

М. В. КУПАКОВ

Технологические измерения и приборы для химических производств

*Издание 3-е, переработанное и дополненное
«Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебника для студентов вузов, обучающихся по специальности «Автоматизация и комплексная механизация химико-технологических процессов»*

Москва «МАШИНОСТРОЕНИЕ» 1983

ББК 34.9
К90
УДК 681.2 : 66 (075.8)

Рецензент — кафедра автоматизации производственных процессов
МИНХ и ГП им. *И. М. ГУБКИНА*

Кулаков М. В.

К90 Технологические измерения и приборы для химических производств: Учебник для вузов по специальности «Автоматизация и комплексная механизация химико-технологических процессов». — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Машиностроение, 1983. — 424 с., ил.

В пер.: 1 р. 10 к.

В учебнике описаны основные методы измерения и современные приборы автоматического контроля основных технологических параметров химико-технологических процессов.

В третьем издании (первое издание — 1966 г., второе — 1974 г.) сохранен тот же объем, что и в двух предыдущих, но по содержанию материал переработан с учетом современных научно-технических достижений в области технологических измерений.

К $\frac{2801020000-152}{038(01)-83}$ 152-83.

ББК 34.9
6П5.8

ИБ № 3817

Михаил Васильевич Кулаков

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ И ПРИБОРЫ
ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

Редактор *О. В. Маргулис*

Художественный редактор *И. К. Капранова*

Технический редактор *Т. И. Андреева*

Корректоры *В. А. Воробьева* и *Н. И. Шарунина*

Оформление художника *А. Я. Михайлова*

Сдано в набор 23.04.82. Т-21433.

Подписано в печать 18.12.82.

Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 2

Гарнитура литературная

Печать высокая

Усл. печ. л. 26, б. Уч.-изд. л. 29, 19.

Тираж 14700 экз. Зак 143. Цена 1 р. 10 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Машиностроение»,
107076, Москва, Стромынский пер., д. 4

Ленинградская типография № 6 ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
193144, г. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.

© Издательство «Машиностроение», 1983 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В третье издание учебника внесены изменения и дополнения, отразившие современные научно-технические достижения в области технологических измерений. Эти изменения соответствуют утвержденной Минвузом СССР программе курса. Переработаны все разделы учебника, особенно разделы первый и седьмой: «Общие сведения об измерениях, средствах измерений и их погрешностях» и «Методы и приборы для анализа состава и измерения параметров веществ». В раздел седьмой введены новые главы и параграфы: интегральный метод измерения электрической проводимости, диэлькометрический анализ, люминесцентный метод, вибрационные плотномеры, пневматические газоанализаторы, системы автоматического контроля состава веществ.

Структура двух первых изданий учебника и научно-методическое содержание книги полностью себя оправдали; они сохранены и в третьем издании. Приборы сгруппированы по роду измеряемой величины, а внутри каждой группы классифицированы по методам измерения и конструктивным особенностям. Автор полагает, что читатель знаком с материалом курса «Основы промышленной электроники», предшествующего курсу «Технологические измерения и приборы».

Методы поверки и конструкции измерительных приборов студенты изучают при выполнении лабораторного практикума, а основные правила их монтажа и эксплуатации — в курсе «Проектирование, монтаж и эксплуатация систем автоматики».

Учебник написан на основе курса «Технологические измерения и приборы», читаемого автором в течение многих лет в Московском ордена Трудового Красного Знамени институте химического машиностроения (МИХМ). При написании учебника использованы результаты научно-исследовательских работ, выполненных непосредственно автором или его учениками. При написании гл. 2 частично использованы материалы И. В. Кораблева.

Раздел первый

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ИЗМЕРЕНИЯХ, СРЕДСТВАХ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ПОГРЕШНОСТЯХ

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ОБ ИЗМЕРЕНИЯХ И СРЕДСТВАХ ИЗМЕРЕНИЙ

§ 1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ОБ ИЗМЕРЕНИЯХ

В общем случае измерением называется процесс нахождения опытным путем с помощью специальных технических средств соотношения между измеряемой величиной и некоторым ее значением, принятым за единицу сравнения. Основные термины и определения, встречающиеся при измерении, даны по ГОСТ 16263—70.

Число, выражающее отношение измеряемой величины к единице измерения, называется числовым значением измеряемой величины. Если x — измеряемая величина, u — единица измерения, а q — числовое значение измеряемой величины, то

$$x = qu. \quad (1.1)$$

Правая часть соотношения (1.1) называется *результатом измерения*. Результат измерения — всегда размерная величина — состоит из единицы u , которая имеет свое наименование, и числа q , показывающего, сколько раз данная единица содержится в измеряемой величине.

Если в соотношении (1.1) за единицу вместо u принять другую величину u_1 , то оно примет вид

$$x = q_1 u_1. \quad (1.2)$$

Из соотношений (1.1) и (1.2) получим

$$q_1 = qu/u_1. \quad (1.3)$$

Таким образом, для перехода от результата измерения q , выраженного в единице u , к результату q_1 , выраженному в другой единице u_1 , необходимо q умножить на отношение принятых единиц.

По способу получения числового значения измеряемой величины выделяют четыре вида измерений: прямые, косвенные, совокупные и совместные.

Прямыми называют такие измерения, при которых значение измеряемой величины определяют непосредственно из опытных

данных (измерение температуры термометром, измерение длины линейкой и т. п.). Прямые измерения производят следующими основными методами: непосредственной оценки, дифференциальным, противопоставления, нулевым.

Методом непосредственной оценки измеряемая величина преобразуется в выходную величину прибора, т. е. приборы непосредственно показывают (или записывают) измеряемую величину. Метод непосредственной оценки широко используют в приборах промышленного контроля (пружинные манометры, сосуды определенной емкости для определения объема жидкости и др.).

При *дифференциальном* (разностном) *методе* прибор непосредственно определяет разность между измеряемой и некоторой известной величиной (мерой), после чего измеряемую величину находят алгебраическим сложением. Дифференциальный метод широко используют в приборах автоматического анализа состава и свойств веществ при наличии «мешающих» компонентов — шумов, температуры, сопутствующих компонентов в газоанализаторах и т. п.

Метод противопоставления — это метод сравнения с мерой, при котором измеряемая величина и величина, воспроизводимая мерой, одновременно воздействуют на прибор сравнения, с помощью которого устанавливают соотношение между этими величинами. Значение измеряемой величины находят после достижения равновесия по значению уравнивающей (известной) величины. Например, на рычажных весах массу взвешиваемого груза находят по массе установленных гирь.

Нулевой (компенсационный) *метод* — это метод сравнения с мерой, при котором результирующий эффект воздействия величин на прибор сравнения доводят до нуля. К приборам, основанным на компенсационном методе, относятся потенциометры, уравновешенные мосты и др.

Косвенными называют такие измерения, при которых измеряемую величину определяют на основании известной зависимости между этой величиной и величинами, поддающимися прямым измерениям. Примеры косвенного измерения: определение плотности однородного тела по его массе и геометрическим размерам; удельного электрического сопротивления проводника по его сопротивлению, длине и площади поперечного сечения и т. п. Косвенные измерения широко применяют при контроле производственных процессов, когда прямые измерения невозможны.

В общем случае измеряемую величину определяют по формуле

$$x = F(x_1, x_2, x_3, \dots),$$

где x — искомое значение измеряемой величины; x_1, x_2, x_3, \dots — значения величин, измеренных прямым способом.

При **совокупных** измерениях числовые значения измеряемой величины определяют решением системы уравнений, полученных из совокупности прямых измерений одной или нескольких одно-

именных величин (например, определение температурного коэффициента линейного расширения).

Совместные измерения предусматривают одновременное измерение двух или нескольких неоднородных величин для отыскания зависимости между ними.

Совокупными и совместными измерениями пользуются преимущественно в исследовательской практике.

§ 1.2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Средства измерений представляют собой совокупность технических средств, используемых при различных измерениях и имеющих нормированные метрологические свойства, т. е. отвечающих требованиям метрологии в части единиц и точности измерений, надежности и воспроизводимости получаемых результатов, а также требованиям к их размерам и конструкции.

Основными видами средств измерений являются меры, измерительные приборы, измерительные преобразователи и измерительные установки.

Мерой называется средство измерений, предназначенное для воспроизведения физической величины заданного размера (например, гиря — мера массы, температурная лампа — мера яркости и т. п.). ~~Второй прибор~~

Измерительным прибором (или просто прибором) называют средство измерений, служащее для выработки сигнала измерительной информации (электрического, пневматического и др.) в форме, доступной для непосредственного восприятия наблюдателем. По форме выдачи информации приборы подразделяются на *аналоговые*, показания которых являются непрерывной функцией измеряемой величины, и *цифровые*, показания которых являются дискретными и представляются в цифровой форме.

Измерительный преобразователь — средство измерений, предназначенное для выработки сигнала измерительной информации в форме, удобной для передачи и дальнейшего преобразования, обработки и хранения, но не воспринимаемой непосредственно наблюдателем.

В зависимости от назначения измерительные преобразователи делятся на следующие основные группы.

К *первичному преобразователю* (датчику) подведена измеряемая величина, т. е. он — первый в измерительной цепи (например, термоэлектрический преобразователь, термометр сопротивления).

Первичные преобразователи весьма разнообразны как по принципу действия, так и по характеру выходных сигналов; их можно классифицировать по ряду признаков: по виду контролируемой величины (параметру) — преобразователи температуры, давления, расхода, уровня, плотности и т. п.; по принципу действия

(электрические, пневматические и т. п.); по виду и характеру выходного сигнала (непрерывный и дискретный).

Важнейшей характеристикой первичного преобразователя является вид функциональной зависимости между изменениями контролируемой величины и выходным сигналом преобразователя; предпочтительна линейная зависимость. Если сигнал электрический, то в качестве канала связи используют электрические провода или кабель. Если сигнал пневматический или гидравлический, то используют металлические и полиэтиленовые трубки.

Наибольшее распространение в современных системах централизованного контроля получили электрические и пневматические дистанционные передачи, причем пневматические системы применяют главным образом во взрыво- и пожароопасных производствах, где применение электрических передач исключено.

Промежуточный преобразователь занимает в измерительной цепи место после первичного и предназначен для осуществления всех необходимых преобразований (усиление, выпрямление и т. п.)

Передающий преобразователь предназначен для дистанционной передачи сигнала измерительной информации.

Измерительные установки — средства измерений, представляющие собой совокупность функционально объединенных измерительных приборов, измерительных преобразователей и других вспомогательных устройств, расположенных в одном месте и связанных единством конструктивного исполнения.

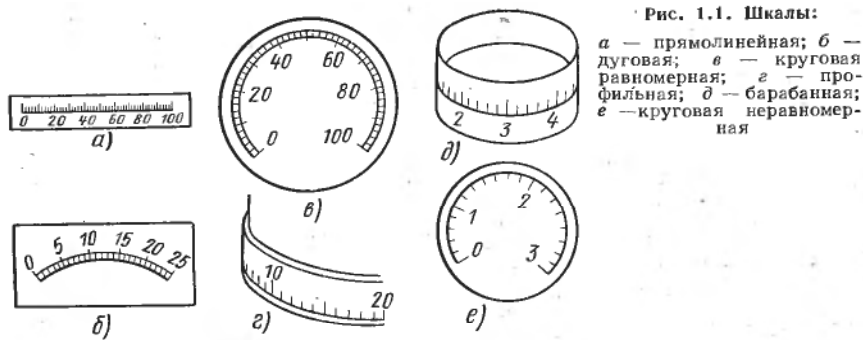
Кроме рассмотренных средств измерений существуют более сложные *измерительные информационные системы*, представляющие собой совокупность средств измерений и вспомогательных устройств, соединенных между собой соответствующими каналами связи, и предназначенные для выработки сигналов измерительной информации в форме, удобной для автоматической обработки, передачи и использования в автоматизированных системах управления.

Вторичное измерительное устройство (вторичный прибор) — средство измерений, предназначенное для работы в комплекте с измерительными приборами (шкальными и бесшкальными), а также с некоторыми видами первичных и промежуточных преобразователей. Один и тот же вторичный прибор можно использовать для измерения различных параметров (разница лишь в градуировке шкалы).

Шкалы технических приборов обычно градуируют таким образом, чтобы показания их были численно равны отсчету, следовательно, единица измерения $u = 1$.

По способу отсчета измерительные приборы подразделяются на показывающие, самопишущие, комбинированные, суммирующие и интегрирующие.

Показывающие — это такие приборы, у которых значение измеряемой величины в момент измерения указывается на отсчетном устройстве.



Наибольшее применение имеют шкальные отсчетные устройства. Шкалы выполняют как неподвижными, так и подвижными (шкала перемещается относительно неподвижного указателя). Отметки на шкалах располагают вдоль прямой линии или по дуге окружности, на плоской или цилиндрической поверхности циферблата. На рис. 1.1 показаны наиболее типичные шкалы измерительных приборов.

Начало шкалы — отметка, соответствующая наименьшему значению величины, определяемой по данной шкале (нижний предел показаний прибора). Конец шкалы — отметка, соответствующая наибольшему значению измеряемой величины (верхний предел показаний прибора). Нуль шкалы — отметка, соответствующая нулевому значению измеряемой величины. Шкалы, нулевая отметка которых совпадает с началом или концом шкалы, называются односторонними. Шкала называется двусторонней, если нулевая отметка не совпадает с началом или концом шкалы (например, манометрический термометр с пределом показаний от -50 до $+50$ °С). Шкала называется безнулевой, если она не имеет нулевой отметки (например, шкала термометра с пределами показаний от $+50$ до $+200$ °С).

Положение указателя определяется угловым или линейным его перемещением от нуля или начала шкалы. Зависимость между положением указателя и отсчетом называется *характеристикой шкалы*. Характеристика шкалы приборов с угловым перемещением указателя выражается уравнением

$$q = f(\varphi), \quad (1.4)$$

где φ — угол поворота указателя от нулевой отметки шкалы (для безнулевых шкал — от начала шкалы); q — отсчет по шкале.

Для приборов с прямолинейными шкалами

$$q = f_1(N), \quad (1.5)$$

где N — линейное смещение указателя (держателя пера) от нуля шкалы (для безнулевых шкал — от начала шкалы).

Линейное смещение указателя от нулевой отметки дуговых и круговых шкал

$$N = \varphi R_{ш}, \quad (1.6)$$

где $R_{ш}$ — радиус шкалы.

На рис. 1.2 схематически показаны шкальные отсчетные устройства.

Делением шкалы называется промежуток между осями или центрами двух смежных отметок. Равномерные шкалы имеют одинаковые длины делений. Длины делений неравномерной шкалы неодинаковые.

Самопишущие (регистрирующие) приборы снабжают приспособлениями, автоматически записывающими на бумажной ленте или диске текущее значение измеряемой величины во времени. В одном случае на бумажной ленте (диске) пером вычерчивается непрерывная линия, в другом на ленте периодически печатаются числовые значения отсчетов. На одной бумажной ленте может быть записано несколько кривых. В этом случае в прибор встраивают автоматический переключатель, последовательно подключающий к измерительной системе один из первичных преобразователей, расположенных в нескольких точках измерения. На рис. 1.3 приведены схемы типичных регистрирующих устройств.

Характеристики регистрирующих устройств аналогичны характеристикам шкаловых отсчетных устройств и выражаются уравнениями (1.4) и (1.5). Для регистрирующих устройств (рис. 1.3, а, б) в этих уравнениях φ и N обозначают угол поворота и смещение держателя пера от нулевой отметки линии сетки диаграммы, а q — отсчет по сетке. Для регистрирующих устройств с печатающим устройством (рис. 1.3, в) характеристика имеет вид уравнения (1.4), в котором φ — угол поворота входного валика, а q — отпечатанное число (отсчет).

Дисковые диаграммы могут быть с равномерными и неравномерными делениями. Ленточные диаграммы бывают двух типов: с прямолинейным движением пера прибора и с движением пера по дуге окружности. В приборах, перемещающих указатель с ма-

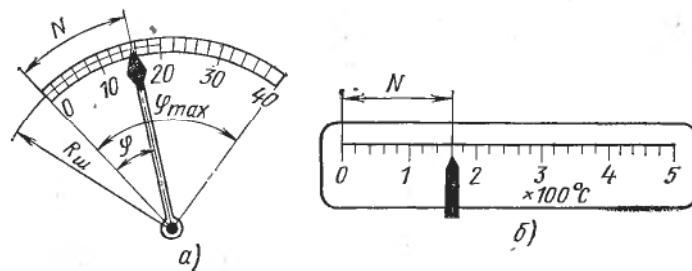


Рис. 1.2. Отсчетные устройства со шкалой:
а — дуговой; б — прямолинейной

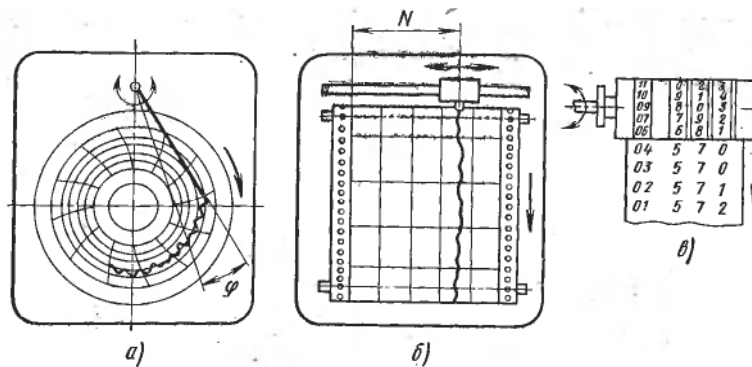


Рис. 1.3. Регистрирующие устройства:

а — с записью в полярных координатах на дисковой диаграмме; б — с записью в прямоугольных координатах на ленточной диаграмме; в — с печатающим устройством

лым усилием (самопишущие милливольтметры, самопишущие логометры), запись производится с помощью вспомогательного устройства (падающей дужки).

Комбинированные приборы одновременно показывают и регистрируют измеряемую величину.

Суммирующие и интегрирующие приборы. В интегрирующем приборе подводимая величина подвергается интегрированию по времени или другой независимой переменной. В суммирующем приборе показания функционально связаны с суммой двух или нескольких величин, подводимых к нему по различным каналам.

Измерительные приборы можно снабжать также дополнительными устройствами для сигнализации (сигнализирующие приборы), регулирования измеряемой величины (регулирующие приборы) и других целей.

По метрологическому назначению различные средства измерений (меры, измерительные приборы и преобразователи) делятся на рабочие, образцовые и эталонные.

Рабочими средствами измерения называются все меры, приборы и преобразователи, предназначенные для практических измерений. Они подразделяются на средства измерений повышенной точности (лабораторные) и технические. Определенную точность рабочих средств измерений гарантирует завод-изготовитель. Какие-либо поправки в их показания обычно не вносят (за исключением некоторых специальных случаев). Для повышения точности лабораторных средств измерений в их показания вносят поправки, учитывающие состояние средств измерений и влияние условий измерения.

Образцовые меры, измерительные приборы и преобразователи (например, термоэлектрические преобразователи) предназначены для поверки и градуировки по ним рабочих мер, измерительных приборов и преобразователей.

Эталоны служат для воспроизведения и хранения единиц измерения с наивысшей (метрологической) точностью, достижимой при данном уровне науки и техники, а также для поверки мер, приборов и преобразователей высшего разряда.

Поверкой называется операция сравнения показаний средств измерений с образцовыми для определения их погрешностей или поправок к их показаниям.

Градуировкой называется операция, при помощи которой делениям шкалы придают значения, выраженные в установленных единицах измерения.

§ 1.3. СТАТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ

Зависимость выходной величины от входной, выраженная аналитически или графически, в установившихся режимах работы, называется *статической характеристикой* измерительного прибора. В общем виде статическая характеристика (уравнение шкалы) прибора имеет вид

$$\varphi = f(x) \text{ или } N = f(x), \quad (1.7)$$

где x — значение измеряемой величины; φ или N — координаты указателя.

Функциональную зависимость (1.7) называют также уравнением шкалы прибора, градуировочной характеристикой прибора или преобразователя.

Преобразование измеряемой величины x в выходную (φ или N) очень редко осуществляют непосредственно. Обычно приходится пользоваться несколькими последовательными промежуточными преобразованиями. Так, при измерении температуры термометром, подключенным к милливольтметру, происходят четыре последовательных преобразования: температура среды → термо-ЭДС термометра → сила тока электрической цепи → вращающий момент на рамке милливольтметра → угол поворота указательной стрелки.

Такой измерительный прибор состоит из отдельных последовательно соединенных звеньев, каждое из которых имеет свою статическую характеристику.

