперечное сечение, чем капилляр вискозиметра, и соответственно этому скорость движения жидкости в обоих сосудах в N раз меньше, чем в капилляре вискозиметра. Таким образом не все давление пойдет на преодоление вязкого сопротивления жидкости, что часть его будет расходоваться на сообщение жидкости неопределённой кинетической энергии. Следовательно, в уравнение Пуазейля необходимо ввести некоторую поправку на кинетическую энергию, называемую поправкой Хагенбаха:

$$\eta = (\pi R^4 p / 8QL) - (hQd / 8\pi), \quad (26)$$

где h – коэффициент, стремящийся к единице,
 d – плотность исследуемой жидкости.

Вторая поправка будет характеризовать возможное возникновение винтового движения и завихрения в месте сопряжения капилляра с резервуаром капиллярного вискозиметра (откуда вытекает жидкость). Суть поправки состоит в том, что вместо истинной длины капилляра вискозиметра L вводится кажущаяся длина L' :

$$L' = L + nR, \quad (27)$$

где n – определяется экспериментально на основе изменений при разных значениях L и примерно равен единице.

Следует учитывать, что при измерении вязкости органических жидкостей с большой кинематической вязкостью поправка Хагенбаха незначительна и составляет доли процента. Если же говорить о высокотемпературных вискозиметрах, то вследствие малой кинематической вязкости жидких металлов поправка может достигать 15%.

Метод капиллярной вискозиметрии вполне можно отнести к высокоточному методу вискозиметрии в силу того, что относительная погрешность измерений составляет доли процента, в зависимости от подбора материалов вискозиметра и точности отсчёта времени, а также иных параметров, участвующих в методе капиллярного истечения.

7.1.4 Метод падающего шарика

Метод падающего шарика основан на законе Стокса, согласно которому скорость свободного падения твердого шарика в вязкой неограниченной среде можно описать следующим уравнением:

$$V = 2(d - \rho)r^2g / 9\eta \quad (28)$$

где V – скорость поступательного равномерного движения шарика вискозиметра;

- r – радиус шарика;
- g – ускорение свободного падения;
- d – плотность материала шарика;
- ρ – плотность жидкости.

Уравнение справедливо только в том случае, если скорость падения шарика вискозиметра довольно мала и при этом соблюдается некое эмпирическое соотношение:

$$r \leq 0.6\eta/dV \quad (29)$$

Как и в капиллярном методе вискозиметрии, необходимо учитывать возникающие поправки на конечные размеры цилиндрического сосуда вискозиметра с падающим шариком (высотой L и радиусом R , при условии, если выполняется $r/R < 0.1$). Такие действия приводят к уравнению для определения динамической вязкости жидкости методом падающего шарика вискозиметрии:

$$\eta = \frac{2r^2(d-\rho)g}{9V(1+2.4r/R)(1+3.3r/L)} \quad (30)$$

На основе метода создано множество моделей высокотемпературных вискозиметров, в которых измеряется вязкость расплавленных стекол и солей.

7.1.5 Вибрационный метод вискозиметрии

Вибрационный метод вискозиметрии базируется на определении изменений параметров вынужденных колебаний тела правильной геометрической формы, называемого зондом вибрационного вискозиметра, при погружении его в исследуемую среду. Вязкость исследуемой среды определяется по значениям этих параметров, при этом обычно используется градуировочная кривая вискозиметра (для случая примитивного вибрационного вискозиметра; в целом, не теряя общности, этот принцип переносится и на более сложные приборы).

Введя несколько обозначений: ω – частота колебаний, τ – время колебания тонкого упруго закрепленного зонда вибрационного вискозиметра, S – площадь пластины зонда вискозиметра; колебания происходят под действием гармонической силы $F_0 \sin(\omega\tau)$. Вязкость и плотность исследуемой среды соответственно обозначим η и d .

Частотно-фазовый вариант вибрационного метода вискозиметрии используется для сильно-вязких жидкостей. В этом случае измеряется частота колебаний зонда вискозиметра, сначала не погруженного (ω_0) и затем погруженного (ω) в жидкость при сдвиге фаз $\varphi = \pi/2$.