На рис. 1.4 показана обобщенная структурная схема измерительного прибора с незамкнутой цепью из n последовательно

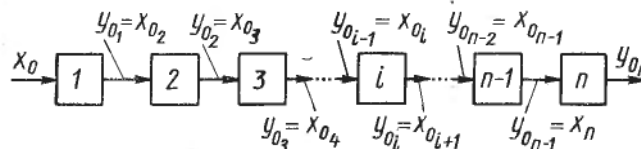


Рис. 1.4. Структурная схема измерительного прибора с незамкнутой цепью

включенных звеньев. Входные величины обозначим через x_0 , а выходные — через y_0 с индексами, соответствующими порядковому номеру звена. Индекс нуль обозначает установившееся значение величин. Если прибор снабжен шкаловым отсчетным устройством с вращательным движением указателя, то входная величина $x_{0n} = \varphi$ (координата указателя), а выходная величина $y_{0n} = q$ (отсчет по шкале).

Статическую характеристику любого из звеньев можно представить в общем виде

$$y_{0i} = f_i(x_{0i}). \quad (1.8)$$

где $i = 1, 2, \dots, n$ — порядковый номер звена.

Входной величиной любого звена, кроме первого, является выходная величина предыдущего звена, т. е. $x_{0i} = y_{0i-1}$; следовательно, $y_{0i} = f_i(y_{0i-1})$, но $y_{0i-1} = f_{i-1}(x_{0i-1})$. Подставим это значение в уравнение (1.8): $y_{0i} = f_i[f_{i-1}(x_{0i-1})]$; учитывая, что $x_{0i-1} = y_{0i-2}$ и т. д., получим

$$y_{0i} = f_i\{f_{i-1}(f_{i-2} \dots f_2)[f_1(x_0)]\}. \quad (1.9)$$

Уравнение (1.9) определяет зависимость выходной величины любого из звеньев от измеряемой величины. На основании этого уравнения выходная величина предпоследнего $(n-1)$ -го звена

$$y_{0n-1} = f_{n-1}\{f_{n-2}(f_{n-3} \dots f_2)[f_1(x_0)]\}. \quad (1.10)$$

Уравнение (1.10) представляет собой статическую характеристику прибора, выраженную через характеристики звеньев.

Если функциональная связь между входной и выходной величинами в рабочей области непрерывна и однозначна, то каждому значению x_0 отвечает одно единственное значение y_0 . Такое звено называется *статическим*. Если при этом характеристика линейна (или может быть аппроксимирована прямой), то такое статическое звено называется *линейным* (рис. 1.5). В общем случае линейная или линеаризованная статическая характеристика определяется уравнением вида

$$y_0 = a + kx_0, \quad (1.11)$$

где a — постоянная, имеющая единицу измерения y ; k — постоянная величина, называемая передаточным коэффициентом или коэффициентом преобразования и имеющая единицу измерения y/x .

Для статической характеристики (рис. 1.5, а) $y_0 = kx_0$. Звенья, не отвечающие требованиям линейности, называются *нелинейными*. Для измерительных средств в большинстве случаев предпочтительна линейная статическая характеристика.

На рис. 1.5, б—г показаны статические характеристики некоторых видов нелинейных звеньев. Наличие участков с $y_0 = \text{const}$ на характеристике (рис. 1.5, в) связано с явлением насы-

щения или наличием конечных упоров и ограничителей. Область, в которой $x_0 = \pm a$ (рис. 1.5, з) и $y_0 = 0$, называется зоной нечувствительности или застоя. Для звеньев часто характерен гистерезис (магнитный, электрический, механический), когда равновесные значения y_0 при тех же значениях x_0 не совпадают при прямом и обратном ходе (рис. 1.5, б). Гистерезис понижает точность преобразования; поэтому желательно свести его к минимуму.

Если функциональная связь между равновесными значениями входной и выходной величин вообще отсутствует, многозначна или имеет разрывы непрерывности, то звено называется *астатическим*.

Во многих случаях у астатических звеньев при отсутствии функциональной связи между равновесными координатами (в статике) имеется функциональная связь в динамике (в виде дифференциального уравнения). Например, скорость изменения выходной координаты и величина входной координаты связаны зависимостью $dy/dt = f(x_0)$ (астатическое звено первого порядка) или $d^2y/dt^2 = f(x_0)$ (астатическое звено второго порядка) и т. д. В этих случаях для звена можно построить вместо статической характеристики кривую функциональной зависимости установившегося значения производной (первого или более высокого порядка) выходной координаты от величины входной. Такое звено называется *интегрирующим*.

Таким образом, для астатических звеньев характерны дифференциальные уравнения, связывающие входную координату с производной по времени выходной координаты. Порядок этого уравнения равен порядку астатизма звена. Если это дифференциальное уравнение линейное с постоянными коэффициентами, то описываемое им астатическое звено называется *линейным*.

Особое значение имеют звенья, у которых при каком-то одном значении $x_0 = x_{ср}$, называемом параметром срабатывания, выходная координата изменяется скачкообразно (рис. 1.6). Такие звенья называются *релейными* и относятся к нелинейным.

Применительно к измерительным приборам и преобразователям передаточный коэффициент k [(в формуле (1.11)] обычно называют *чувствительностью*. При нелинейности статической характеристики под чувствительностью понимают предел отношения приращений выходного Δy и входного Δx сигналов. Следовательно,

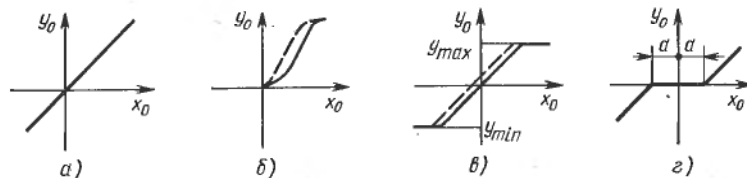


Рис. 1.5. Равновесные характеристики статических звеньев:
а — линейного; б—з — нелинейных

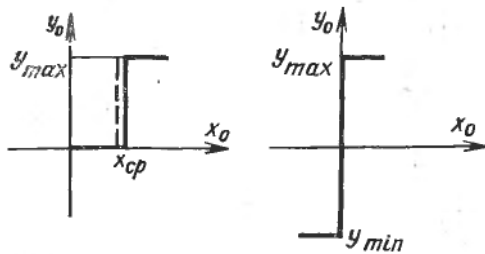


Рис. 1.6. Равновесные характеристики релейных звеньев

линейная чувствительность $S = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} |\Delta y_0 / \Delta x_0| = dy_0/dx_0$ характеризует угол наклона касательной к равновесной характеристике. Угловая чувствительность $S_y = d\varphi/dx_0$,

где φ — угол отклонения указателя. Для приборов с дугowymi и кругowymi шкалами чувствительность $S = S_y R_{ш}$, где $R_{ш}$ — радиус шкалы (см. рис. 1.2).

Чем больше чувствительность прибора, тем меньшую долю контролируемой величины можно измерить. Чувствительность является мерой, при помощи которой сравнивают однотипные приборы. Величина, обратная чувствительности, называется *ценой деления шкалы прибора*.

Чувствительность измерительного прибора определяется чувствительностью входящих в него звеньев. Дифференцируя уравнение (1.10), получим угловую чувствительность прибора

$$S_y = \frac{d\varphi}{dx} = \frac{d\varphi}{dx_{0_{n-1}}} \frac{dy_{0_{n-2}}}{dx_{0_{n-2}}} \dots \frac{dy_{0_1}}{dx_0}. \quad (1.12)$$

Так как $\frac{d\varphi}{dx_{0_{n-1}}} = S_{n-1}$; $\frac{dy_{0_{n-2}}}{dx_{0_{n-2}}} = S_{n-2}$ и т. д., то

$$S_y = S_1 S_2 \dots S_{n-1}. \quad (1.13)$$

Следовательно, угловая чувствительность измерительного прибора с незамкнутой цепью равна произведению чувствительностей всех звеньев, за исключением отсчетного устройства.

Если все звенья прибора линейные, то чувствительность прибора — величина постоянная, а шкала равномерная. Если хотя бы одно звено прибора имеет нелинейную характеристику, то шкала неравномерная. Для получения равномерной шкалы в этом приборе применяют такой прием: за звеном с нелинейной характеристикой помещают звено также с нелинейной характеристикой противоположной кривизны. В результате суммарная статическая характеристика прибора получается линейной.

Порогом чувствительности называется наименьшее изменение значения измеряемой величины, способное вызывать малейшее изменение показания измерительного прибора. Порог чувствительности обусловлен главным образом наличием трения в механизмах прибора.

§ 1.4. ПОНЯТИЕ О ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ

Измерительные приборы предназначены для измерения величин, которые обычно меняются во времени. Практически измерительные приборы не могут без запаздывания следить за изменением измеряемой величины (изменение показаний прибора отстает от изменения измеряемой величины). Эти запаздывания особенно нежелательны при использовании измерительных приборов в схемах автоматического регулирования, поскольку они снижают устойчивость систем регулирования.

Величина запаздывания в показаниях измерительного прибора зависит от принципа его действия и конструкции; она обусловлена инерцией подвижных деталей узлов, теплоемкостью термочувствительных элементов, передачей импульса на большие расстояния и т. п.

Зависимость показаний прибора от измеряемой величины в неустановившемся или переходном режиме называется *динамической характеристикой* измерительного прибора. Вид динамической характеристики зависит от характера изменения измеряемой величины. Динамические характеристики приборов определяются параметрами входящих в них звеньев и условий измерения.

Физические явления, определяющие динамические характеристики, весьма сложны, поэтому аналитическое определение их с учетом инерционности всех входящих в прибор звеньев, как правило, затруднительно. Динамические характеристики приборов поддаются приближенному расчету только для некоторых простейших случаев; на практике их обычно определяют экспериментально. Для этого определяют изменение во времени выходной величины y при известном изменении входной величины x . Графическое изображение изменения во времени выходной величины при скачкообразном изменении входной представляет собой переходную характеристику (переходный процесс). При определении переходной характеристики измерительного прибора сначала позволяют входной величине x установиться, что через определенное время приводит к установлению и выходной величины y , значение которой фиксируют (записывают). Затем значение входной величины изменяют скачком (единичный скачок) и от момента скачкообразного изменения входной величины через определенные интервалы времени фиксируют значения выходной величины.

На рис. 1.7 в качестве примера показан график переходного процесса, когда значение измеряемой величины x (например, температуры) в зависимости от времени t изменяется скачкообразно. Как видно из графика, при скачкообразном изменении измеряемой величины показание прибора X_0 не сразу достигает установившегося значения, а постепенно приближается к значению измеряемой величины. Разность между показаниями прибора

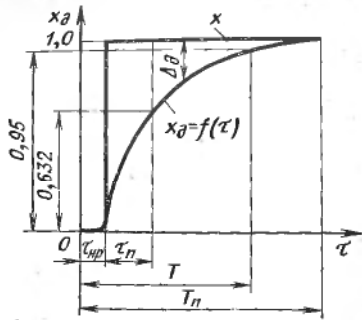


Рис. 1.7. График переходного процесса

и действительным значением измеряемой величины (при отсутствии статической погрешности показаний) в данный момент времени называется *динамической погрешностью* $\Delta_d = X_d - x$, где X_d — показание прибора в динамических условиях.

На графике переходного процесса (см. рис. 1.7) указаны следующие параметры:

время начала реагирования $\tau_{нр}$ — время от момента изменения значения измеряемой величины на входе прибора до момента начала изменения показаний (значения выходного сигнала);

время переходного процесса T — время, в течение которого показания (значения выходного сигнала) после изменения измеряемой величины (температуры) на входе в прибор входят в 5 %-ную зону установившегося значения ($X_d = 0,95$);

полное время установления показаний $T_{п}$ — время от момента изменения значения измеряемой величины на входе в прибор до момента установления постоянных (неизменных) показаний;

постоянная времени $\tau_{п}$ (для переходного процесса, описываемого уравнением экспоненты) — период времени, в течение которого показание (значение выходного сигнала) с момента начала его изменения достигает 0,632 от разности между установившимся и начальным показаниями или (для приборов) от разности соответствующих значений выходных сигналов ($X_d = 0,632$); постоянная времени (для переходного процесса, график которого не описывается уравнением экспоненты) — проекция на ось времени отрезка касательной, проведенной в точке перегиба графика, ограниченного точками пересечения касательной с осью времени и с прямой ($X_d = 1$).

В общем случае для описания динамики линейных измерительных устройств применяют линейные дифференциальные уравнения. Если измерительное средство содержит нелинейные элементы, то во многих случаях их характеристики могут быть линеаризованы, т. е. сведены к линейным дифференциальным уравнениям, с достаточной степенью приближения отражающим описываемый переходный процесс. Это позволяет использовать линейные дифференциальные уравнения вида

$$a_n \frac{d^n y}{d\tau^n} + a_{n-1} \frac{d^{n-1} y}{d\tau^{n-1}} + \dots + a_1 \frac{dy}{d\tau} + a_0 y = b_m \frac{d^m x}{d\tau^m} + b_{m-1} \frac{d^{m-1} x}{d\tau^{m-1}} + \dots + b_1 \frac{dx}{d\tau} + b_0 x,$$

где a_i и b_j — постоянные коэффициенты ($i = 0, 1, 2, \dots, n; j = 0, 1, 2, \dots, m$).

Наряду с дифференциальными уравнениями для описания динамических систем используют *передаточные функции*. Динамические характеристики средств измерений, характеризующие реакцию средств измерений на гармонические воздействия в широком диапазоне частот, принято называть *частотными характеристиками*, которые включают в себя *амплитудно-частотную* и *фазо-частотную характеристики*. Частотные характеристики могут быть получены экспериментальным и расчетным путем. Передаточные функции и частотные характеристики подробно рассмотрены в курсах автоматического регулирования.

Глава 2

ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ПОГРЕШНОСТЯХ СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЯ

§ 2.1. ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ

Погрешностью измерения называют отклонение результата измерения от истинного значения измеряемой величины. За погрешность измерения не следует принимать погрешность измерительного прибора, с помощью которого производится измерение. Погрешностью измерительного прибора является разность между показанием прибора и истинным значением измеряемой величины. Погрешность измерения обусловлена многими характеристиками измерительного процесса, в том числе и погрешностью измерительного прибора.

Погрешность измерительного прибора определяется структурными и конструктивными особенностями самого прибора, свойствами примененных в нем материалов и элементов, особенностями технологии изготовления, градуировки.

Погрешности приборов можно классифицировать по различным признакам: единице измерения величины; характеру связи между величиной погрешности и измеряемой величиной; закономерности появления погрешности при многократных испытаниях прибора; условиям и причинам появления погрешности.

В зависимости от единицы измерения различают абсолютные, относительные и приведенные погрешности.

Абсолютная погрешность средства измерения (СИ) выражается в единицах измеряемой величины x или выходного сигнала y измерительного преобразователя (ИП). Абсолютная погрешность СИ в единицах x (или погрешность, приведенная ко входу СИ) равна разности между показанием прибора $x_{\text{п}}$ и истинным значением измеряемой величины

$$\Delta = x_{\text{п}} - x. \quad (2.1)$$

Однако, поскольку истинное значение измеряемой величины остается практически неизвестным, вместо него используют действительное значение измеряемой величины x_0 .

Абсолютная погрешность ИП, приведенная к его выходу:

$$\Delta_y = y - y_0, \quad (2.2)$$

где $y = f(x)$ — фактический выходной сигнал ИП, соответствующий его реальной статической характеристике; $y_0 = f(x_0)$ — идеальный выходной сигнал ИП, соответствующий его идеализированной (заданной) статической характеристике.

При фиксированном значении измеряемой величины x в реальных условиях всегда происходят изменения выходного сигнала ИП на величину Δ_y , вызванные такими источниками погрешностей, как неконтролируемые изменения температуры, давления и влажности окружающей среды, колебание питающих напряжений и пр. Рассматривая малое приращение выходного сигнала Δ_y , вызванное перечисленными факторами, как дифференциал функции $y = f(x)$, нетрудно получить приближенную связь между погрешностями Δ и Δ_y :

$$\Delta_y = \frac{dy}{dx} \Delta = S \Delta, \quad (2.3)$$

где $S = dy/dx$ — чувствительность ИП.

Относительная погрешность СИ равна отношению абсолютной погрешности x или Δ_y к действительному значению x_0 измеряемой величины x или выходного сигнала ИП y_0 :

$$\delta_x = \Delta/x_0 = \Delta/(x_n - \Delta) = \Delta / \left[x_n \left(1 - \frac{\Delta}{x_n} \right) \right] \simeq \Delta/x_n; \quad (2.4)$$

$$\delta_y = \Delta_y/y_0 \simeq \Delta_y/y. \quad (2.5)$$

При выводе соотношений (2.4), (2.5) использованы условия $\Delta/x_n \ll 1$ и $\Delta_y/y_0 \ll 1$, соответствующие случаю точных измерений. В этом режиме при вычислении относительной погрешности абсолютную погрешность допустимо относить к показанию прибора.

Установим взаимосвязь величин δ_x и δ_y . С этой целью поделим обе части соотношения (2.3) на выражение $y(x)$, определяющее статическую характеристику прибора:

$$\frac{\Delta_y}{y} = S \frac{\Delta}{x} \frac{x}{y}. \quad (2.6)$$

С учетом (2.4) соотношение (2.5) можно привести к виду $\delta_y = S \delta_x x/y$ или $\delta_x = \delta_y y/(xS)$, где δ_x , δ_y — относительная погрешность ИП соответственно на входе и выходе. Если прибор имеет линейную статическую характеристику, то $y = Sx$; $S = y/x$; $\delta_x = \delta_y$.

Приведенная погрешность — отношение абсолютной погрешности СИ к нормирующему значению X_N : $\delta_n = \Delta/X_N$. Чаще

всего нормирующее значение выбирают равным величине диапазона измерений: $X_N = X_{\max} - X_{\min}$. Величины $\delta_x, \delta_y, \delta_k$ обычно выражают в процентах.

В технике применяют приборы для измерения лишь с определенной заранее заданной точностью — *основной погрешностью*, допускаемой нормами.

Если прибор работает в условиях, отличных от нормальных, то возникает *дополнительная погрешность*, увеличивающая общую погрешность прибора. К дополнительным погрешностям относятся: температурная, вызванная отклонением температуры окружающей среды от нормальной; установочная, обусловленная отклонением положения прибора от нормального рабочего положения, и т. п. За нормальную температуру окружающего воздуха принимают 20°C , за нормальное атмосферное давление $101,325$ кПа.

Обобщенной характеристикой средств измерения является класс точности, определяемый предельными значениями допускаемых основной и дополнительной погрешностей, а также другими параметрами, влияющими на точность средств измерения; значение параметров установлено стандартами на отдельные виды средств измерений. Класс точности средств измерений характеризует их точностные свойства, но не является непосредственным показателем точности измерений, выполняемых с помощью этих средств, так как точность зависит также от метода измерений и условий их выполнения. Измерительным приборам, пределы допускаемой основной погрешности которых заданы в виде приведенных (относительных) погрешностей, присваивают классы точности, выбираемые из ряда следующих чисел: (1; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0) $\cdot 10^n$, где $n = 1; 0; -1; -2$ и т. д.

Класс точности измерительного прибора равен наибольшему значению $\delta_{\text{п max}}$, выраженному в процентах:

$$K = \delta_{\text{п max}} \cdot 100 = \frac{\Delta_{\max}}{X_{\max} - X_{\min}} 100. \quad (2.7)$$

Государственными стандартами для разных приборов установлены различные классы точности, которые указывают на циферблате прибора.

При изменении измеряемой величины x величина погрешности может изменяться: $\Delta = F(x)$, где $F(x)$ — некоторая функция измеряемой величины. В зависимости от характера функции $F(x)$ погрешности делятся на аддитивные и мультипликативные.

Аддитивная погрешность имеет постоянную величину, не зависящую от x : $\Delta = a = \text{const}$. *Мультипликативная погрешность* пропорциональна x : $\Delta = bx$, где $b = \text{const}$. В общем случае мультипликативную погрешность можно представить в виде

$$\Delta = \sum_{i=1}^n b_i x_i.$$

В соответствии с причиной появления выделяют методические, инструментальные и субъективные погрешности.

Методические погрешности определяются несовершенством метода измерения, недостаточным учетом всех обстоятельств, сопровождающих измерения, а также приближениями, допускаемыми при проектировании прибора. Методические погрешности не зависят от качества изготовления прибора, они одинаковы для всех образцов данного типа прибора.

Инструментальные погрешности являются следствием недостатков конструкции измерительных приборов, несоблюдения технологии их изготовления, несовершенства применяемых материалов, трения в механизмах, несовершенства упругих чувствительных элементов и т. п. Эти погрешности можно частично устранять регулированием прибора. К инструментальным погрешностям относятся и погрешности, вызванные изменением внешних условий. Например, от температуры зависят жесткость пружин, мембран и других деталей, размеры деталей передаточного механизма прибора, электрическое сопротивление проводников, магнитные свойства материалов и т. п. В некоторых случаях температурные погрешности можно рассчитать и вносить в показания прибора соответствующие поправки. Инструментальные погрешности измерительного прибора складываются из погрешностей преобразователей (звеньев), составляющих прибор. В процессе эксплуатации прибора инструментальные погрешности могут изменяться (например, погрешности трения могут возрастать из-за засорения механизма прибора пылью, коррозии деталей, нарушения условий смазывания и т. п.). Для поддержания инструментальной погрешности в допустимых пределах приборы подвергают поверке.

Субъективные погрешности зависят от индивидуальных особенностей оператора, производящего измерение (недостаточно точное отсчитывание показаний и др.).

По закономерности появления при многократных испытаниях СИ различают погрешности систематические и случайные. Допустим, что СИ подвергают многократным испытаниям для экспериментального определения погрешности, которую в общем случае можно представить в виде $\Delta = F(x)$. При этом могут быть два случая: 1) погрешность Δ от испытания к испытанию остается постоянной или закономерно изменяется, эту составляющую погрешности называют *систематической*; 2) погрешность Δ от испытания к испытанию изменяется случайным образом — эту составляющую погрешности называют *случайной*.

Таким образом, систематические погрешности имеют определенное значение в каждой точке характеристики СИ и повторяются при его многократных испытаниях в одних и тех же условиях. Примером может служить погрешность в данной точке шкалы СИ, вызываемая отклонением статической характеристики от линейной. К систематическим погрешностям относятся также

погрешности, вызванные неправильной установкой прибора, методические ошибки и др.

Перед каждым измерением необходимо выявить возможные источники систематических погрешностей и принять меры к их исключению или определить их величину; в большинстве случаев учесть систематические погрешности затруднительно. Сложность задачи исключения систематических погрешностей заключается в том, что нельзя предложить общий способ решения этой задачи. Для определения систематических погрешностей необходимо их изучить, что выполняют с помощью специально поставленных экспериментов.

Наиболее ответственные измерения выполняют различными методами для получения нескольких результатов, независимых один от другого по источникам погрешностей; затем результаты сопоставляют. Если даже все систематические погрешности учтены, т. е. вычислены и внесены необходимые поправки, то и в этом идеализированном случае результаты измерений не свободны от случайных погрешностей.

Случайными называют погрешности, не подчиняющиеся какой-либо известной зависимости. Они возникают в результате влияния на процесс измерения случайных факторов (вибрация прибора, влияние посторонних электромагнитных полей, физиологические изменения органов чувств наблюдателя и т. п.). Случайные погрешности всегда присутствуют в эксперименте; они в равной степени могут быть как положительными, так и отрицательными. Случайные погрешности не могут быть исключены опытным или расчетным путем. Для учета влияния случайных погрешностей на результат измерения одну и ту же величину измеряют многократно. К ряду значений применяют законы теории вероятностей и методы статистики, на основании которых учитывают влияние случайных погрешностей на результат измерения.

В реальных условиях результирующая погрешность СИ представляет собой некоторую случайную величину, включающую систематическую и случайную составляющие, причем эти составляющие не всегда удается разделить.

По условиям появления погрешности разделяют на статические и динамические. *Статические погрешности* появляются при установившемся режиме измерения, когда измеряемая величина, выходной сигнал преобразователя и показания прибора сохраняют постоянные значения. *Динамические погрешности* возникают при неустановившемся режиме измерения. Под динамической погрешностью понимают ту часть погрешности СИ, которая добавляется к статической погрешности в неустановившемся режиме измерения. Таким образом, общая погрешность в динамическом режиме равна сумме статической и динамической погрешностей.

§ 2.2. СТАТИСТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТЕЙ СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЯ

В большинстве практически важных случаев статическую погрешность СИ Δ можно представить в виде суммы систематической Δ_c и случайной $\dot{\Delta}$ составляющих:

$$\Delta = \Delta_c + \dot{\Delta}. \quad (2.8)$$

где Δ_c — постоянная или медленно изменяющаяся величина; $\dot{\Delta}$ — случайная величина, среднее значение которой равно нулю. Соотношение (2.8) определяет модель погрешности СИ.

Погрешность Δ , как сумма постоянной и случайной величин, является величиной случайной; поэтому для полной и объективной характеристики точностных свойств СИ необходимо пользоваться аппаратом теории случайных величин — теорией вероятностей. Случайной называют такую величину, которая в результате опыта может принять то или иное значение, причем неизвестно заранее, какое именно. Непрерывная случайная величина Δ с вероятностной точки зрения полностью характеризуется плотностью распределения (плотностью вероятностей) $p(\Delta)$. Геометрически плотность распределения изображается кривой, форма которой зависит от характера распределения (рис. 2.1). Знание функции $p(\Delta)$ позволяет, в частности, оценить вероятность попадания погрешности Δ в заданное поле допусков (на рис. 2.1 — заштрихованная площадь)

$$p(\Delta_H < \Delta < \Delta_B) = \int_{\Delta_H}^{\Delta_B} p(\Delta) d\Delta, \quad (2.9)$$

где Δ_H и Δ_B — нижняя и верхняя границы поля допусков погрешности Δ .

Нахождение вида функции $p(\Delta)$ во многих случаях вызывает значительные трудности. Для решения многих метрологических задач достаточно знать отдельные числовые характеристики распределения $p(\Delta)$, определяющие среднее значение Δ , около которого группируются возможные значения погрешности; степень рассеяния погрешности относительно среднего значения и др.

Введем некоторые важные числовые характеристики закона распределения погрешностей.

Первый момент (математическое ожидание)

$$M\{\Delta\} = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta p(\Delta) d\Delta = m \quad (2.10)$$

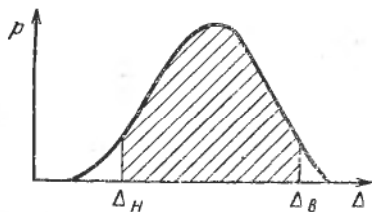


Рис. 2.1. Кривая плотности распределения

определяет среднее значение Δ или согласно (2.8) систематическую составляющую погрешности Δ_c .

Второй центральный момент (дисперсия)

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} [\Delta - M\{\Delta\}]^2 p(\Delta) d\Delta = \int_{-\infty}^{\infty} \overset{\circ}{\Delta}^2 p(\Delta) d\Delta \quad (2.11)$$

характеризует рассеяние случайной погрешности вблизи систематической погрешности Δ_c . Дисперсия имеет единицу измерения квадрата погрешности, поэтому отражает как бы мощность ее рассеяния. Для наглядной характеристики самой величины рассеяния используют среднеквадратическое отклонение погрешности σ , равное квадратному корню из дисперсии.

В практике измерений встречаются различные законы распределения случайных погрешностей, однако наибольшее значение имеет нормальный закон распределения (закон Гаусса). Главная особенность нормального закона состоит в том, что он является *предельным законом*, т. е. к нему приближаются другие законы распределения при типовых для измерений условиях. В теории вероятностей доказывается, что плотность вероятностей суммы независимых или слабо зависимых, равномерно малых (т. е. играющих приблизительно одинаковую роль) слагаемых при неограниченном увеличении их числа как угодно близко приближается к нормальному закону распределения независимо от того, какие законы распределения имеют эти слагаемые. Если учесть, что погрешность является результатом действия большого числа факторов, причем роль каждого из факторов в случае точных измерений невелика, то становится понятным значение нормального закона в теории измерений.

Формула, определяющая плотность вероятностей погрешности Δ , распределенной по нормальному закону, имеет вид

$$p(\Delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{(\Delta - M\{\Delta\})^2}{2\sigma^2} \right]. \quad (2.12)$$

На рис. 2.2 показан график нормального распределения $p(\Delta)$. Видно, что кривая Гаусса симметрична относительно точки $M\{\Delta\}$. Максимальная плотность вероятностей, равная $1/(\sigma\sqrt{2\pi})$, достигается в точке $M\{\Delta\}$. По мере удаления от точки $M\{\Delta\}$ влево и вправо $p(\Delta)$ асимптотически приближается к нулю. Это свидетельствует о том, что вероятность появления малых случайных погрешностей $\overset{\circ}{\Delta} = \Delta - M\{\Delta\}$ значительно больше вероятности появления больших значений $\overset{\circ}{\Delta}$.

Рассмотрим роль параметров $M\{\Delta\}$ и σ нормального распределения. Математическое ожидание $M\{\Delta\}$ является центром симметрии распределения. Если $M\{\Delta\}$ изменится, то кривая $p(\Delta)$ сместится вдоль оси Δ , не изменяя своей формы. Таким образом, математическое ожидание $M\{\Delta\}$ характеризует положение

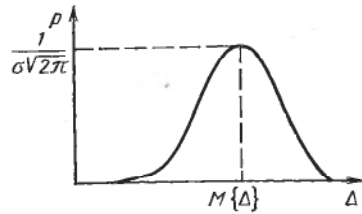


Рис. 2.2. Кривая нормального распределения случайных погрешностей

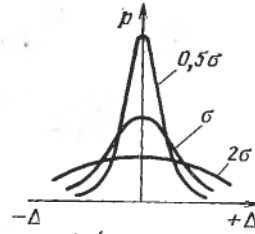


Рис. 2.3. Кривые нормального распределения случайных погрешностей, соответствующие трем значениям σ

распределения на оси абсцисс (погрешностей). Среднеквадратическое отклонение σ характеризует не положение, а форму кривой распределения и служит мерой рассеяния погрешности. С уменьшением σ увеличивается вероятность малых и уменьшается вероятность больших случайных погрешностей (рис. 2.3).

Доверительные границы погрешности СИ. Доверительные границы погрешности СИ — это верхняя и нижняя границы интервала, в который погрешность Δ попадает с заданной вероятностью p_z . Величина p_z называется доверительной вероятностью. Для определения доверительных границ погрешности следует использовать соотношение (2.9); при этом необходимо задаться плотностью распределения погрешности $p(\Delta)$ и вероятностью попадания погрешности Δ в искомые доверительные границы. Если не вводить дополнительных условий, то задача имеет множество решений. В этом нетрудно убедиться на примере рис. 2.4, где заданная по условию задачи доверительная вероятность p_z определяется заштрихованной площадью, ограниченной кривой $p(\Delta)$ на участке Δ_n — Δ_b , называемом доверительным интервалом. Видно, что одной и той же доверительной вероятности соответствуют различные доверительные границы. Дополнительным условием, приводящим к однозначному решению; является требование минимизации доверительного интервала Δ_b — Δ_n при заданной вероятности p_z попадания в этот интервал. Для симметричных законов распределения (в том числе для нормального) выполнение этого требования достигается при симметричном расположении

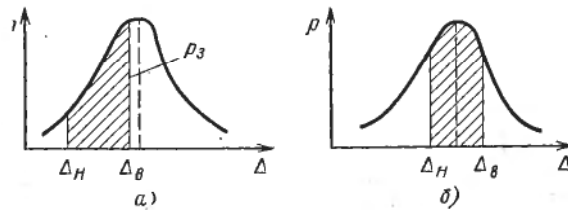
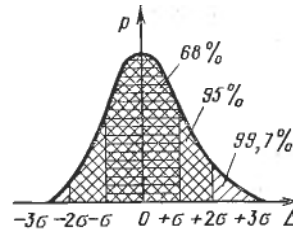


Рис. 2.4. Варианты несимметричного *a* и симметричного *б* расположения границ поля допусков погрешности относительно $M\{\Delta\}$

Рис. 2.5. Доверительные границы и доверительные вероятности погрешности, распределенной по нормальному закону



доверительных границ относительно $M\{\Delta\}$ (см. рис. 2.2). В этом случае доверительный интервал погрешности СИ в долях σ , соответствующий заданной доверительной вероятности, определяется соотношением

$$M\{\Delta\} - k\sigma \leq \Delta \leq M\{\Delta\} + k\sigma, \quad (2.13)$$

где k — коэффициент, зависящий от установленной доверительной вероятности p_z и вида плотности распределения $p(\Delta)$.

Следовательно, для характеристики случайной погрешности необходимо задать два числа: величину самой погрешности (или доверительного интервала) и величину доверительной вероятности. При известной доверительной вероятности можно оценить степень надежности полученного результата. При ответственных измерениях требуется более высокая степень надежности, поэтому нужно выбирать больший доверительный интервал. При обычных измерениях (не требующих очень высокой степени надежности) ограничиваются доверительной вероятностью 0,9 или 0,95.

В случае нормального распределения погрешностей из (2.9), (2.12) и (2.13) следует, что с вероятностью 0,68 погрешность Δ находится в доверительных границах $(\Delta_c - \sigma) - (\Delta_c + \sigma)$; с вероятностью 0,95 — в пределах удвоенной среднеквадратической погрешности $\pm 2\sigma$, с вероятностью 0,997 — в пределах $\pm 3\sigma$ (рис. 2.5). Погрешность, соответствующую доверительному интервалу $\pm 3\sigma$, принято считать практически предельной. Для других значений доверительных вероятностей доверительные границы погрешности определяют по специальным таблицам.

Статистическая обработка результатов наблюдений. Соотношения (2.9)–(2.12) позволяют теоретически определить параметры $M\{\Delta\}$, σ_Δ^2 и установить их смысл. Определить вид функции $p(\Delta)$ и вычислить параметры распределения можно только на основании исчерпывающего статистического материала о случайной величине Δ или, если использовать термины математической статистики, выборки бесконечно большого размера. Однако в реальных условиях при опытным определении погрешности и ее статистических параметров размер выборки всегда ограничен. На основе ограниченного экспериментального материала возможно лишь приближенное определение характеристик погрешности СИ. Найденные из опытных данных приближенные значения параметров распределения называют их оценками.

Пусть выполнено n -кратное измерение неизвестной величины x с помощью СИ, систематические погрешности которого исключены ($\Delta_c = 0$). Результаты наблюдений x_1, x_2, \dots, x_n образуют

выборку размера n . Каждый результат x_i содержит случайную погрешность Δ_i . Используя известный из теории вероятностей закон больших чисел, согласно которому с увеличением размера n выборки возрастает устойчивость средних значений, за оценки математического ожидания и дисперсии измеряемой величины принимаем соответствующие средние значения, вычисляемые по формулам:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = x_0 + \tilde{\Delta}; \quad (2.14)$$

$$\tilde{\sigma}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\Delta_i - \tilde{\Delta})^2, \quad (2.15)$$

где $x_i = x_0 + \Delta_i$ — результат i -го наблюдения; x_0 — действительное значение измеряемой величины; $\tilde{\Delta} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta_i$ — выбо-

рочное среднее случайной погрешности; \bar{x} — оценка математического ожидания (действительного значения) измеряемой величины; $\tilde{\sigma}^2$ — оценка дисперсии результатов наблюдений.

Из (2.15) видно, что выборочная дисперсия результатов наблюдений определяется случайной составляющей погрешностью и равна выборочной дисперсии случайной погрешности.

Для характеристики меры рассеяния наряду с $\tilde{\sigma}^2$ используют также оценку среднеквадратического отклонения случайной величины

$$\tilde{\sigma} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\Delta_i - \tilde{\Delta})^2}. \quad (2.16)$$

Оценки (2.14)–(2.16) являются приближенными, и их точность растет с увеличением n . В частности, при $n \rightarrow \infty$: $\tilde{\Delta} \rightarrow 0$; $\bar{x} \rightarrow x_0$; $\tilde{\sigma}^2 \rightarrow \sigma^2$. При конечном n оценки \bar{x} , $\tilde{\sigma}^2$, как функции случайных величин x_i , Δ_i , также являются величинами случайными. Мерой точности этих оценок являются величины их дисперсий. Для оценки \tilde{x} , например, дисперсия выборочного среднего значения

$$\sigma_{\tilde{x}}^2 = \frac{\sigma^2}{n} \simeq \frac{\tilde{\sigma}^2}{n} = \frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2. \quad (2.17)$$

Таким образом, выборочное среднее значение \bar{x} (результат многократных измерений) является при больших n значительно

более точной оценкой величины x_0 по сравнению с результатом отдельного измерения. Дисперсия результата многократных измерений в n раз меньше, а среднеквадратическая ошибка в \sqrt{n} меньше по сравнению с дисперсией результата однократного измерения. Из (2.16) следует, что при многократных измерениях уменьшается лишь случайная составляющая погрешности СИ.

На основе экспериментальных данных без предварительного определения закона распределения $p(\Delta)$ можно найти следующие нормируемые метрологические характеристики средств измерений.

1. Систематическая составляющая погрешности конкретного экземпляра СИ

$$\tilde{\Delta}_c = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta_i,$$

где n — число опытов; Δ_i — i -я реализация погрешности СИ. Если при приближении к точке x диапазона измерений прибора со стороны больших и меньших значений измеряемой величины значения $\tilde{\Delta}_c$ оказываются неодинаковыми, то систематическая

погрешность $\tilde{\Delta}_c = (\tilde{\Delta}_{cm} + \tilde{\Delta}_{cb})/2$, где $\tilde{\Delta}_{cm} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta_{mi}$; $\tilde{\Delta}_{cb} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta_{bi}$ (Δ_{mi} — i -е значение погрешности при изменении

измеряемой величины со стороны меньших значений до значения x ; Δ_{bi} — то же, со стороны больших значений до значения x).

2. Вариация, определяемая как абсолютное значение разности:

$$\varepsilon = |\Delta_{cm} - \Delta_{cb}|.$$

3. Оценка среднего квадратического отклонения $\tilde{\sigma}(\Delta)$ случайной составляющей погрешности конкретного экземпляра СИ

$$\tilde{\sigma}(\Delta) = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta_{mi} - \tilde{\Delta}_{cm})^2 + \sum_{i=1}^n (\Delta_{bi} - \tilde{\Delta}_{cb})^2}{2n - 1} \right]^{1/2}.$$

Учет погрешностей косвенных измерений. Погрешность результата косвенного измерения складывается из погрешностей результатов прямых измерений. Для нахождения результата косвенного измерения необходимо результаты прямых измерений подставить в уравнение, связывающее искомый результат с результатом прямых измерений.

Если зависимость $x = F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ между величиной x , определяемой косвенным способом, и величинами x_1, x_2, \dots, x_n ,

измеряемыми прямыми методами, известна, то среднеквадратическая погрешность результата косвенного измерения

$$\sigma_x = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\sigma_{\Delta x_i} \partial F / \partial x_i)^2},$$

где $\sigma_{\Delta x_i}$ — среднеквадратические погрешности прямых измерений величин x_1, \dots, x_n ; $\sigma_{\Delta x_i} \partial F / \partial x_i$ — частные среднеквадратические погрешности косвенного измерения.

§ 2.3. МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

В условиях эксплуатации статическая погрешность СИ определяется отклонением реальной статической характеристики $y(x)$ от номинальной (или идеализированной) функции преобразования $y_0(x)$, поэтому обеспечение высокой точности СИ связано с минимизацией отклонения $\Delta y = y(x) - y_0(x)$. Далее будут рассмотрены некоторые основные способы повышения точности измерений; предварительно остановимся подробнее на источниках погрешности Δy и ее слагаемых.

В уравнение измерительного прибора, кроме измеряемой величины x , входит еще ряд конструктивных параметров прибора, которые в процессе эксплуатации могут изменяться, поэтому в общем случае уравнение шкалы прибора можно записать

$$y = F(x, l_1, l_2, \dots, \rho_1, \rho_2, \dots, U, f), \quad (2.18)$$

где l_1, l_2 — размеры деталей прибора, влияющие на его показания; ρ_1, ρ_2 — физические характеристики материалов, влияющие на показания прибора (модуль упругости, магнитная проницаемость и др.); U, f — соответственно напряжение и частота источника питания.

Значения l, ρ, U, f могут отличаться от расчетных (номинальных) из-за технологических факторов и изменений внешних условий в процессе эксплуатации прибора. Используя функциональную зависимость (2.18), можно вычислить погрешность прибора, вызванную изменением значений l, ρ, U, f .

Определим изменение показаний прибора, вызванное изменением только одного параметра, например l_1 (все остальные параметры будем считать постоянными). Значения параметров практически изменяются в очень небольших пределах, поэтому приращение функции можно считать равным ее дифференциалу, т. е.

$$\Delta y_{l_1} = \Delta l_1 \partial y / \partial l_1. \quad (2.19)$$

Отклонение Δl_1 параметра от номинального значения называется *первичной погрешностью*, а выражение (2.19) — *частной погрешностью*. Аналогично можно найти другие частные погрешности, вызываемые отклонением остальных параметров от их номинальных значений.

Суммарная погрешность прибора определяется как сумма его частных погрешностей

$$\Delta y = \Delta y_{i_1} + \Delta y_{i_2} + \dots + \Delta y_{\rho_1} + \Delta y_{\rho_2} + \dots + \Delta y_U + \Delta y_f. \quad (2.20)$$

В ряде случаев известны статические характеристики звеньев, входящих в состав СИ. В этом случае удобнее сначала определить погрешности отдельных звеньев, а по ним рассчитать суммарную погрешность прибора.

В общем виде статическая характеристика произвольного звена имеет вид $y_i = f(x_i, l_1, l_2, \dots, \rho_1, \rho_2, \dots)$, где y_i — выходная величина; x_i — входная величина; $l_1, l_2, \dots, \rho_1, \rho_2$ — геометрические и физические параметры данного звена.