Для измерения вязкости менее вязких сред, например, металлических расплавов наиболее подходящим является **амплитудно-резонансный вариант** вибрационного метода вискозиметрии. В этом случае добиваются того, чтобы амплитуда A колебаний была максимальной (путём подбора частот колебаний). Поэтому измеряемым параметром, по которому определяется вязкость

становится амплитуда колебаний зонда вискозиметра. В общем случае для малых значений вязкости имеем:

$$\sqrt{\eta d} = F_0 / (w^{3/2} S \sqrt{10A}) = C_1 A \quad (31)$$

Учтем поправки C_2 (сторонние силы: трения, поверхностного натяжения, лобового сопротивления и т.п.). Конечная формула метода вибрационной вискозиметрии выглядит:

$$\sqrt{\eta d} = C_1 / A - C_2 \quad (32)$$

Градуировка вискозиметра производится по известным жидкостям (именно определяются постоянные C_1, C_2).

7.2 Поверка средств измерения вязкости

Схема передачи размера единицы вязкости жидкостей регламентирована ГОСТ 8.025-96 «Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений вязкости жидкостей».

Поверка вискозиметров условной вязкости проводится в соответствии с требованиями МИ 1740-87, ГОСТ 8.290-78.

Поверка капиллярных стеклянных вискозиметров проводится в соответствии с требованиями МИ 1748-87.

Поверка вискозиметров с падающим шариком производится в соответствии с требованиями РД 50-366-82, МИ 1975-89.

Поверка ротационных (вибрационных) вискозиметров производится в соответствии с требованиями МИ 487-84.

Методики поверки содержат перечень операций и средств поверки, условий подготовки к ней, процедуру проведения поверки и оформление результатов поверки.

Список использованной литературы

1. Артемьев, Б.Г. Справочное пособие для работников метрологических служб: В 2-х кн./ Б.Г. Артемьев, С.М. Голубев — М.: Изд-во стандартов, 1990. — Кн. 1. — 582 с.
2. Брянский, Л.Н. Краткий справочник метролога. / Л.Н. Брянский, А.С. Дойников — М.: Изд-во стандартов, 1991. — 79 с.
3. Брянский, Л.Н. Шкалы, единицы и эталоны / Л.Н. Брянский, А.С. Дойников, Б.Н. Крупин - Измерительная техника, — 1992. - №6.
4. Бурдун, Г.Д. Основы метрологии./ Г.Д. Бурдун, Б.Н. Марков — М.: Изд-во стандартов, 1985. —286 с.
5. Грановский, В.А., Методы обработки экспериментальных данных при измерениях./В.А. Грановский, Т.Н. Сирая — М.: Энергоатомиздат, 1990. — 288с.
6. Деньгуб В.М., Смирнов В.Г. Единицы величин. Словарь-справочник. — М.: Изд-во стандартов, 1990. — 240 с.
7. Долинский Е.Ф. Обработка результатов измерений./ Е.Ф.Долинский — М.: Изд-во стандартов,1973. - 192 с.
8. Исаев Л.К., Малинский В.Д. Метрология и стандартизация в сертификации. / Л.К.Исаев, В.Д.Малинский - М.: Изд-во стандартов, 1996. - 179с.
9. Крылова Г.Д. Основы стандартизации, сертификации, метрологии./ Г.Д.Крылова — М.: Аудит ЮНИТИ, 1998. - 479 с.
10. Куликовский К.Л., Купер В.Я. Методы и средства измерений./ К.Л.Куликовский, В.Я.Купер — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 448 с.
11. Маликов М.Ф. Основы метрологии./ М.Ф.Маликов — М.: Изд-во Коммерприбор, 1949.— 447 с.
12. Назаров Н.Г. Измерения: планирование и обработка результатов./ Н.Г.Назаров — М.: Изд-во стандартов, 2000. — 304 с.
13. Рабинович С.Г. Погрешности измерений./ С.Г.Рабинович — Л.: Энергия, 1978. — 262 с.
14. Рейх, Н.Н., Метрологическое обеспечение производства / Н.Н. Рейх, А.А. Тупиченков., В.Г. Цейтлин; под. ред. Л.К. Исаева. — М.: Изд-во стандартов, 1987. — 248 с.
15. Селиванов М.Н., Фридман А.Э., Кудряшова Ж.Ф. Качество измерений. Метрологическая справочная книга./ М.Н.Селиванов, А.Э.Фридман, Ж.Д. Кудряшова — Л.: Лепиздат, 1987.—295с.
16. Харт Х. Введение в измерительную технику. / Х.Харт — Пер. с нем. — М.: Издательство «Мир», 1999.-391 с.
17. Исаев Л.К., Мардин В.В. Русско-англо-французско-немецко-испанский словарь основных и общих терминов в метрологии./ Л.К.Исаев, В.В.Мардин — М.: ИПК Изд-во стандартов, 1998.
18. Фридман А.Э. Основы метрологии. Современный курс./А.Э. Фридман - С.-Пб.:НПО «Профессионал», 2008.-284 с.
19. Балалаев В.А., Слаев В.А., Синяков А.И. Теория систем воспроизведения единиц и передачи их размеров/ В.А.Балалаев, В.А.Слаев,