Погрешность данного звена Δy_i создает некоторую частную погрешность прибора $\Delta y_i = \Delta y_i \frac{dy}{dy_i}$. Для нахождения частной производной $\frac{dy}{dy_i}$ составляют уравнение укороченной измерительной цепи, т. е. $y = f(y_i)$, откуда и определяют частную производную $\frac{dy}{dy_i}$.

На основании анализа соотношений (2.18)—(2.20) можно предложить два метода уменьшения погрешностей результата измерений.

Один заключается в повышении тем или иным способом стабильности параметров статической характеристики СИ (2.18), т. е. сведении к минимуму частных погрешностей $\Delta y_{i_1}, \Delta y_{\rho_1}, \Delta y_U, \Delta y_f$ и др. Эти методы повышения точности результата измерений называют конструктивными или технологическими. Стабилизация статической характеристики на основе конструктивных методов включает: изготовление СИ из точных, стабильных элементов, параметры которых мало подвержены внешним влияниям; термостатирование, стабилизацию питания, магнитное и электрическое экранирование СИ или его элементов; применение совершенной технологии и др. Отличительной чертой конструктивных методов является отсутствие в составе СИ структурной избыточности, т. е. включение в СИ только тех измерительных преобразователей, без которых процесс измерения вообще невозможен. Конструктивные методы широко используют. На их основе достигнуты первые успехи на пути повышения точности СИ, поэтому конструктивные методы с полным правом называют классическими. Однако современные требования к точности СИ настолько высоки, что удовлетворить их с помощью только конструктивно-технологических приемов не удастся. В связи с этим конструктивные методы обычно применяют в сочетании с другими способами повышения точности СИ.

Другой метод повышения точности результата измерений заключается во введении в процесс измерения структурной или временной избыточности. Это дает возможность получать дополнительную информацию об измеряемой величине и возникающих при измерении помехах, обработка которой по специальным

алгоритмам позволяет повысить точность результата измерения. Эти способы получили название *структурных методов повышения точности измерений*.

Отличительная особенность структурных методов — возможность получения высокоточных результатов измерений без повышения требований к метрологическим показателям используемых в СИ измерительных преобразователей. Это позволяет использовать в СИ нестабильные и, следовательно, простые и надежные преобразователи, а требуемую точность измерений достигать обработкой дополнительной информации по специальным алгоритмам. При современном уровне развития вычислительной техники выполнение вспомогательных преобразований и вычислительных операций во многих случаях более эффективно и экономично, чем совершенствование конструкции и технологии производства СИ, с целью получения тех же метрологических характеристик.

Структурные методы весьма многообразны. Не останавливаясь на их классификации, выделим некоторые наиболее широко используемые приемы.

Методы уменьшения случайной составляющей погрешности. Эти методы основаны на статистической обработке результатов многократных или многоканальных измерений величины x .

Если выполнено n последовательных независимых измерений величины x , результаты которых обработаны по алгоритму (2.14), то результат многократного измерения \tilde{x} имеет в \sqrt{n} раз меньшую среднеквадратическую погрешность по сравнению с результатом однократного измерения. Таким образом, увеличением числа измерений n можно монотонно уменьшать случайную составляющую погрешности СИ. Однако в реальных условиях число n всегда ограничено. Это ограничение обусловлено: изменением измеряемой величины со временем, т. е. динамикой объекта контроля; неизбежным изменением систематической составляющей погрешности за время многократных измерений.

Другой способ уменьшения составляющей погрешности Δ основан на статистической обработке результатов многоканальных измерений (рис. 2.6). Величину x измеряют с использованием n идентичных параллельных каналов СИ1, СИ2. Результат \tilde{x} вырабатывается вычислительным устройством ВУ по алгоритму (2.14). В такой системе время, необходимое для n преобразований, равно времени одного преобразования, что исключает погрешности от изменения x и Δ_c со времени. Однако необходимость в n измерительных устройствах с идентичными характеристиками существенно усложняет прибор.

Методы уменьшения систематической составляющей погрешности. Из способов уменьшения систематической погрешности выделим широко используемый метод образцовых алгоритмов (или мер). В этом случае процесс измерения состоит из нескольких стадий. Сначала находят измеряемую величину x (рис. 2.7),

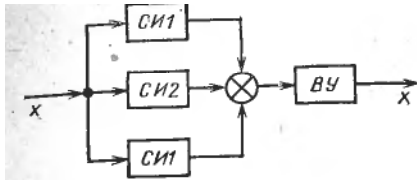


Рис. 2.6. Схема способа уменьшения составляющей случайной погрешности, основанного на статистической обработке результатов многоканальных измерений

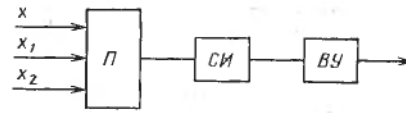


Рис. 2.7. Схема уменьшения систематической погрешности с применением образцовых мер

которой соответствует выходной сигнал СИ $y(x)$. Затем измеряемую величину x переключателем Π отключают и в последующих тактах ко входу СИ последовательно подключают известные меры x_1, x_2 и т. д. Им соответствуют выходные сигналы СИ: y_1, y_2 и т. д. При линейной статической характеристике СИ достаточно использовать две меры. Полученная информация обрабатывается в вычислительном устройстве ВУ, где при линейной статической характеристике СИ реализуется алгоритм

$$\tilde{x} = x_1 + (x_2 - x_1) (y - y_1) / (y_2 - y_1); \quad (2.21)$$

здесь \tilde{x} — результат измерения.

Если имеется плавно регулируемая мера x_m , то процесс измерения осуществляется в два этапа. На первом этапе происходит запоминание отклика СИ $y(x)$ на неизвестную величину x , на втором — к входу СИ подключается регулируемая мера, величина которой изменяется до тех пор, пока $y(x_m)$ не станет равным $y(x)$; отсюда $x = x_m$. Поскольку x_m известно, то известно и x .

Использование методов образцовых мер дает возможность практически полностью исключить систематическую составляющую погрешности. Однако случайная составляющая погрешности при этих методах не уменьшается, а во многих случаях увеличивается.

Рассмотренные приемы основаны на получении дополнительной информации за счет структурно-временной избыточности. Для исключения помех совершенствуют структуру СИ.

Структурные методы уменьшения погрешностей. Рассмотрим сущность этих методов на примере простейшего линейного измерительного преобразователя (ИП). Его реальная статическая характеристика имеет вид

$$y_1 = k_1 x + a_1, \quad (2.22)$$

где x и y_1 — соответственно входной и выходной информативные сигналы ИП; k и a_1 — параметры ИП.

В процессе эксплуатации параметры отклоняются от номинальных значений k_n и a_n : $\Delta k_1 = k_1 - k_n$; $\Delta a_1 = a_1 - a_n$,

что при фиксированном уровне x вызывает погрешность ИП, приведенное значение которой

$$\delta_{\text{ИП}} = \frac{\Delta y_1}{N} = \frac{\Delta k_1 x + \Delta a_1}{k_{1\text{н}} x_{\text{макс}}} = \delta k_1 \frac{x}{x_{\text{макс}}} + \delta a_1 \frac{a_{1\text{н}}}{N}, \quad (2.23)$$

где $N = k_{1\text{н}} x_{\text{макс}}$ — нормирующий множитель, равный изменению сигнала y при изменении x в пределах от 0 до $x_{\text{макс}}$; $\delta k_1 = \Delta k_1 / k_{1\text{н}}$ и $\delta a_1 = \Delta a_1 / a_{1\text{н}}$ — относительные изменения параметров ИП.

В выражении (2.23) первое слагаемое отражает мультипликативную, во второе — аддитивную составляющие погрешности. Усложним теперь исходную структуру, включив параллельно ИП1 со статической характеристикой (2.22) идентичный сравнительный преобразователь (рис. 2.8, а). Если выходной сигнал ИП2 вычитается из выходного сигнала ИП1, то такой составной ИП называется дифференциальным. Его статическая характеристика имеет вид

$$y_2 = k_1 x + a_1 - k_2 x_0 - a_2,$$

где x_0 — значение меры или стандартного образца, подаваемого на вход ИП2.

Приведенная погрешность дифференциального ИП, вычисленная аналогично (2.23), имеет вид

$$\delta_{\text{дИП}} = \frac{\Delta y_2}{N} = \delta k_1 \frac{x}{x_{\text{макс}}} + \frac{a_{1\text{н}}}{N} (\delta a_1 - \delta a_2), \quad (2.24)$$

где $\delta a_2 = \Delta a_2 / a_{2\text{н}}$.

При вычислении (2.24) принято: $k_{1\text{н}} = k_{2\text{н}}$; $a_{1\text{н}} = a_{2\text{н}}$ (но из-за действия помех $k_1 \neq k_2$, $a_1 \neq a_2$); $x_0 = 0$.

Сравнив (2.23) и (2.24), заключаем, что в сопоставимых условиях мультипликативные погрешности дифференциального и одноканального ИП одинаковы. Что касается аддитивной погрешности, то здесь несомненное преимущество имеет дифференциальный ИП, в котором за счет сравнительного канала удается уменьшить, а при полной корреляции случайных величин δa_1 и δa_2 в принципе полностью подавить аддитивные составляющие случайной и систематической погрешностей.

Охватим ИП1 цепью отрицательной обратной связи (рис. 2.8, б). Статическая характеристика такого ИП имеет вид

$$y_{\text{к}} = k_1 x / (1 + k_1 k_0), \quad (2.25)$$

где k_0 — коэффициент преобразования звена в цепи обратной связи.

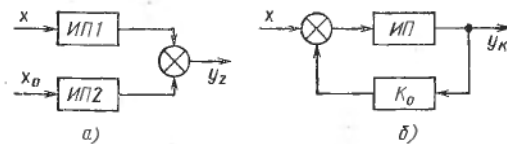


Рис. 2.8. Дифференциальная (а) и компенсационная (б) схемы структурных методов уменьшения погрешностей

Для упрощения записи в (2.25) принято, что $a = 0$. Приведенная погрешность ИП с замкнутой структурной схемой

$$\delta y_{\text{ип}} = \Delta y_{\text{и}} / N_{\text{к}} \approx \delta k_0 x / x_{\text{max}}, \quad (2.26)$$

где $N_{\text{к}} = \frac{k_{\text{и}} x_{\text{max}}}{1 + k_{\text{и}} k_{\text{он}}}$; $\delta k_0 = \frac{\Delta k_0}{k_{\text{он}}}$; $k_1 k_0 \gg 1$.

Величина $\delta y_{\text{ип}}$ не зависит от δk_1 , т. е. введение отрицательной обратной связи позволяет практически устранить изменения коэффициента преобразования (т. е. мультипликативную погрешность) канала прямой передачи информации. Погрешности, возникающие в цепи обратной связи, в такой структуре не подавляются, поэтому ее применение оправдано при $\delta k_0 \ll \delta k_1$.

Таким образом, в указанных условиях применение дифференциальных схем позволяет уменьшить аддитивные составляющие погрешности, а применение структур с обратной связью — мультипликативные составляющие погрешности.

§ 2.4. ИНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЯ

Целью и главным признаком измерения является получение сведений (информации) об измеряемой величине x . Задача измерения возникает в связи с тем, что физической системе, характеризующейся параметром x , присуща исходная неопределенность. В теории информации измерения рассматривают как процесс, в результате которого уменьшается исходная неопределенность в сведениях об измеряемой величине x . Количественной мерой неопределенности величины x является энтропия этой величины $H(x)$. Если x — дискретная случайная величина, характеризующаяся набором n возможных значений x_1, x_2, \dots, x_n , то

$$H(x) = - \sum_{i=1}^n p_i \lg p_i, \quad (2.27)$$

где p_i — вероятность того, что величина x приняла значение x_i .

Поскольку $p_i \leq 1$, то $\lg p_i \leq 0$; для получения $H(x) \geq 0$ в (2.27) перед суммой введен знак минус.

Если x — непрерывная случайная величина, характеризующаяся плотностью вероятности $p(x)$, то

$$H(x) = - \int_{-\infty}^{+\infty} p(x) \lg p(x) dx. \quad (2.28)$$

Таким образом, исходная энтропия измеряемой величины полностью определяется законом распределения ее вероятностей. Единица измерения энтропии зависит от выбора основания логарифма в выражениях (2.27), (2.28). При использовании десятичных логарифмов энтропию определяют в десятичных единицах (дит),

а при выборе натуральных логарифмов используют единицу бит. На практике часто выбирают двоичные логарифмы, что объясняется удобством технической реализации устройств передачи и обработки информации, имеющих два устойчивых положения (реле, триггеры, сигнальные лампы и др.); в этом случае энтропию выражают в двоичных единицах (бит).

В процессе измерения исходная неопределенность (энтропия) величины x должна уменьшаться, поскольку в результате измерения наше знание о величине x возрастает. Следовательно, результатом измерения является информация.

Количество информации I , получаемой при измерении, равно уменьшению исходной неопределенности в результате измерения

$$I = H(x) - H(\Delta), \quad (2.29)$$

где $H(\Delta) = - \int_{-\infty}^{+\infty} p(\Delta) \lg p(\Delta) d\Delta$ — оставшаяся после измерения неопределенность сведений о величине x .

Если в результате измерения установлено истинное значение измеряемой величины, то $H(\Delta) = 0$ и с величины x снимается вся исходная неопределенность. В этом идеализированном случае количество информации I , получаемой при измерении, равно исходной неопределенности $H(x)$. В реальных условиях количество получаемой при измерении информации всегда меньше $H(x)$, так как в любом приборе из-за наличия погрешностей остаточная энтропия $H(x) > 0$. Таким образом, из-за погрешностей средств измерений полностью устранить неопределенность $H(x)$ практически не удается. Поскольку остаточная энтропия $H(\Delta)$ определяется погрешностями средств измерений, ее называют энтропией погрешности или условной энтропией. Из соотношения (2.29) видно, что получаемая при измерении информация о величине x тем больше, чем меньше энтропия погрешности $H(\Delta)$.

С информационной точки зрения, измерение сводится к сокращению области неопределенности измеряемой величины. Допустим, что до проведения измерения величина x заключена в пределах от x_1 до x_2 . Это означает, что вероятность получения значения x меньше x_1 и больше x_2 равна нулю, а вероятность получения значения x где-то в пределах области от x_1 до x_2 равна единице. Если допустить, что плотность вероятности $p(x)$ величины x равномерна (рис. 2.9), то $p(x) = 1/(x_2 - x_1)$ при $x_1 < x < x_2$; $p(x) = 0$ при $x_1 > x > x_2$. После проведения измерения получаем показание прибора $x_{п}$.

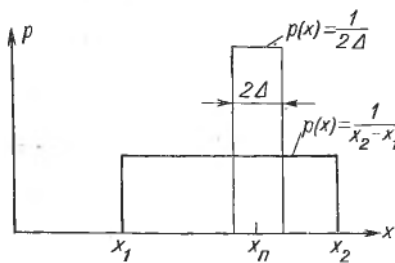


Рис. 2.9. График распределения плотности вероятности

Однако из-за наличия погрешности запишем результат измерения в виде $x_{\text{п}} \pm \Delta_0$, где Δ_0 — принятое за предельное значение погрешности. Это означает, что действительное значение измеряемой величины лежит в пределах от $x_{\text{п}} - \Delta_0$ до $x_{\text{п}} + \Delta_0$, т. е. в пределах области $2\Delta_0$. Если погрешность распределена также по равномерному закону, то $p(\Delta) = 1/2\Delta_0$.

Таким образом, в данном конкретном примере область неопределенности x уменьшилась с $x_2 - x_1$ до 2Δ , т. е. в $(x_2 - x_1)/2\Delta_0$ раз. Следовательно, получение информации об интересующей нас величине заключается в уменьшении неопределенности ее значения. Математически это положение выражается формулой (2.29). При равномерном законе распределения плотности вероятности величины x исходная, или безусловная, энтропия

$$H(x) = - \int_{-\infty}^{+\infty} p(x) \lg p(x) dx = - \int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{x_2 - x_1} \lg \frac{1}{x_2 - x_1} dx = \\ = \lg(x_2 - x_1).$$

Условная энтропия (энтропия результата измерения после получения отсчета $x_{\text{п}}$)

$$H(\Delta) = - \int_{x_{\text{п}} - \Delta_0}^{x_{\text{п}} + \Delta_0} \frac{1}{2\Delta_0} \lg \frac{1}{2\Delta_0} d\Delta = \lg 2\Delta_0. \quad (2.30)$$

Полученное количество информации

$$I = H(x) - H(\Delta) = \lg(x_2 - x_1) - \lg 2\Delta_0 = \lg \frac{x_2 - x_1}{2\Delta_0} = \\ = - \lg \frac{2\Delta_0}{x_2 - x_1}.$$

Величину интервала неопределенности можно выразить также через среднеквадратическую погрешность (или дисперсию). Как известно, дисперсия случайной погрешности $\sigma^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^2 p(\Delta) d\Delta$.

Для равномерного распределения погрешности

$$\sigma^2 = \int_{-\Delta_0}^{+\Delta_0} \Delta^2 \frac{1}{2\Delta_0} d\Delta = \frac{1}{2\Delta_0} \left. \frac{\Delta^3}{3} \right|_{-\Delta_0}^{+\Delta_0} = \frac{\Delta_0^2}{3};$$

отсюда $\sigma = \Delta_0/\sqrt{3}$; $\Delta_0 = \sigma\sqrt{3}$; $2\Delta_0 = 2\sigma\sqrt{3}$. Следовательно, энтропия погрешности $H(\Delta) = \lg 2\sigma\sqrt{3}$.

Если погрешности измерительного прибора распределяются вокруг полученного значения x_n по нормальному закону, т. е.

$$p(\Delta) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta^2}{2\sigma^2}\right), \text{ то}$$

$$H(\Delta) = -\int_{-\infty}^{+\infty} p(\Delta) \lg p(\Delta) d\Delta = \int_{-\infty}^{+\infty} p(\Delta) \left(\lg \sigma\sqrt{2\pi} + \right. \\ \left. + \frac{\Delta^2}{2\sigma^2} \lg e \right) d\Delta = \lg \sigma\sqrt{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} p(\Delta) d\Delta + \frac{1}{2\sigma^2} \lg e \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^2 p(\Delta) d\Delta.$$

Как известно, по условию нормирования $\int_{-\infty}^{+\infty} p(\Delta) d\Delta = 1$ и выражение под знаком интеграла для второго слагаемого определяет дисперсию; поэтому

$$H(\Delta) = \lg \sigma\sqrt{2\pi} + \frac{1}{2} \lg e = \lg(\sigma\sqrt{2\pi e}). \quad (2.31)$$

Это выражение отличается от (2.30) лишь видом произведения под знаком логарифма. Отсюда следует, что с точки зрения информации нормальное распределение приводит к получению точно такого же количества информации, как и равномерное распределение, если $2\Delta_0 = \sigma\sqrt{2\pi e}$ или

$$\Delta_0 = \sigma\sqrt{\pi e/2}. \quad (2.32)$$

Изложенный подход можно использовать и для других законов распределения погрешностей. Все это позволяет заменить любое распределение равномерным с такой же эффективной погрешностью Δ_0 .

В соответствии с этим энтропийным значением погрешности рассматривают погрешность с равномерным законом распределения, которое вносит такую же неопределенность, что и погрешность с заданным законом распределения вероятностей. Математически это определе-

ние сводится к следующему.

Если погрешность с произвольным законом распределения вероятностей имеет энтропию $H(\Delta)$, то эффективный интервал неопреде-

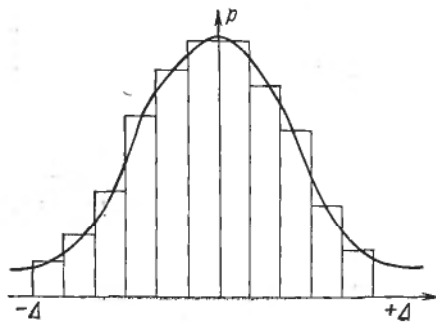


Рис. 2.10. Ступенчатая гистограмма

ленности вне зависимости от вида закона распределения равен $2\Delta_0 = e^{H(\Delta)}$, а энтропийное значение погрешности, определяемое как половина интервала неопределенности:

$$\Delta_0 = \pm 0,5e^{H(\Delta)}. \quad (2.33)$$

Введение понятия энтропийного значения погрешности всегда позволяет погрешность с произвольным законом распределения заменить погрешностью с резко ограниченным равномерным распределением и теми же значениями энтропии.

Зависимость между энтропийным Δ_0 и среднеквадратическим σ значениями погрешности можно представить как $\Delta_0 = k\sigma$. Коэффициент $k = \Delta_0/\sigma$ зависит от вида закона распределения вероятностей погрешности и называется энтропийным коэффициентом данного закона распределения вероятностей.

Из всех возможных законов распределения вероятностей наибольшей энтропией обладает закон нормального распределения, поэтому он имеет наибольший, предельно возможный энтропийный коэффициент, равный [см. выражение (2.32)] $k_n = \sqrt{0,5\pi e} \approx 2,07$. Любое другое распределение, отличное от нормального, может иметь только меньший энтропийный коэффициент. Например, для равномерного закона распределения $\sigma = \Delta_0/\sqrt{3}$ и $k_D = \Delta_0/\sigma = \Delta_0/(\Delta_0/\sqrt{3}) = \sqrt{3} \approx 1,73$.

Наиболее близка к значению энтропийной погрешности оценка по удвоенной среднеквадратической погрешности, т. е. $\Delta_0 = 2\sigma$ (при $k = 2$). С точки зрения теории информации, точность измерений однозначно характеризуется лишь значением энтропийной погрешности измерения $\Delta_0 = k\sigma$. При этом точность не может быть определена каким-то одним из приведенных показателей, а обусловлена их совокупностью. Энтропийное значение погрешности [см. формулу (2.33)] вычисляют по условной энтропии $H(\Delta)$ закона распределения погрешности $p(\Delta)$. Однако при оценке точности мы располагаем не самим законом распределения погрешности $p(\Delta)$, а лишь некоторым числом n конкретных значений случайной величины Δ , подчиняющейся этому закону. На основании этого ограниченного числа результатов можно построить ступенчатую гистограмму (рис. 2.10), в той или иной степени приближающуюся к действительному закону распределения $p(\Delta)$.

Раздел второй

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР

Глава 3

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

§ 3.1. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ШКАЛЫ

Температура — важнейший параметр химико-технологических процессов. В химической промышленности весьма широк диапазон контролируемых температур и разнообразны условия их измерения, поэтому применяют разнообразные методы измерения и измерительные приборы. Температура тела характеризует степень нагретости, которая определяется внутренней кинетической энергией теплового движения молекул. Температуру можно определить как параметр теплового состояния. При контакте тел (газ, жидкость, твердое тело) теплота от одного из них переходит к другому до тех пор, пока значения средней кинетической энергии движения молекул этих тел не будут равны. Для сравнения степени нагретости тел используют изменение какого-либо физического их свойства, зависящего от температуры и легко поддающегося измерению (например, объемное расширение жидкости, изменение электрического сопротивления металла и т. д.).

Чтобы перейти к количественному определению температуры, необходимо установить шкалу температур, т. е. выбрать начало отсчета (нуль температурной шкалы) и единицу измерения температурного интервала (градус).

Температурные шкалы, применяемые до введения единой температурной шкалы (см. ниже), представляют собой ряд отметок внутри температурного интервала, ограниченного двумя легко воспроизводимыми постоянными (основными реперными или опорными) точками кипения и плавления химически чистых веществ. Эти температуры принимали равными произвольным числовым значениям t' и t'' . Таким образом, $1 \text{ град} = (t'' - t')/n$, где t' и t'' — две постоянные легко воспроизводимые температуры; n — целое число, на которое разбит температурный интервал.

Для разметки температурной шкалы чаще всего использовали объемное расширение тел при нагревании, а за постоянные точки принимали температуры кипения воды и таяния льда. На этом принципе основаны температурные шкалы, созданные Ломоносовым, Фаренгейтом, Реомюром и Цельсием. При построении этих

шкала была принята линейная зависимость между объемным расширением жидкости и температурой, т. е.

$$dt = k dV, \quad (3.1)$$

где k — коэффициент пропорциональности (соответствует относительному температурному коэффициенту объемного расширения).

Интегрирование уравнения (3.1) дает

$$t = kV + D, \quad (3.2)$$

где D — постоянная интегрирования.

Для определения постоянных k и D используют две выбранные температуры t' и t'' . Приняв при температуре t' объем V' , а при температуре t'' объем V'' , получим

$$t' = kV' + D; \quad (3.3)$$

$$t'' = kV'' + D. \quad (3.4)$$

Вычтя уравнение (3.3) из уравнений (3.2) и (3.4), получим

$$t - t' = k(V - V'); \quad (3.5)$$

$$t'' - t' = k(V'' - V'). \quad (3.6)$$

Разделив уравнение (3.5) на уравнение (3.6) и выполнив преобразование, получим

$$t = t' + \frac{V - V'}{V'' - V'}(t'' - t'), \quad (3.7)$$

где t' и t'' — температура соответственно таяния льда и кипения воды при нормальном давлении и ускорении свободного падения $980,665 \text{ см/с}^2$; V' и V'' — объемы жидкости, соответствующие температурам t' и t'' ; V — объем жидкости, соответствующий температуре t .

Уравнение (3.7) называется уравнением шкалы температур.

В природе нет жидкостей с линейной зависимостью между коэффициентом объемного расширения и температурой, поэтому показания термометров зависят от природы термометрического вещества (ртути, спирта и т. п.).

С развитием науки и техники возникла необходимость в создании единой температурной шкалы, не связанной с какими-либо частными свойствами термометрического вещества и пригодной в широком интервале температур. В 1848 г. Кельвин, исходя из второго начала термодинамики, предложил определять температуру на основании равенства

$$T_2/(T_2 - T_1) = Q_2/(Q_2 - Q_1),$$

где T_1 и T_2 — температура соответственно холодильника и нагревателя; Q_1 и Q_2 — количество теплоты, соответственно полученной рабочим веществом от нагревателя и отданной холодильнику

(для идеальной тепловой машины, работающей по циклу Карно).

Пусть T_2 равно температуре кипения воды (T_{100}), а T_1 — температуре таяния льда (T_0); тогда, приняв разность $T_2 - T_1 = 100$ град и обозначив количества теплоты, соответствующие этим температурам, через Q_{100} и Q_0 , получим $T_{100} = Q_{100} \times 100 / (Q_{100} - Q_0)$; $T_0 = Q_0 \cdot 100 / (Q_{100} - Q_0)$.

При любой температуре нагревателя

$$T = Q \cdot 100 / (Q_{100} - Q_0). \quad (3.8)$$

Уравнение (3.8) является уравнением термодинамической шкалы температур, которая не зависит от свойств термометрического вещества.

Решением XI Генеральной конференции по мерам и весам в СССР предусмотрено применение двух температурных шкал: термодинамической и международной практической.

В термодинамической шкале Кельвина нижней точкой является точка абсолютного нуля (0 К), а единственной экспериментальной основной точкой — тройная точка воды. Этой точке соответствует значение 273,16 К. Тройная точка воды (температура равновесия воды в твердой, жидкой и газообразной фазах) выше точки таяния льда на 0,01 град. Термодинамическую шкалу называют абсолютной, если в ней за нуль принята точка на 273,16 К ниже точки плавления льда.

Строго говоря, осуществить шкалу Кельвина невозможно, так как уравнение ее выведено из идеального цикла Карно. Термодинамическая шкала температур совпадает со шкалой газового термометра, заполненного идеальным газом. Известно, что некоторые реальные газы (водород, гелий, неон, азот) в широком интервале температур по своим свойствам сравнительно мало отличаются от идеального газа. Так, шкала водородного термометра (с учетом поправки на отклонение свойства реального газа от идеального) представляет собой практически термодинамическую шкалу температур.

Газовые термометры — весьма точные приборы для измерения температур, но работа с ними чрезвычайно сложна, а диапазон измерения температуры относительно узок. Они не получили широкого практического применения. В связи с этим возникла необходимость разработки такой практической температурной шкалы, которая, совпадая с термодинамической и одновременно позволяя расширить температурный диапазон, была бы удобна при измерениях и обеспечивала надежность воспроизведения.

Таковыми свойствами обладает *международная практическая температурная шкала*, основанная на ряде воспроизводимых равновесных состояний, которым соответствуют определенные значения температур (основные реперные точки), и на эталонных приборах, градуированных при этих температурах. В интервале между температурами основных реперных точек интерполяцию выполняют по формулам, устанавливающим связь между пока-

заниями эталонных приборов и значениями международной практической температурной шкалы. Основные реперные точки реализуются как определенные состояния фазовых равновесий некоторых чистых веществ и охватывают интервал температур от $-259,34$ °С (тройная точка равновесия водорода) до $+1064,43$ °С (точка затвердевания золота).

Эталонным прибором, используемым в области температур от $-259,34$ до $+630,74$ °С, является платиновый термометр сопротивления, от $+630,74$ до $+1064,43$ °С — термоэлектрический термометр с термоэлектродами из платинородия (10 % родия) и платины. Для области температур выше $1064,43$ °С температуру по международной практической шкале определяют в соответствии с законом излучения Планка.

Температуру, измеряемую по международной практической шкале, обозначают буквой t , а числовые значения сопровождают знаком °С.

По обеим шкалам (термодинамической и международной) температуру можно выразить как в К, так и в °С в зависимости от начала отсчета (положения нуля) по шкале. Температура по термодинамической шкале связана с температурой по международной практической шкале соотношением $T = t + 273,15$.

На IX Генеральной конференции по мерам и весам в 1948 г. международная практическая температурная шкала была названа шкалой Цельсия. Для международной практической шкалы температур и шкалы Цельсия общей является одна постоянная точка (температура кипения воды); во всех остальных точках эти шкалы существенно различаются, особенно при высоких температурах.

§ 3.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРИБОРОВ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР

В зависимости от принципа действия промышленные приборы для измерения температуры классифицируются по ГОСТ 13417—76 на следующие группы.

Манометрические термометры основаны на изменении давления рабочего вещества при постоянном объеме с изменением температуры.

Термоэлектрические термометры включают термоэлектрический преобразователь (термопару), действие которого основано на использовании зависимости термоэлектродвижущей силы от температуры.

Термометры сопротивления содержат термопреобразователь сопротивления, действие которого основано на использовании зависимости электрического сопротивления чувствительного элемента (проводника или полупроводника) от температуры.

Пирометры излучения; из них наиболее распространены: *квазимонохроматический пирометр*, действие которого основано на использовании зависимости температуры от спектраль-

ной энергетической яркости, описываемой для абсолютно черного тела с достаточным приближением уравнениями Планка и Вина;
пирометры спектрального отношения, действие которых основано на зависимости от температуры тела отношений энергетических яркостей в двух или нескольких спектральных интервалах;

пирометры полного излучения, действие которых основано на использовании зависимости температуры от интегральной энергетической яркости излучения.

Глава 4

МАНОМЕТРИЧЕСКИЕ ТЕРМОМЕТРЫ

Манометрический термометр (рис. 4.1) состоит из термобаллона 1, капиллярной трубки 2 и манометрической части 3—7. Вся система прибора (термобаллон, капиллярная трубка, манометрическая пружина) заполнена рабочим веществом. Термобаллон помещают в зону измерения температуры. При нагревании термобаллона давление рабочего вещества внутри замкнутой системы увеличивается. Увеличение давления воспринимается манометрической трубкой (пружиной), которая воздействует через передаточный механизм на стрелку или перо прибора. Термобаллон обычно изготавливают из коррозионно-стойкой стали, а капилляр — из медной или стальной трубки с внутренним диаметром 0,15—0,5 мм. В зависимости от назначения прибора длина капиллярной трубки может быть различной и находится обычно в пределах следующего ряда: 1; 1,6; 2,5; 4; 6; 10; 16; 25; 40 и 60 м.

Иногда капилляр может отсутствовать, и термобаллон непосредственно соединяют с манометрической частью. Для защиты от механических повреждений капилляр помещают в защитную оболочку из стального плетеного рукава.

В манометрических термометрах применяют одновитковые, многовитковые (геликоидальные) с числом витков от 6 до 9 и спиральные манометрические трубки.

Манометрические термометры широко применяют в химических производствах. Они просты по устройству, надежны в работе, при отсутствии электропривода диаграммы — взрыво- и пожаробезопасны. С помощью этих приборов можно измерять температуру в диапазоне от -150 до $+600$ °С.

Согласно ГОСТ 8624—80 манометрические термометры имеют классы точности 1,0; 1,5; 2,5; 4,0.

Для работы со вторичными приборами изготавливают манометрические термометры с электрической и пневматической дистанционными передачами показаний. В этих приборах температура преобразовывается в унифицированный электрический или пнев-

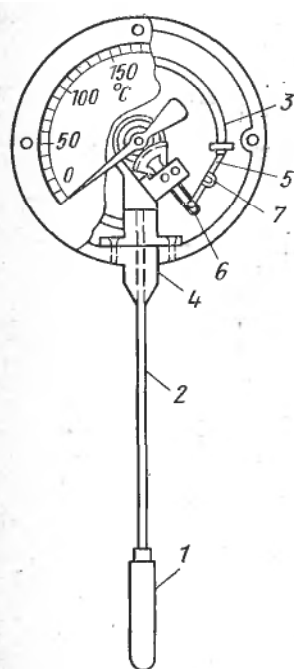


Рис. 4.1. Манометрический термометр с трубчатой пружиной:

1 — термобаллон; 2 — капиллярная трубка; 3 — манометрическая трубка (пружина); 4 — держатель; 5 — поводок; 6 — зубчатый сектор; 7 — биметаллический компенсатор

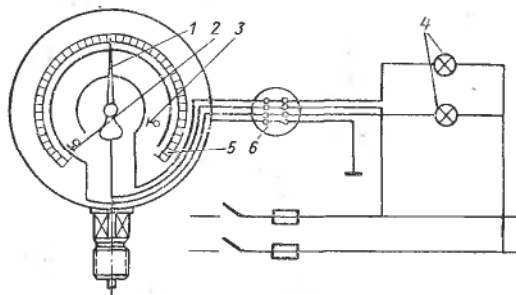


Рис. 4.2. Электрическая схема контактного термометра

матический сигнал. Принципиальные схемы электрической и пневматической систем передачи показаны на рис. 9.7 и 10.3.

Различают следующие типы манометрических термометров: газовые, в которых вся система заполнена газом под некоторым начальным давлением;

жидкостные, в которых система заполнена жидкостью;

конденсационные, в которых термобаллон частично заполнен низкокипящей жидкостью, а остальное пространство термобаллона заполнено парами этой жидкости.

По устройству манометрические термометры всех типов аналогичны. Они бывают показывающими, регистрирующими и контактными.

Контактный термометр (рис. 4.2) состоит из термобаллона, капиллярной трубки и манометрической трубчатой пружины. На стрелке 1 термометра имеется электроконтакт, который при соприкосновении с контактами 2 (минимальной температуры) или 3 (максимальной температуры) замыкает электрическую цепь одной из сигнальных ламп 4. Контакты 2 и 3 устанавливают на заданную температуру по шкале 5 прибора ключом, вставленным в гнездо кнопки, которая укреплена в центре стекла прибора. Прибор подключают к электросети через клеммную коробку 6.

Манометрические газовые термометры основаны на зависимости между температурой и давлением газа, заключенного в герметически замкнутой термосистеме.

Начальное давление в газовых термометрах зависит от пределов температуры и составляет обычно 0,98—4,9 МПа. Чем выше температура, тем ниже давление и наоборот.

Зависимость давления от температуры выражается уравнением

$$p_t = p_0 [1 + \beta (t - t_0)], \quad (4.1)$$

где $\beta = 1/273,15$ — температурный коэффициент расширения газа; t_0 и t — начальная и конечная температура; p_0 — давление рабочего вещества при температуре t_0 .

Шкала термометра равномерная, что является его преимуществом.

В диапазоне измеряемых температур различия свойств реальных и идеальных газов незначительны и учитываются при градуировке термометров.

Из уравнения (4.1) изменение давления $\Delta p = p_t - p_0 = p_0 \beta (t - t_0)$. Начальное давление в системе газового термометра

$$p_0 = \Delta p / [\beta (t - t_0)]. \quad (4.2)$$

Газ для заполнения манометрических термометров должен быть химически инертным, обладать незначительной вязкостью, малой теплоемкостью, легко получаться в чистом виде. Всем этим требованиям наиболее полно удовлетворяет азот. Термометры, заполненные азотом, применяют в диапазоне температур от 0 до +600 °С.

Если в системе термометра относительно большое начальное давление, то влияние колебаний атмосферного давления на показания прибора небольшое и его практически можно не учитывать. Отклонение температуры окружающей среды от +20 °С вызывает погрешность измерения, которую можно подсчитать по приближенной формуле

$$\Delta t_m = \frac{V_m}{V_6} (t_m - t_0),$$

где V_m — объем манометрической пружины; V_6 — объем термобаллона; t_m — температура среды, окружающей манометр; t_0 — температура градуировки прибора (обычно 20 °С).

Погрешность от нагревания капиллярной трубки

$$\Delta t_k = \frac{V_k}{V_6} (t_k - t_0), \quad (4.3)$$

где V_k — объем капиллярной трубки; t_k — температура среды, окружающей капилляр.

Погрешность от изменения температуры для капилляра больше, чем для манометра. Из формулы (4.3) видно, что погрешность возрастает пропорционально объему, а следовательно, и длине капилляра. Она может быть уменьшена увеличением объема

термобаллона при той же длине капилляра. Обычно объем термобаллона составляет 90 % общего объема термометра. Пользуясь формулой (4.3), можно подсчитать наибольшую для данного термобаллона длину капилляра, при которой погрешность Δt_k не будет превышать некоторого заданного значения при данной разности температур.

При правильно выбранном соотношении объемов термобаллона, капилляра и трубчатой пружины термометры с достаточной точностью могут работать без температурной компенсации.

К специфическим недостаткам газовых манометрических термометров относятся: сравнительно большая тепловая инерция, обусловленная низким коэффициентом теплообмена между стенками термобаллона и наполняющим его газом и малой теплопроводностью газа; большие размеры термобаллона, что затрудняет его установку на трубопроводах малого диаметра; необходимость частой проверки. Последнее вызвано тем, что в процессе эксплуатации газовых термометров возможны нарушение герметичности и утечка газа, что не всегда можно сразу заметить.

Манометрические жидкостные термометры. В приборах этого типа всю систему термометра заполняют жидкостью под некоторым начальным давлением. К жидкостям, применяемым для заполнения, предъявляют следующие требования: возможно больший коэффициент объемного расширения, высокая теплопроводность, небольшая теплоемкость и химическая инертность к материалу термометра. Обычно применяют силиконовые жидкости. Предел измерения температуры от -150 до $+300$ °С. При повышении температуры термобаллона от t_0 до t жидкость в нем расширяется, избыточный объем вытесняется в капилляр и манометрическую трубку. Жесткость термобаллона и капилляра значительно больше жесткости манометрической трубки, поэтому увеличение объема системы происходит благодаря изменению объема манометрической трубки. При деформации манометрической трубки ее свободный конец перемещается.

Избыточный объем жидкости ΔV , вытесненной из термобаллона,

$$\Delta V = V_0 (\beta - 3\alpha)(t - t_0), \quad (4.4)$$

где β — температурный коэффициент объемного расширения жидкости; α — температурный коэффициент линейного расширения материала термобаллона; V_0 — объем жидкости в термобаллоне при температуре t_0 .

Как следует из уравнения (4.4), изменение объема жидкости при нагревании является линейной функцией температуры; поэтому жидкостные термометры, как и газовые, имеют равномерную шкалу.

Для предохранения жидкости от закипания в термометре обеспечивается начальное давление порядка 1,47—1,96 МПа.

Благодаря большой теплопроводности жидкости термобаллон термометра сравнительно быстро принимает температуру измеряемой среды. Однако по этой же причине погрешности от колебания температуры окружающей среды у жидкостных термометров больше, чем у газовых. Температурные погрешности подсчитывают по формулам, используемым для газовых термометров. При значительной длине капилляра (больше 0,6—10 м) для жидкостных термометров применяют компенсационные устройства в виде биметаллического компенсатора (см. рис. 4.1).

Для жидкостных термометров следует также учитывать погрешность, вызванную различным положением термобаллона относительно манометра по высоте. Эта погрешность может быть компенсирована установкой стрелки или пера прибора с помощью механического корректора на ноль или начало шкалы после монтажа термометра.

Жидкость практически несжимаема, поэтому изменение атмосферного давления не влияет на показания прибора.

Манометрические конденсационные термометры. В конденсационных термометрах термобаллон обычно заполняют на $\frac{2}{3}$ объема низкокипящей жидкостью. Перед заполнением термометра воздух из системы удаляют. В замкнутой системе термометра всегда поддерживается динамическое равновесие одновременно протекающих процессов испарения и конденсации. При повышении температуры усиливается испарение жидкости и увеличивается упругость пара, а в связи с этим усиливается также и процесс конденсации. В конечном итоге насыщенный пар достигает некоторого определенного давления, строго отвечающего температуре.

Среда, заполняющая капилляр и манометрическую трубку, служит передатчиком давления независимо от того, жидкая она или газообразная. Так как зависимость давления насыщенного пара от температуры однозначна только до критической температуры, то верхний предел шкалы термометра должен быть ниже критической температуры данной жидкости. Давление пара, изменяясь с температурой, передается через капилляр манометрической пружине. Изменение давления насыщенного пара непропорционально изменению температуры, поэтому шкала конденсационного термометра неравномерная. Это один из недостатков конденсационных термометров. Изменение температуры капилляра и манометрической трубки не влияет на давление в системе конденсационного термометра; длина капилляра у термометров такого типа ограничивается в основном трением жидкости в капилляре. Для получения равномерной шкалы конденсационные термометры некоторых типов снабжают специальным дополнительным устройством.