- А.И.Синяков: Науч. издание – Учеб. Пособие/ Под ред. В.А. Слаева.- С Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. _160с.: ил.
20. Кузнецов В.А., Ялунина Г.В. Общая метрология./ В.А.Кузнецов, Г.В.Ялунина - М.:ИПК Издательство стандартов, 2001. - 272 с.
21. Астафьева Л.Е., Ефремова Н.Ю., Ленко Е.М «Единицы измерений. Методическое пособие»/ Л.Е.Астафьева, Н.Ю.Ефремова, Е.М.Ленко - под общ.ред. Н.А. Жагоры – Минск : БелГИМ, 2008.– 64 с. ISBN 978-985-6726-31-9.
22. Жагора Н.А. Методы оценки и прогнозирования стабильности функционирования системы обеспечения единства измерений в РБ. Доклад диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук./ Н.А.Жагора. – Мн.: 2005. – 133с.
23. Национальные и исходные эталоны Беларуси. Каталог./ Корешков В.Н [и др.] - Мн.: БелГИМ, 2004 – 28 с.
24. GUM «Руководство по выражению неопределенности измерения» перевод с англ. под науч. ред. проф. Слаева В.А. – ГП ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, С.-Петербург, 1999.
25. ISO/IEC Guide 98-1:2009 «Неопределенность измерения. Часть 1. Введение к выражению неопределенности измерения».
26. ISO/IEC Guide 98-3:2008 «Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения (GUM:1995)».
27. Закон Республики Беларусь от 20 июля 2006 Г. № 163-З о внесении изменений и дополнений в Закон Республики Беларусь «Об обеспечении единства измерений».
28. Закон Республики Беларусь от 5 января 2004г. №262-З «О техническом нормировании и стандартизации».
29. Постановления Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь от 13 февраля 2007 г. №6 «Об утверждении Положения о Государственном реестре национальных эталонов единиц величин Республики Беларусь».
30. Постановления Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь от 15 февраля 2007 г. №7 «Об утверждении Положения о государственной метрологической службе».
31. Постановления Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь от 6 марта 2007 г. №13 «Об утверждении Положения о Государственном реестре средств измерений Республики Беларусь».
32. Постановления Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь от 27 мая 2008 г. №29 «О внесении дополнений и изменений в постановление Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь от 7 марта 2007 г. №14».
33. Постановления Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь от 7 марта 2007 г. №14 «Об утверждении Инструкций о порядке применения знака утверждения типа средств измерений, знака поверки средств измерений, знака маркировки фасованных товаров и их формах».
34. Постановления Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь от 15 марта 2007 г. №16 «Об утверждении Инструкции о

порядке осуществления метрологического контроля».

35. Постановления Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь от 16 марта 2007 г. №17 «Об утверждении Перечня областей в сфере законодательной метрологии».

36. Постановления Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь от 10 марта 2010 г. № 7 «О внесении изменений и дополнений в инструкцию о порядке осуществления метрологического контроля».

37. Технический регламент Республики Беларусь ТР 2007/003/ВУ «Единицы измерений, допущенные к применению на территории Республики Беларусь».

38. ТКП 8.000-2012 Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. Основные правила организации и функционирования

39. ТКП 8.001-2012 Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. Государственные испытания средств измерений. Правила проведения работ.

40. ТКП 8.002-2012 Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. Эталоны единиц величин. Порядок разработки, утверждения, регистрации, хранения и применения.

41. ТКП 8.003-2012 Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. Поверка средств измерений. Правила работ.

42. ТКП 8.004-2012 Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. Метрологическая аттестация средств измерений. Правила проведения работ.

43. ТКП 8.005-2012 Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. Стандартные образцы. Основные положения.

44. ТКП 8.006-2011 Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. Метрологическое подтверждение пригодности методик выполнения измерений. Правила проведения работ.

45. ТКП 8.014-2012 Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. Калибровка средств измерений. Правила проведения работ.

46. СТБ 8017-2004 Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. Статистическая оценка метрологических характеристик эталонных средств измерений и адаптивное определение их межповерочных интервалов. Основные положения.

47. СТБ 8018-2004 Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. Аналитическая оценка стабильности метрологических характеристик эталонов.

48. СТБ 8025-2005 Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. Поверочные схемы. Построение и содержание. Порядок разработки, утверждения, регистрации и применения.