Жидкости для заполнения термометров должны быть химически чистыми, а точка их кипения — достаточно низкой, чтобы обеспечить необходимую величину давления в пределах измеря-

емых температур. Кроме того, жидкости не должны взаимодействовать (химически) на материал термометра. В диапазоне температур от -50 до $+300$ °С для заполнения термобаллона используют различные низкокипящие жидкости.

Количество жидкости в термобаллоне не имеет существенного значения. Важно только, чтобы при наиболее низкой измеряемой температуре в термобаллоне имелось некоторое количество насыщенного пара, а при наиболее высокой температуре оставалось некоторое количество неиспарившейся жидкости. Термобаллон должен быть заполнен с таким расчетом, чтобы входящий в него открытый конец капиллярной трубки был во всех случаях погружен в жидкость. Нижний предел измерения конденсационным термометром ограничивается определенной величиной давления пара.

Конденсационные термометры более чувствительны, чем термометры других типов. Это объясняется тем, что давление насыщенного пара очень быстро изменяется с температурой.

Деформация манометрической трубки пропорциональна избыточному давлению насыщенных паров жидкости, т. е. разности давления паров и атмосферного давления, поэтому изменение атмосферного давления влияет на показания прибора. Для уменьшения погрешности необходимо, чтобы давление насыщенных паров рабочей жидкости в диапазоне измеряемых температур было значительно больше атмосферного давления.

Глава 5

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ТЕРМОМЕТРЫ

§ 5.1. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

В основу измерения температуры термоэлектрическими термометрами положен термоэлектрический эффект, заключающийся в том, что в замкнутой цепи термоэлектрического преобразователя (термопары), состоящего из двух или нескольких разнородных проводников (рис. 5.1), возникает электрический ток, если хотя бы два места соединения (спая) проводников имеют разные температуры. Спай, имеющий температуру t , называется рабочим, а спай, имеющий постоянную температуру t_0 , — свободным. Проводники A и B называются термоэлектродами. Термоэлектрический эффект объясняется наличием в металле свободных электронов, число которых в единице объема различно для разных металлов. Предположим, что в спае с температурой t электроны из металла A диффундируют в металл B в большем количестве, чем в обратном направлении; поэтому металл A заряжается положительно, а металл B — отрицательно. Электрическое поле,

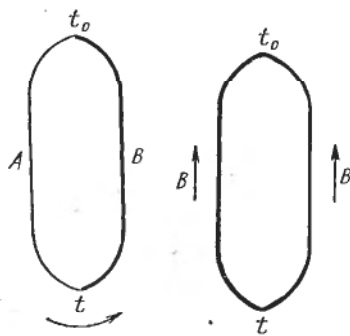


Рис. 5.1. Термоэлектрическая цепь из двух разнородных проводников

Рис. 5.2. Термоэлектрическая цепь из однородных проводников

возникающее в месте соприкосновения проводников, препятствует этой диффузии, и когда скорость диффузии электронов станет равна скорости их обратного перехода под влиянием установившегося электрического поля, наступает состояние подвижного равновесия. При таком состоянии между проводниками *A* и *B* возникает некоторая разность потенциалов.

Если спаяны однородные проводники (рис. 5.2), концы которых нагреты до разных температур, то свободные электроны диффундируют из более нагретых частей проводника в менее нагретые с большей интенсивностью, чем в обратном направлении. Более нагретые концы проводников заряжаются положительно до тех пор, пока не наступает равновесное состояние за счет создания разности потенциалов, действующей в направлении, обратном тепловой диффузии электронов.

Электронная теория дает лишь физическое (качественное) объяснение термоэлектрического эффекта. Количественное определение термо-ЭДС на основании этой теории невозможно, так как число свободных электронов, приходящихся на единицу объема, не поддается количественному учету, и неизвестен закон их изменения с изменением температуры.

Из сказанного следует, что в простейшей термоэлектрической цепи, составленной из двух разнородных проводников *A* и *B* (см. рис. 5.1), возникают четыре различные термо-ЭДС: две термо-ЭДС в местах спаев проводников *A* и *B*, термо-ЭДС на конце проводника *A* и термо-ЭДС на конце проводника *B*.

Учитывая оба фактора, определяющие суммарную термо-ЭДС замкнутой цепи из двух проводников *A* и *B*, спаи которых нагреты до температур *t* и *t*₀, обходя цепь в направлении против часовой стрелки, получим

$$E_{AB}(tt_0) = e_{AB}(t) + e_{BA}(t_0), \quad (5.1)$$

где $E_{AB}(tt_0)$ — суммарная термо-ЭДС, определяемая действием обоих факторов; $e_{AB}(t)$ и $e_{BA}(t_0)$ — термо-ЭДС, обусловленные контактной разностью потенциалов и разностью температур концов проводников *A* и *B*,

Если температура спаев одинакова, то термо-ЭДС в цепи равна нулю, так как в обоих случаях возникают термо-ЭДС, равные по величине и противоположно направленные. Следовательно, при $t = t_0$: $E_{AB}(t_0) = e_{AB}(t_0) + e_{BA}(t_0) = 0$, откуда $e_{BA}(t_0) = -e_{AB}(t_0)$. Подставив последнее выражение в уравнение (5.1), получим

$$E_{AB}(tt_0) = e_{AB}(t) - e_{AB}(t_0), \quad (5.2)$$

откуда следует, что термо-ЭДС представляет собой сложную функцию двух переменных величин t и t_0 , т. е. температур обоих спаев.

Поддерживая температуру одного из спаев постоянной, например, полагая $t_0 = \text{const}$, получим

$$E_{AB}(tt_0) = f(t). \quad (5.3)$$

Если для данного термоэлектрического преобразователя экспериментально, т. е. путем градуировки, найдена зависимость (5.3), то измерение температуры сводится к определению термо-ЭДС термометра.

§ 5.2. ВКЛЮЧЕНИЕ ТРЕТЬЕГО ПРОВОДНИКА В ЦЕПЬ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ

Для включения измерительного прибора необходимо разорвать электрическую цепь. Разрыв можно произвести в спае с температурой t_0 (рис. 5.3) или в одном из термоэлектродов (рис. 5.4). Несмотря на внешнее отличие схем, показанных на рис. 5.3 и 5.4, от схемы на рис. 5.1, термо-ЭДС, развиваемые термоэлектрическим преобразователем (ТЭП), одинаковы, если температуры t , t_0 и температуры концов проводника C также одинаковы.

Для схемы на рис. 5.3

$$E_{ABC}(tt_0) = e_{AB}(t) + e_{BC}(t_0) + e_{CA}(t_0).$$

Если $t = t_0$, т. е. температуры спаев равны, то

$$E_{ABC}(tt_0) = e_{AB}(t_0) + e_{BC}(t_0) + e_{CA}(t_0) = 0. \quad (5.4)$$

Из последнего уравнения очевидно, что $e_{BC}(t_0) + e_{CA}(t_0) = -e_{AB}(t_0)$. Подставив это значение в уравнение (5.4), получим уравнение (5.2).

Для схемы на рис. 5.4

$$E_{ABC}(tt_0) = e_{AB}(t) + e_{BC}(t_1) + e_{CB}(t_1) + e_{BA}(t_0). \quad (5.5)$$

Если учесть далее, что $e_{BC}(t_1) = -e_{CB}(t_1)$ и $e_{BA}(t_0) = -e_{AB}(t_0)$, то уравнение (5.5) превращается в уравнение (5.2).

Из этого следует, что термо-ЭДС термоэлектрического термометра не изменяется от введения в его цепь третьего проводника, если концы этого проводника имеют одинаковые температуры. Практически это означает, что в цепь ТЭП можно включать соединительные провода, измерительные приборы. Чаще всего тре-

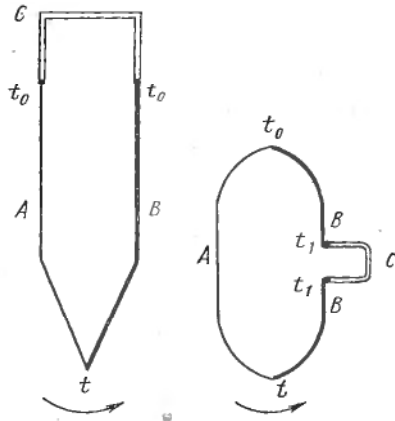


Рис. 5.3. Цепь с третьим проводником C , включенным в спай ТЭП

Рис. 5.4. Цепь с третьим проводником C , включенным в термоэлектрод ТЭП

тый проводник включают по схеме, показанной на рис. 5.3. Способ изготовления спаев ТЭП (сварка, пайка) не влияет на величину термо-ЭДС термометра, если размеры их таковы, что температура во всех точках одинакова.

При различных температурах концов третьего проводника термо-ЭДС термоэлектрического термометра уменьшится на величину термо-ЭДС паразитной пары AC (см. рис. 5.3) или BC (см. рис. 5.4) при температурах на концах проводника t_1 и t_1' или t_0 и t_0' . В связи с этим в термоэлектрической цепи желательно применять проводники, незначительно различающиеся по термоэлектрическим свойствам от термоэлектродов ТЭП.

§ 5.3. ПОПРАВКА НА ТЕМПЕРАТУРУ СВОБОДНЫХ КОНЦОВ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ

Выше установлено, что термо-ЭДС преобразователя является функцией измеряемой температуры лишь при условии постоянства температуры t_0 .

Термоэлектрический преобразователь градуируют при определенной постоянной температуре t_0 (обычно при $t_0 = 0^\circ\text{C}$, реже при $t_0 = 20^\circ\text{C}$). При измерениях температура t_0' может отличаться от температуры градуировки. В этом случае необходимо вносить поправку. Если $t_0' > t_0$, то $E_{AB}(tt_0') < E_{AB}(tt_0)$. Разность $E_{AB}(tt_0) - E_{AB}(t_0t_0')$ и представляет собой поправку. Эту разность можно представить в виде $E_{AB}(tt_0) - E_{AB}(tt_0') = e_{AB}(t) - e_{AB}(t_0) - e_{AB}(t) + e_{AB}(t_0)$ или после сокращения $E_{AB}(tt_0) - E_{AB}(tt_0') = e_{AB}(t_0) - e_{AB}(t_0')$. Величину поправки можно записать в виде $e_{AB}(t_0) - e_{AB}(t_0') = E_{AB}(t_0't_0)$. Следовательно, истинное значение термо-ЭДС

$$E_{AB}(tt_0) = E_{AB}(tt_0') \pm E_{AB}(t_0't_0). \quad (5.6)$$

Знак плюс в формуле (5.6) относится к случаю, когда $t_0' > t_0$, минус — к случаю, когда $t_0' < t_0$.

Величину поправки $E_{AB}(t_0^*t_0)$ можно получить для данного ТЭП из градуировочной таблицы или (при небольших значениях разности $t_0^* - t_0$) по характеристической кривой.

§ 5.4. ТЕРМОЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ

Любая пара разнородных проводников может образовать ТЭП. Однако не всякий ТЭП пригоден для практического применения, так как современная техника предъявляет к материалам термоэлектродов определенные требования: устойчивость к воздействию высоких температур, постоянство термо-ЭДС во времени, возможно большая величина термо-ЭДС и однозначная зависимость ее от температуры, небольшой температурный коэффициент электрического сопротивления и большая электропроводимость, воспроизводимость термоэлектрических свойств, обеспечивающая взаимозаменяемость термоэлектрических термометров.

Всем указанным требованиям не удовлетворяет полностью ни один из известных термоэлектродных материалов, поэтому на практике приходится пользоваться различными материалами в разных пределах измеряемых температур.

Основные характеристики применяемых на практике термоэлектродных материалов приведены в табл. 5.1.

Для всех металлов и сплавов функциональная зависимость термо-ЭДС от температуры сложна, и выразить ее аналитически затруднительно. Исключение составляет лишь пара платиновых — платина, для которой зависимость термо-ЭДС от темпе-

Т а б л и ц а 5.1

Основные характеристики термоэлектродных материалов

Материал	Полярность	Термо-ЭДС в паре с платиной при $t = 100^\circ\text{C}$, $t_0 = 0^\circ\text{C}$, мВ	Удельное электрическое сопротивление при 20°C , Ом·мм ² /м	Температурный коэффициент электрического сопротивления, $\alpha \cdot 10^3$, 1/°C
Платина	—	0	0,11	3,9
Платинородий (10 % родия)	+	+0,64	0,18	1,67
Хромель	+	От +2,77 до +3,13	0,67	0,5
Алюмель	—	От —1,02 до +1,38	0,33	1
Копель	—	От —3,82 до —4,18	0,47	0,1
Железо	+	От +1,57 до +1,93	0,0918	6,25—6,57
Медь	+	+0,76	0,017	4,25
Константан	—	—3,4	0,46	$(1-4) \cdot 10^{-2}$

ратуры в интервале от 300 до 1300 °С при температуре $t = 0$ °С достаточно точно совпадает с параболой

$$E(t, t_0) = a + bt + ct^2,$$

где a , b и c — постоянные, определяемые по температурам затвердевания сурьмы (630,74 °С), серебра (961,93 °С) и золота (1064,43 °С).

В СССР по ГОСТ 3044—77 принято шесть типов технических ТЭП с металлическими термоэлектродами.

Платинородий (90 % Pt + 10 % Rh) — *платиновые ТЭП* (тип ТПП). В зависимости от назначения эти преобразователи подразделяются на эталонные, образцовые и рабочие.

Эталонные ТЭП служат для поверки образцовых ТЭП, образцовые ТЭП — для поверки рабочих ТЭП.

Назначение ТЭП определяет высокие требования к чистоте платины, идущей на их изготовление. Платина должна удовлетворять условию $R_{100}/R_0 \geq 1,391$; здесь R_{100} и R_0 — сопротивление проволоки при температуре соответственно 100 и 0 °С.

Платинородий — платиновые ТЭП надежно работают в нейтральной и окислительной средах, но быстро разрушаются в восстановительной атмосфере, особенно при наличии окислов металла и кремнезема вблизи термометра. Вредно действуют на платину пары металла и углерод (особенно окись углерода); поэтому при промышленных измерениях требуется тщательная изоляция ТЭП от непосредственного воздействия измеряемой среды. ТЭП типа ТПП по жаростойкости и постоянству термо-ЭДС лучшие из всех существующих. При правильной эксплуатации они сохраняют постоянство своей градуировки в течение весьма длительного времени. К недостаткам ТЭП этого типа следует отнести малую развиваемую термо-ЭДС по сравнению с другими ТЭП.

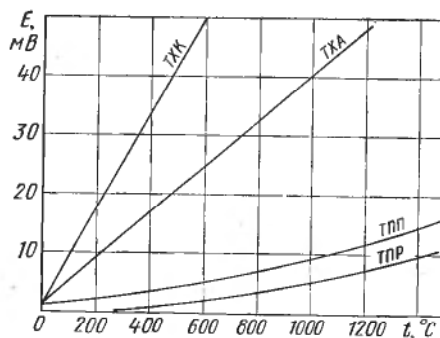
Платинородий (30 % родия) — *платинородиевый* (6 % родия) ТЭП (тип ТПР). Особенностью ТЭП является то, что он развивает очень малую термо-ЭДС (0,04 мВ при 120 °С и 0,002 мВ при 20 °С), что не требует введения поправки на температуру свободных концов.

ТЭП типа ТПП и ТПР платиновой группы изготавливают обычно в виде проволоки диаметром 0,5 или 1 мм, которую изолируют фарфоровыми бусами или трубками.

Хромель-алюмелевый (94 % Ni + 2 % Al + 2,5 % Mn + + 1 % Si + 0,5 % примеси) ТЭП (тип ТХА) применяют для измерения температур до 1300 °С. Кривая зависимости термо-ЭДС от температуры для ТЭП этого типа близка к прямой. Большое содержание никеля в сплаве обеспечивает стойкость ТЭП против окисления и коррозии. Восстановительная среда вредно действует на хромель-алюмелевый ТЭП.

Хромель-копелевый (56 % Cu + 44 % Ni) ТЭП (тип ТХК) из всех стандартных ТЭП развивает наибольшую термо-ЭДС,

Рис. 5.6. Характеристические кривые некоторых стандартных термоэлектрических преобразователей



что позволяет изготавливать термоэлектрические термометры с узкой температурной шкалой, например с диапазоном 0—300 °С.

Стандартные ТЭП типа ТХА и ТХК изготавливают из проволоки диаметром 0,7—3,2 мм и изолируются керамическими бусами.

Вольфрам-рений (5 % рения) — вольфрам-рениевый (20 % рения) (тип ТВР) ТЭП и вольфрам-рений (10 % рения) — вольфрам-рениевый (20 % рения) ТЭП применяют для измерения температур до 2300 °С в нейтральной и восстановительной средах, а также в вакууме. Указанные ТЭП используют для измерения температуры расплавленных металлов.

В особых случаях применяют и нестандартные ТЭП. Из них сравнительно широко используют медь-константановые (60 % Cu + 40 % Ni), железо-константановые, медь-копелевые и железо-копелевые. Следует учитывать, что железо в присутствии влаги может корродировать; его термоэлектрические свойства в связи с этим изменяются. Нестандартные ТЭП при изготовлении обязательно градуируют.

Для измерения высоких температур (до 2300 °С) применяют вольфрам-молибденовые ТЭП, кроме молибдена содержат 0,5 % алюминия. Их недостатки — быстрое окисление и хрупкость вольфрама и молибдена при высоких температурах, малая термо-ЭДС, отсутствие стандартной характеристики (необходимость индивидуальной градуировки).

В термоэлектродвигателях, термоэлектрорефрижераторах, различных измерительных приборах применяют также полупроводниковые ТЭП с термо-ЭДС, в 5—10 раз большей термо-ЭДС обычных ТЭП из металлов и металлических сплавов. В качестве термоэлектродных материалов в этих ТЭП применяют сплавы ZnSb и CdSb.

На рис. 5.5 приведены характеристики стандартных наиболее распространенных ТЭП; в табл. 5.2 указаны их основные параметры.

В случаях, когда требуется измерить небольшую разность температур или получить большую термо-ЭДС, применяют дифференциальные ТЭП и термобатареи, представляющие собой несколько последовательно соединенных ТЭП (рис. 5.6 и 5.7).

Таблица 5.2

Основные данные ТЭП

Материалы термоэлектродов	Обозначение градуировки	Нижний температурный предел измерений, °С	Верхний температурный предел измерений, °С, при применении		Термо-ЭДС ($t = 100^\circ\text{C}$, $t_0 = 0^\circ\text{C}$), мВ
			длительном	кратковременном	
Платинородий (10 % родия)—платина	ПП	-20	1300	1600	0,643
Платинородий (30 % родия)—платинородий (6 % родия)	ПР-30/6	300	1600	1800	0
Хромель-алюмель	ХА	-50	1000	1300	4,10
Хромель-копель	ХК	-50	600	800	6,95
Вольфрам-рений (5 % рения)—вольфрам-рений (20 % рения)	ВР-5/20	800	1800	2300	—
Вольфрам-рений (10 % рения)—вольфрам-рений (20 % рения)	ВР-10/20	100	1800	2300	—
Железо-копель	—	0	600	800	5,75
Железо-константан	—	-200	600	800	5,11
Медь-копель	—	0	400	600	4,75
Медь-константан	—	-200	300	400	4,16

Суммарная термо-ЭДС дифференциального ТЭП

$$E_{AB}(t_1 t_2) = e_{AB}(t_1) + e_{BC}(t'_0) + e_{CB}(t''_0) + e_{BA}(t_2) + e_{AC}(t'''_0) + e_{CA}(t_0). \quad (5.7)$$

Если $t_0 = t'_0 = t''_0 = t'''_0$, то $e_{CA}(t_0) + e_{AC}(t'''_0) = 0$ и $e_{BC}(t'_0) + e_{CB}(t''_0) = 0$. Подставив эти выражения в уравнение (5.7), получим

$$E_{AB}(t_1 t_2) = e_{AB}(t_1) + e_{BA}(t_2) = e_{AB}(t_1) - e_{AB}(t_2). \quad (5.8)$$

Для соблюдения условия $t_0 = t'_0 = t''_0 = t'''_0$ свободные концы ТЭП выводят на одну общую панель. Абсолютное значение температуры t_0 не влияет на показания дифференциального ТЭП.

Термоэлементы одного и того же типа соединяют в термобатареи последовательно таким образом, что в соединении всегда имеются разнородные термоэлементы.

Термоэлектродвижущая сила термобатареи, состоящей из n элементов:

$$E = e_{AB}(t_1) + e_{BA}(t'_0) + e_{AB}(t_2) + e_{AB}(t''_0) + e_{AB}(t_3) + e_{BA}(t'''_0) + \dots + e_{AB}(t_{n-1}) + e_{AB}(t^{n-1}_0) + e_{AB}(t_n) + e_{BC}(t^n_0) + e_{CA}(t_0). \quad (5.9)$$

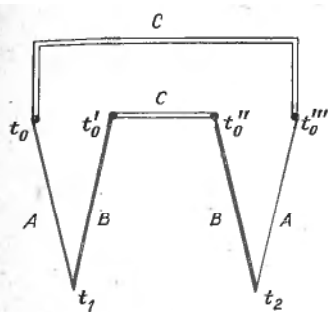


Рис. 5.6. Схема дифференциального ТЭП

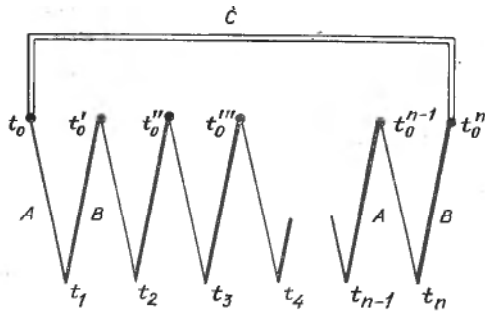


Рис. 5.7. Схема термобатарей

Учитывая, что $t_1 = t_2 = t_3 = \dots = t_{n-1} = t_n = t$, $e_{CA}(t_0) + e_{BC}(t_0) = -e_{AB}(t_0)$ и $e_{BA} = -e_{AB}$.

Уравнению (5.9) можно придать вид

$$E = [e_{AB}(t) - e_{AB}(t_0)]n = nE_{AB}(tt_0), \quad (5.10)$$

где $E_{AB}(tt_0)$ — термо-ЭДС одного термоэлемента, состоящего из термоэлектродов A и B с концами при температурах t и t_0 ; n — число термоэлементов, соединенных последовательно.

Конструктивное оформление термоэлектрических термометров разнообразно и зависит главным образом от условий их применения. Как правило, рабочий спай промышленных ТЭП изготовляют сваркой в пламени вольтовой дуги. ТЭП из неблагородных металлов сваривают под слоем флюса, а ТЭП платиновой группы — без флюса. Пайку применяют только при изготовлении нестандартных лабораторных ТЭП из очень тонкой проволоки.

Независимо от конструкции ТЭП должен удовлетворять следующим требованиям. Изоляция термоэлектродов должна исключать возможность короткого замыкания и электрических утечек. Термоэлектроды должны быть защищены от механических повреждений и химического воздействия измеряемой среды. Термоэлектродные провода должны быть надежно подключены к ТЭП.

Для электрической изоляции термоэлектродов обычно применяют фарфор в виде коротких одноканальных или двухканальных трубок, бус. Одноканальными трубками изолируют толстые термоэлектродные проволоки, двухканальными — тонкие диаметром менее 1 мм. Для агрессивных сред применяют защитные трубки из металлокерамики или стальные защитные трубки покрывают слоем тугоплавкой эмали.

Из специальных термоэлектрических термометров следует указать многозонный термометр, применяемый для позонного измерения температуры в вертикальных аппаратах (колонны синтеза аммиака, метанола и др.). Корпус такого термометра представляет собой трубу необходимой длины, в которую опущен пучок изолированных один от другого ТЭП различной длины. Свободные

концы каждого ТЭП укреплены под винтами фарфоровой контактной колодки. Соединительные провода из арматуры термометра выведены через специальные сальниковые уплотнения.

§ 5.5. СПОСОБЫ КОМПЕНСАЦИИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СВОБОДНЫХ КОНЦОВ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ

Правильное измерение температуры возможно лишь при постоянстве температуры свободных концов, обеспечиваемом применением соединительных проводов и специальных термостатирующих устройств. Соединительные провода в данном случае предназначены для удаления свободных концов ТЭП возможно дальше от объекта измерения, т. е. от зоны с меняющейся температурой. Соединительные провода должны быть термоэлектрически подобны термоэлектродам ТЭП, их целесообразно называть термоэлектродными проводами.

Как правило, термоэлектродные провода для ТЭП, изготовленных из неблагородных металлов, выполняют из тех же материалов, из которых изготовлены термоэлектроды ТЭП. Исключение составляет хромель-алюмелевый ТЭП, для которого с целью уменьшения сопротивления линии в качестве термоэлектродных проводов часто применяют медь в паре с константаном.

Для платинородий-платиновых ТЭП в качестве термоэлектродных проводов используют медь в паре с медноникелевым сплавом (99,4 % Cu + 0,6 % Ni). Эти провода при температуре до 100 °С в паре развивают такую же термо-ЭДС, которую развивает и платинородий-платиновый ТЭП. Для ТЭП типа ТВР применяют термоэлектродные провода из меди (98,2 %) и никеля (1,8 %).

Для правильного измерения обязательно соблюдение равенства температур в точках 1 и 2 (рис. 5.8). Это равенство обеспечивается тем, что указанные точки расположены близко одна к другой в головке ТЭП. Как видно из рис. 5.8, свободные концы удалены от головки ТЭП на длину термоэлектродных проводов, что обеспечивает термостатирование свободных концов. От термоэлектродных проводов до измерительного прибора 3 (милливольтметр) можно применять медные провода. Иногда на всем протяжении от ТЭП до измерительного прибора применяют термоэлектродные провода, что облегчает введение поправки на температуру свободных концов. Однако при этом надо учитывать, что термоэлектродные провода обладают относительно большим сопротивлением. Основные технические данные термоэлектродных проводов приведены в специальной справочной литературе.

В лабораторных условиях температуру свободных концов обычно поддерживают равной 0 °С. В этом случае места

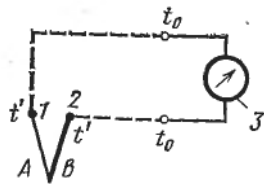


Рис. 5.8. Схема включения соединительных проводов

Рис. 5.9. Электрическая схема автоматической компенсации температуры свободных концов термометра:

1 — компенсационный мост; 2 — термометр;
3 — милливольтметр; 4 — источник питания

спая погружают в пробирки с маслом, которые, в свою очередь, помещают в сосуд Дьюара, наполненный тающим льдом. Свободные концы могут находиться и при комнатной температуре, но при этом они должны быть погружены в сосуд с маслом, температуру которого контролируют.

В производственных условиях для автоматического введения поправки на температуру свободных концов применяют мостовые электрические схемы (рис. 5.9). ТЭП включают последовательно с неуравновешенным мостом, три плеча которого R_1 , R_2 и R_3 выполнены из манганина, а четвертое R_4 — из меди. Мост питается от стабилизированного источника питания. Резистор R_a служит для подгонки подаваемого на мост напряжения до нужного значения. При постоянном напряжении источника питания изменением сопротивления резистора R_a можно настраивать мост для работы с ТЭП различных градуировок. От ТЭП до компенсационного моста прокладывают термоэлектродные провода, от моста до измерительного прибора — медные.

При градуировочной температуре свободных концов ТЭП мост находится в равновесии и разность потенциалов на вершинах моста c и d равна нулю. С изменением температуры свободных концов меняется сопротивление резистора R_4 и нарушается

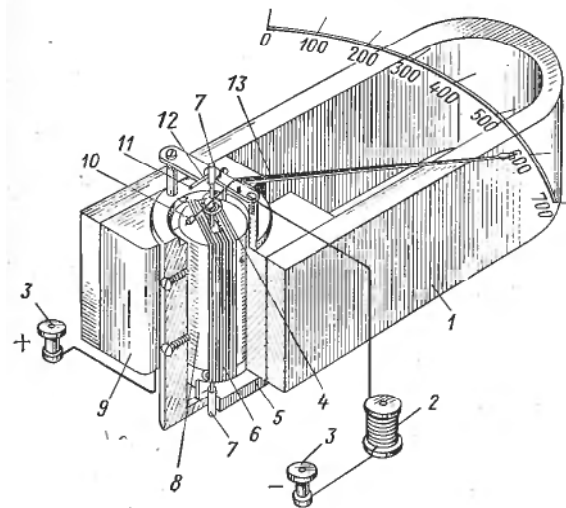
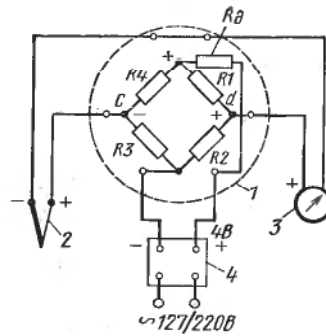


Рис. 5.10. Магнитная и подвижная системы милливольтметра:

1 — постоянный магнит; 2 — манганиновая катушка; 3 — зажимы; 4 — пружина; 5 — стойка; 6 — рамка; 7 — агатовые подпятники; 8 — сердечник; 9 — полюсный наконечник; 10 — противовес; 11 — корректор нуля; 12 — kern; 13 — стрелка

равновесие моста и на его вершинах c и d возникает разность потенциалов. Она должна быть равна по величине и противоположна по знаку изменению термо-ЭДС преобразователя, вызванному отклонением температуры его свободных концов от градуировочной.

§ 5.6. ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ

Для измерения термо-ЭДС в комплектах термоэлектрических термометров применяют магнитоэлектрические милливольтметры и потенциометры.

Милливольтметры делятся на переносные и стационарные, а потенциометры — на лабораторные, переносные и автоматические.

Магнитоэлектрические милливольтметры основаны на взаимодействии проводника, по которому течет ток, и магнитного поля постоянного магнита.

Магнитная система милливольтметра (рис. 5.10) обычно состоит из подковообразного магнита, полюсных наконечников и цилиндрического сердечника. Наличие сердечника в межполюсном пространстве магнита уменьшает магнитное сопротивление и формирует радиальный магнитный поток. В кольцевом воздушном зазоре между полюсными наконечниками и сердечником вращается рамка, изготовленная из изолированного медного (реже алюминиевого) провода. Чаще всего рамка крепится на кернах, которые опираются на подпятники из агата или рубина. Момент, противодействующий вращению рамки, создается спиральными пружинками, которые одновременно служат и для подвода тока к рамке.

Указывающие милливольтметры с рамкой на кернах изготавливают как с вертикальной, так и с горизонтальной осью вращения. В регистрирующих приборах рамка обычно подвешена на тонких металлических лентах (рис. 5.11), которые создают противодействующий момент и одновременно служат для подвода тока. К рамке милливольтметра крепится стрелка, имеющая два усика с резьбой, по которым перемещаются грузики. С помощью грузиков подвиж-

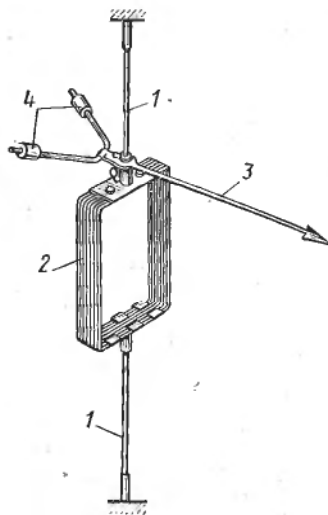


Рис. 5.11. Схема крепления рамки на ленточных подвесах:

1 — лента подвеса; 2 — рамка; 3 — стрелка; 4 — грузики

ную систему уравнивают так, чтобы центр ее тяжести находился на оси рамки. Ток, протекая через рамку, вызывает появление двух одинаковых сил, направленных в разные стороны и стремящихся повернуть рамку.

Вращающий момент, создаваемый этими силами,

$$M_i = k_1 BI,$$

где k_1 — коэффициент, зависящий от ширины рамки, активной длины (высоты) рамки и числа ее витков; B — магнитная индукция; I — сила тока.

Противодействующий упругий момент для спиральных пружин и подвесных лент пропорционален модулю упругости материала и углу поворота подвижной системы φ . Следовательно,

$$M_\varphi = k_2 E \varphi \text{ или } M_\varphi = k_2 G \varphi,$$

где k_2 — постоянный множитель, зависящий от геометрических размеров упругой детали; E — модуль продольной упругости (при уравнивании упругой спиральной пружины); G — модуль сдвига (при уравнивании закручиванием ленточного подвеса).

В момент равновесия $M_i = M_\varphi$ или $k_1 BI = k_2 E \varphi$. Отсюда угол поворота подвижной системы $\varphi = \frac{k_1 B}{k_2 E} I = k \frac{B}{E} I$. Изменения B и E при колебаниях температуры окружающей среды не влияют на показания милливольтметра, так как обе величины изменяются почти одинаково. Тогда зависимость угла поворота рамки от силы тока может быть выражена приближенной формулой

$$\varphi \approx cI, \quad (5.11)$$

из которой следует, что шкала милливольтметра равномерна, и чувствительность прибора одна и та же в любом месте шкалы.

В приборах с рамкой на кернах необходимо учитывать момент трения в опорах, который вносит погрешность в результаты измерений и создает вариацию в показаниях прибора. Кроме трения в опорах, погрешности вызываются также неуравновешенностью подвижной системы, когда ее центр тяжести не совпадает с осью вращения. Неотбалансированный прибор имеет непрямолинейную зависимость угла отклонения от силы тока.

Отечественная приборостроительная промышленность выпускает указывающие и регистрирующие милливольтметры с различными пределами измерений.

Погрешности при измерении термо-ЭДС милливольтметром.
Сила протекающего в цепи тока

$$I = E(tt_0)/(R_M + R_{II} + R_T), \quad (5.12)$$

где R_M , R_{II} и R_T — сопротивление соответственно милливольтметра, соединительных проводов и термометра.

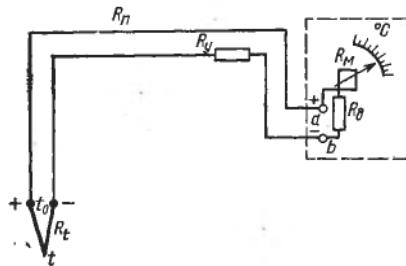


Рис. 5.12. Принципиальная схема термоэлектрического термометра

Подставив значение I из формулы (5.12) в формулу (5.11), получим

$$\varphi = cE (tt_0)/(R_M + R_{вн}), \quad (5.13)$$

где $R_{вн} = R_{II} + R_T$ — сопротивление внешней цепи.

Таким образом, угол поворота подвижной части милливольтметра при неизменной термо-ЭДС зависит от электрического сопротивления цепи, которая, в свою очередь, зависит от длины соединительных проводов и температуры окружающей среды. В связи с этим при эксплуатации термоэлектрического термометра возможны погрешности от изменения сопротивления внешней цепи и сопротивления рамки милливольтметра.

Рассмотрим схему термоэлектрического термометра (рис. 5.12).

Из уравнения (5.12) имеем $E (tt_0) = IR_M + IR_{вн}$, где $IR_M = U_{ab}$ — падение напряжения в цепи милливольтметра, которое будет измерено и показано прибором. Следовательно, $U_{ab} = IR_M = E (tt_0) - IR_{вн}$ или

$$U_{ab} = \frac{E (tt_0) R_M}{R_M + R_{вн}} = \frac{E (tt_0)}{1 + \frac{R_{вн}}{R_M}}. \quad (5.14)$$

Из этой формулы следует, что U_{ab} всегда меньше термо-ЭДС, развиваемой ТЭП. Отсюда следует также, что чем меньше $R_{вн}$ по сравнению с R_M , тем ближе U_{ab} к $E (tt_0)$, и что колебания $R_{вн}$ тем меньше будут влиять на результаты измерения, чем больше R_M . Поэтому сопротивление R_M делают всегда достаточно большим, включая добавочную манганиновую катушку R_D последовательно с рамкой милливольтметра. Однако при значительном увеличении R_M уменьшается сила тока и возникают затруднения при конструировании прибора. Практически в милливольтметрах сопротивление R_M колеблется от 100 до 500 Ом. *

Показания милливольтметра в большой степени зависят от величины внешнего сопротивления. Для получения правильных показаний действительное значение $R_{вн}$ должно соответствовать расчетному. В приборах отечественного производства расчетная величина $R_{вн}$ равна одному из следующих значений: 0,6; 1,6; 5; 15; 25 Ом. Под это расчетное сопротивление, указанное на шкале милливольтметра, подгоняют при монтаже фактическое сопротивление термоэлектрического термометра и соединительных проводов. Подгонку выполняют с помощью добавочной (уравнительной) R_y манганиновой катушки, включенной последовательно с ТЭП.

При подключении к одному милливольтметру (через переключатель) нескольких ТЭП одинаковой градуировки каждая цепь термометра должна быть подогнана под расчетное значение $R_{вн}$. При значительной длине соединительных проводов колебания внешней температуры могут вызывать ощутимые изменения сопротивления внешней цепи, что вызывает дополнительную погрешность при измерении. Изменение сопротивления ТЭП из благородных металлов влияет также на точность измерений. Так, сопротивление ТЭП типа ТПП длиной 1 м возрастает с 1,5 Ом при температуре 20 °С до 5,4 Ом при 1200 °С. Если глубина погружения ТЭП при эксплуатации отличается от глубины погружения при градуировке, то возможны ощутимые погрешности, особенно при низкоомных милливольтметрах. Для ТЭП из неблагородных металлов из-за большого диаметра их термоэлектродов, малого температурного коэффициента сопротивления и более низких измеряемых температур возможные изменения сопротивления незначительны и их можно не учитывать.

Чтобы исключить погрешности, связанные с изменением сопротивления соединительных проводов и ТЭП, при эксплуатации соединительные линии должны иметь температуру, близкую к 20 °С, а глубина погружения ТЭП должна соответствовать градуировочной. Если милливольтметр имеет шкалу, выраженную только в милливольтмах, то к нему можно подключить ТЭП любой градуировки. Из формулы (5.14) имеем $E(t, t_0) = U_{ab} (R_M + R_{вн})/R_M$. Отсчитывая по шкале милливольтметра U_{ab} и зная величины R_M и $R_{вн}$, можно подсчитать значение $E(t, t_0)$, по которому согласно градуировочным таблицам определяют температуру.

В эксплуатационных условиях температура окружающей среды часто отклоняется от градуировочной +20 °С (в большинстве случаев в сторону увеличения), что вызывает изменение сопротивления рамки милливольтметра, изготовленной из медной или алюминиевой проволоки. Эти металлы обладают почти одинаковым температурным коэффициентом электрического сопротивления, примерно равным 0,4 % на 1 °С. Следовательно, при отклонении температуры окружающей среды от +20 °С, например на +10 °С, показания прибора изменились бы на +4 % от измеряемой величины. Эта ошибка слишком велика и ее необходимо уменьшать.

При наличии дополнительного манганинового сопротивления, включенного последовательно с рамкой милливольтметра, суммарный температурный коэффициент прибора

$$\alpha_M = 0,004R_p^{гp}/R_M^{гp},$$

где $R_p^{гp}$ — сопротивление рамки при градуировке; $R_M^{гp}$ — общее сопротивление прибора, равное сумме $R_p^{гp}$ и добавочного манганинового сопротивления (при градуировке).

В технических милливольтметрах отношение сопротивления рамки к общему сопротивлению милливольтметра обычно не более

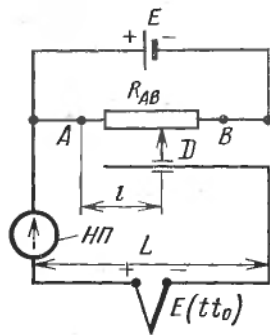


Рис. 5.13. Принципиальная схема потенциометра

1 : 3. При увеличении общего сопротивления милливольтметра его температурный коэффициент снижается. При этом уменьшается и погрешность от колебания температуры окружающей среды.

Потенциометр. Принцип потенциометрического метода измерения основан на уравнивании (компенсации) измеряемой термо-ЭДС известной разностью потенциалов, образованной вспомогательным источником тока.

Принципиальная схема потенциометра приведена на рис. 5.13. Ток от вспомогательного источника E (сухого элемента) проходит по цепи, в которую между точками A и B включен компенсирующий переменный резистор R_{AB} (КПР), представляющий собой калиброванную проволоку длиной L . Разность потенциалов между точкой A и любой промежуточной точкой D пропорциональна сопротивлению резистора R_{AD} (в точке D находится скользящий контакт). Последовательно с ТЭП включен чувствительный милливольтметр $НП$ с нулем посредине шкалы (нуль-прибор, нуль-индикатор). ТЭП подключен таким образом, что ток на участке сопротивления R_{AD} идет в том же направлении, что и от вспомогательного источника.

Если сила тока от источника E равна I_1 , а от ТЭП I_2 , то на участке AD : $I = I_1 + I_2$.

Рассмотрим контур термометра, замкнутого через участок AD . На основании второго закона Кирхгофа можно записать $E(tt_0) = I_2(R_{НП} + R_{вн}) + I_{AD}R_{AD} = I_2(R_{НП} + R_{вн}) + I_1R_{AD} + I_2R_{AD}$, или $E(tt_0) = I_2(R_{НП} + R_{вн} + R_{AD}) + I_1R_{AD}$, откуда $I_2 = [E(tt_0) - I_1R_{AD}] / (R_{НП} + R_{вн} + R_{AD})$.

Передвигая контакт D по КПР R_{AB} (при условии $E(tt_0) < E$), можно найти положение, при котором сила тока в цепи ТЭП равна нулю ($I_2 = 0$). При этом стрелка $НП$ будет стоять на нулевом делении шкалы. Тогда $E(tt_0) - I_1R_{AD} = 0$ или $E(tt_0) = I_1R_{AD}$. Так как $U_{AD}/R_{AD} = E/R_{AB}$ и $U_{AD} = ER_{AD}/R_{AB}$, то $E(tt_0) = ER_{AD}/R_{AB} = El/L$.

Следовательно, термо-ЭДС преобразователя $E(tt_0)$ определяется падением напряжения на участке компенсирующего переменного резистора (КПР), т. е. не зависит от сопротивления НП и внешнего сопротивления цепи $R_{вн}$. КПР R_{AB} может быть снабжен шкалой, отградуированной в единицах напряжения (милливольттах) или в градусах. В последнем случае для каждого типа термометра необходима своя шкала.

Измерение термо-ЭДС компенсационным методом зависит от постоянства тока в цепи КПР.

● Необходимая сила тока I устанавливается и контролируется также компенсационным методом. Схема такого потенциометра показана на рис. 5.14. В этой схеме три электрические цепи.

В цепь источника тока (компенсационную) входит источник тока E , регулировочный резистор R_v (реостат), постоянный резистор $R_{HЭ}$ и КППР R_p с перемещающимся вдоль него контактом D . КППР в потенциометрах выполняют в виде калиброванной проволоки, секционных резисторов или в виде их сочетаний.

В цепь нормального элемента входит нормальный элемент $HЭ$, резистор $R_{HЭ}$ и нулевой прибор HP . В цепь ТЭП входят ТЭП, нулевой прибор HP и часть КППР R_p .

Нормальный элемент, предназначенный для контроля постоянства разности потенциалов между конечными точками КППР, развивает вполне определенную постоянную во времени ЭДС. Обычно применяют ртутно-кадмиевый гальванический элемент Вестона, развивающий при температуре 20°C ЭДС $1,01830\text{ В}$ и сохраняющий это значение при малых и кратковременных нагрузках в течение длительного времени. Пользуясь нормальным элементом, можно довольно точно установить постоянство разности потенциалов на концах КППР. Для этой цели переключатель P переводят на контакт K , включая HP в цепь $HЭ$ и одновременно разрывая цепь ТЭП. Нормальный элемент присоединяют к концам резистора $R_{HЭ}$ так, что его ЭДС оказывается направленной навстречу ЭДС источника тока E . Регулируя силу тока в компенсационной цепи реостатом R_v , добиваются такого положения, при котором разность потенциалов на концах резистора $R_{HЭ}$ равна ЭДС $HЭ$. При этом сила тока в цепи нормального элемента равна нулю и стрелка HP устанавливается на нуль шкалы. В этом случае сила тока в компенсационной цепи $I_1 = E_{HЭ}/R_{HЭ}$.

Для измерения термо-ЭДС преобразователя переключатель P переводят на контакт I , подключая при этом ТЭП последовательно с HP к КППР R_p в точке b и скользящему контакту D . Термо-ЭДС преобразователя тогда будет действовать в сторону, противоположную ЭДС источника тока E .

Перемещая контакт D , находят такое его положение, при котором разность потенциалов между точками b и D КППР равна термо-ЭДС преобразователя; при этом сила тока в цепи ТЭП равна нулю (стрелка HP устанавливается на нуль шкалы); тогда $E(tt_0) = IR_{bD} = E_{HЭ}R_{bD}/R_{HЭ}$. Так как $E_{HЭ}$ и $R_{HЭ}$ постоянны, то определение термо-ЭДС термометра сводится к определению длины участка bD сопротивлением R_{bD} . Измерение термо-ЭДС компенсационным методом осуществляют при отсутствии тока в цепи ТЭП, поэтому сопротивление цепи (ТЭП, соединительных проводов, HP), а следовательно, и его зависимость от температуры не влияют на точность измерения. Это свойство является одним из существенных преимуществ компенсационного метода измерения.

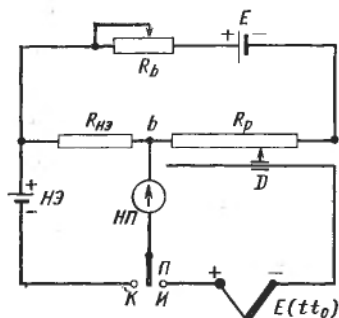


Рис. 5.14. Принципиальная схема потенциометра с постоянной силой тока в компенсационной цепи

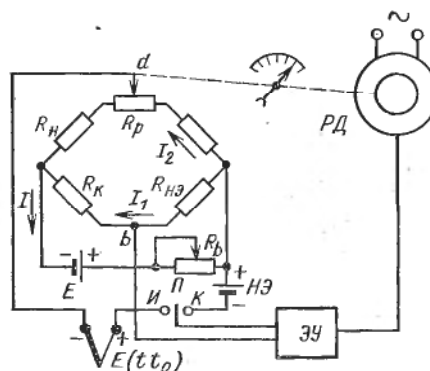


Рис. 5.15. Принципиальная схема электронного автоматического потенциометра

Автоматические электронные потенциометры. Если в рассмотренных выше потенциометрах ток разбаланса измерительной цепи потенциометра вызывает отклонение стрелки нулевого прибора, то в автоматических потенциометрах нулевой прибор отсутствует. Он заменен электронным нуль-индикатором.

Автоматические электронные потенциометры, кроме измерения температуры, могут быть использованы и для ее автоматического регулирования. В этом случае их снабжают дополнительным регулирующим устройством. Кроме того, на базе автоматических потенциометров созданы вторичные приборы, которые в комплекте с соответствующими преобразователями используют для измерения других неэлектрических величин (давления, расхода, уровня, концентрации и др.).

Автоматические потенциометры работают в комплекте с одним из стандартных ТЭП или с пирометром полного излучения. Шкалы их практически равномерны.

Принцип действия автоматических потенциометров различных модификаций, различающихся наличием или отсутствием определенных узлов, одинаковый.

Измерительные схемы всех автоматических потенциометров предусматривают автоматическое введение поправки на температуру свободных концов ТЭП. С этой целью их выполняют в виде неуравновешенного моста.

Все резисторы измерительной схемы (рис. 5.15), кроме R_K , выполняют из манганина; R_K — из меди или никеля.

Цепь источника тока состоит из двух ветвей: рабочей, в которую включен КПР R_D , и вспомогательной, состоящей из двух резисторов $R_{HЭ}$ и R_K (обычно в автоматических потенциометрах $HЭ$ отсутствует, а в диагональ моста включен источник стабилизированного напряжения, обеспечивающий постоянство рабочего тока в измерительной схеме).

Наличие вспомогательной ветви позволяет автоматически ввести поправку на температуру свободных концов ТЭП. Резистор R_K и свободные концы ТЭП должны находиться при одинаковых температурах. В приборе резистор R_K располагается недалеко от места подключения ТЭП.

Измеряемая термо-ЭДС термометра компенсируется падением напряжения на КТР R_p , зависящего от положения движка реохорда, и на резисторах R_H и R_K : $E(tt_0) = I_2 R_p + I_2 R_H - I_1 R_K$.

Повышение температуры свободных концов вызывает уменьшение термо-ЭДС термометра на величину $E(t'_0 t_0)$. При этом падение напряжения на резисторе R_K одновременно возрастает; тогда

$$E(tt_0) - E(t'_0 t_0) = I_2 R_p + I_2 R_H - I_1 (R_K + \Delta R_K).$$

Чтобы движок реохорда сохранял свое прежнее положение и потенциометр показывал измеряемую температуру, необходимо обеспечить равенство $E(t'_0 t_0) = I_1 \Delta R_K$.

Если термо-ЭДС термометра $E(tt_0)$ не равна падению напряжения U_{bd} , то напряжение разбаланса $E(tt_0) - U_{bd}$ подается на зажимы преобразовательного каскада, входящего в электронный усилитель ЭУ.

В преобразовательном каскаде постоянное напряжение небаланса преобразуется в переменное, которое затем усиливается по напряжению и мощности до значения, достаточного для вращения реверсивного двигателя (РД); ротор РД, вращаясь по часовой стрелке или против нее (в зависимости от знака разбаланса), передвигает движок реохорда и восстанавливает равновесие измерительной схемы. Одновременно перемещается показывающая стрелка. При равновесии измерительной схемы, когда $E(tt_0) = U_{bd}$, ротор реверсивного двигателя не вращается, так как на вход преобразовательного каскада напряжение не подается.

Для установки рабочей силы тока I_1 переключатель П, нормально находящийся в положении И (измерение), переводится в положение К (контроль). При этом одновременно устанавливается кинематическая связь реверсивного двигателя с движком реостата R_b и подключается электронный усилитель к цепи нормального элемента НЭ.

Если падение напряжения $I_1 R_{НЭ}$ не равно ЭДС нормального элемента, то электронный усилитель, как и при измерении термо-ЭДС термометра, получает сигнал, равный разности между ЭДС нормального элемента и падением напряжения на резисторе $R_{НЭ}$. Ротор реверсивного двигателя, вращаясь по часовой стрелке или против нее, в зависимости от знака разбаланса передвигает движок реостата R_b , меняя величину питающего напряжения. В момент равновесия, когда $I_1 = E_{НЭ}/R_{НЭ}$, на электронный усилитель сигнал не подается, и реверсивный двигатель останавливается. В этот момент устанавливается вполне определенное значение силы рабочего тока I_2 .

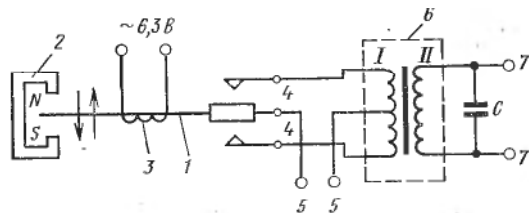


Рис. 5.16. Принципиальная схема преобразовательного каскада

В автоматических потенциометрах применяют усилители переменного тока, которые значительно проще, дешевле и надежнее усилителей постоянного тока.

Для преобразования постоянного напряжения разбаланса измерительной схемы в переменное напряжение частотой 50 Гц служит преобразовательный каскад, схематически изображенный на рис. 5.16. Преобразовательный каскад состоит из вибрационного (электромагнитного) преобразователя (ВП) и входного трансформатора. Благодаря наличию входного трансформатора преобразовательный каскад не только преобразовывает, но и усиливает сигнал.

Вибрационный преобразователь состоит из якоря *I*, постоянного магнита *2* и обмотки возбуждения *3*, питаемой переменным током частотой 50 Гц и напряжением 6,3 В от соответствующей обмотки силового трансформатора. Неподвижные контактные пластины *4* присоединяются к концам первичной обмотки *I* входного трансформатора *6*. Вторичная обмотка *II* трансформатора через зажимы *7* присоединяется к входу электронного усилителя. Напряжение постоянного тока подается к зажимам *5*.

Переменное поле обмотки возбуждения вызывает колебания якоря *I* с частотой 50 Гц. Вибрируя, якорь замыкает одну из пластин *4*, напряжение от зажимов *5* подается то на одну, то на другую половину первичной обмотки трансформатора (ток в этих половинах течет то в одном, то в другом направлении). Эти токи создают во вторичной обмотке *II* трансформатора *6* переменную ЭДС, пропорциональную по величине нескомпенсированному напряжению.

Изменение магнитного потока в сердечнике трансформатора имеет несинусоидальную форму; поэтому и ЭДС, индуктируемая во вторичной обмотке, также имеет несинусоидальную форму. В составе ЭДС появляются гармоники высших порядков, которые отфильтровываются конденсатором *C*.

Входной трансформатор преобразовательного каскада одновременно выполняет функцию согласования низкоомной измерительной схемы с высокоомным входом электронного усилителя.

В зависимости от порога чувствительности и входного сопротивления усилителя имеют от двух до четырех унифицированных каскадов усиления напряжения, выполненных на двойных триодах. На рис. 5.17 в качестве примера приведена схема лампового

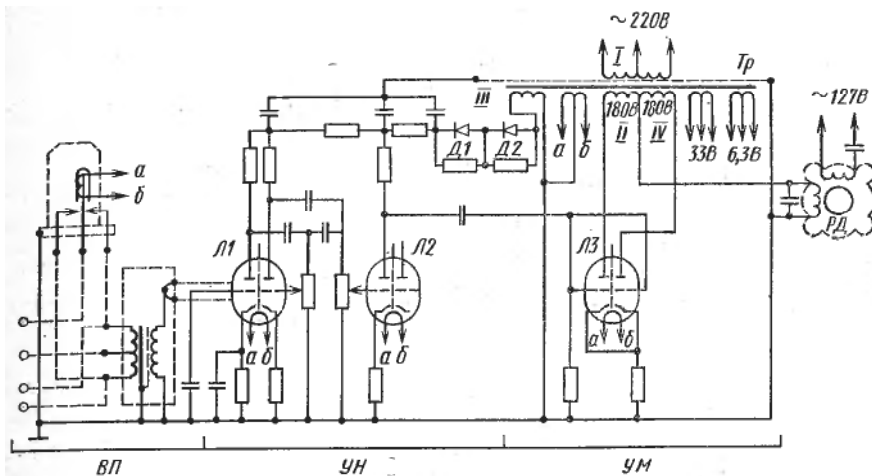


Рис. 5.17. Схема электронного нуль-индикатора

электронного нуль-индикатора, в котором усилитель напряжения *УН* выполнен на трех каскадах двух ламп *Л1* и *Л2*. Для усиления напряжения используется целиком лампа *Л1* (два каскада усиления) и половина лампы *Л2* (третий каскад усиления). Анодное напряжение для ламп усилителя напряжения снимается с обмотки *III* (180 В, вывода *a, б*), трансформатора *Тр* через полупроводниковые диоды *Д1* и *Д2*.

Усилитель мощности *УМ* включает лампу *Л3*, аноды которой питаются в противофазе от обмотки *IV* (180 В) трансформатора через управляющую обмотку реверсивного двигателя *РД*. На сетки обоех плеч лампы *Л3* через усилитель напряжения подается сигнал разбаланса измерительной схемы потенциометра в форме напряжения переменного тока частотой 50 Гц. При равновесии измерительной схемы проводимости плеч лампы *Л3* одинаковые. При разбалансе измерительной схемы проводимости плеч лампы *Л3* различны, вследствие чего через обмотку *РД* протекает пульсирующий ток частотой 50 Гц. Переменная составляющая силы тока создает магнитное поле, взаимодействующее с магнитным полем второй обмотки *РД* (сетевой), которое сдвинуто по фазе относительно первого на 90°. При взаимодействии указанных полей образуется вращающееся магнитное поле, увлекающее за собой ротор электродвигателя. Ротор, вращаясь в определенную сторону, приводит измерительную схему потенциометра к равновесию.

Реверсивный электродвигатель представляет собой однофазный асинхронный двигатель конденсаторного типа. Ротор двигателя короткозамкнутый, типа «беличье колесо».

Имеются полупроводниковые электронные усилители, схемы которых зависят от конкретного назначения прибора.

Конструкции автоматических электронных потенциометров непрерывно улучшаются. Разработаны автоматические потенциометры с цифровым отсчетом, у которых измеряемая величина указывается непосредственно числом, в результате чего исключаются субъективные ошибки оператора, повышается точность отсчета. В приборах с цифровым отсчетом результат измерения выражается в форме, более удобной для передачи воздействия на какую-либо управляющую систему.

Уменьшения размеров, повышения надежности и долговечности потенциометров достигают упрощением кинематической схемы потенциометров, заменой электронных ламп в усилителе полупроводниковыми диодами и триодами, помещением реохорда в масляную ванну, применением микропереключателей. Разработаны безреохордные автоматические потенциометры с различными способами уравнивания (с магнитным компенсатором, с компенсацией с помощью конденсатора переменной емкости и др.). Для преобразования термо-ЭДС термоэлектрических термометров в унифицированный (пневматический или электрический) выходной сигнал используют преобразователи, показанные на рис. 10.6 и 10.8.

Глава 6

ТЕРМОМЕТРЫ СОПРОТИВЛЕНИЯ

§ 6.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И УСТРОЙСТВО ТЕРМОМЕТРОВ СОПРОТИВЛЕНИЯ

Измерение температуры термометрами сопротивления основано на свойстве проводников и полупроводников изменять свое электрическое сопротивление при изменении их температуры. Таким образом, омическое сопротивление проводника или полупроводника представляет некоторую функцию его температуры $R = f(t)$. Вид этой функции зависит от природы материала.

Для изготовления чувствительных элементов серийных термометров сопротивления применяют чистые металлы. К металлам предъявляют следующие основные требования.

1. Металл не должен окисляться и вступать в химическое взаимодействие с измеряемой средой, должен обладать высокой воспроизводимостью значений электрического сопротивления в интервале рабочих температур.

2. Температурный коэффициент электрического сопротивления металла $\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dt}$ должен быть достаточно большим и неизменным. Этот коэффициент принято определять соотношением $\alpha_{0...100} = (R_{100} - R_0)/100R_0$, где R_0 и R_{100} — сопротивление

образца данного материала при температуре соответственно 0 и 100 °С. Для большинства чистых металлов $\alpha \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ 1/}^\circ\text{C}$.

3. Сопротивление должно изменяться с изменением температуры по прямой или плавной кривой без резких отклонений и явлений гистерезиса.

4. Удельное электрическое сопротивление металла должно быть достаточно большим: чем больше удельное сопротивление, тем меньше нужно металла для получения требуемого первоначального сопротивления термометра.

Указанным требованиям в определенных температурных пределах наиболее полно отвечают платина, медь, никель и железо.

Платина. Удельное электрическое сопротивление платины $\rho = 0,1 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$, а температурный коэффициент электрического сопротивления в диапазоне температур от 0 до 100 °С $\alpha = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ 1/}^\circ\text{C}$.

Изменение сопротивления платины выражается уравнениями: в диапазоне температур от 0 до +650 °С

$$R_t = R_0 (1 + at + bt^2), \quad (6.1)$$

в диапазоне температур от -200 до 0 °С

$$R_t = R_0 [1 + at + bt^2 + c(t - 100)t^3], \quad (6.2)$$

где R_t и R_0 — сопротивление платины при температуре соответственно t и 0 °С; a , b , c — постоянные коэффициенты, значения которых определяют при градуировке термометра по точкам кипения кислорода, воды и серы ($a = 3,96847 \cdot 10^{-3} \text{ 1/}^\circ\text{C}$; $b = -5,847 \cdot 10^{-7} \text{ 1/}^\circ\text{C}$; $c = -4,22 \cdot 10^{-12} \text{ 1/}^\circ\text{C}$).

Для платины, применяемой для изготовления технических термометров, $R_{100}/R_0 = 1,391$.

Из уравнений (6.1) и (6.2) видно, что характеристики платиновых термометров сопротивления нелинейны, однако отклонение от линейной характеристики не превышает 5 % в интервале температур от 0 до 500 °С и 19 % в интервале температур от -200 до 0 °С.

Медь. К преимуществам меди следует отнести низкую стоимость, легкость получения ее в чистом виде, сравнительно высокий температурный коэффициент электрического сопротивления $\alpha = 4,26 \cdot 10^{-3} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ и линейную зависимость сопротивления от температуры $R_t = R_0 (1 + \alpha t)$.

К недостаткам меди относятся малое удельное сопротивление ($\rho = 0,017 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$) и легкая окисляемость при температуре выше 100 °С. Для меди, применяемой при изготовлении термометров, отношение $R_{100}/R_0 = 1,426$.

Никель и железо. Эти металлы обладают сравнительно высоким температурным коэффициентом электрического сопротивления: $\alpha_{\text{Ni}} = (6,21 \dots 6,34) \cdot 10^{-3} \text{ 1/}^\circ\text{C}$, $\alpha_{\text{Fe}} = (6,25 \dots 6,57) \cdot 10^{-3} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ и относительно большим удельным сопротивлением: $\rho_{\text{Ni}} = (0,118 \dots 0,138) \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$; $\rho_{\text{Fe}} = (0,055 \dots 0,061) \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$.

Однако этим металлам присущи и недостатки: никель и железо трудно получить в чистом виде, что усложняет изготовление взаимозаменяемых термометров сопротивления; зависимости сопротивления железа и, особенно, никеля от температуры выражаются кривыми, которые не могут быть записаны в виде простых эмпирических формул; никель и, особенно, железо, легко окисляются даже при сравнительно низких температурах. Эти недостатки ограничивают применение никеля и железа для изготовления термометров сопротивления.

На рис. 6.1 показана зависимость удельного электрического сопротивления металлов от температуры.

В СССР серийно выпускают платиновые термометры сопротивления (ТСП) для температур от -260 до $+750$ °С и медные термометры сопротивления (ТСМ) для температур от -50 до $+180$ °С.

На рис. 6.2 показан чувствительный элемент платинового термометра отечественного производства. Он состоит из двух соединенных последовательно платиновых спиралей 1, расположенных в каналах керамического каркаса 4. К двум верхним концам этих спиралей приняты платиновые или иридиевородиевые (60 % родия) выводы 2, к которым приварены выводные проводники, изолированные керамическими бусами. Для крепления платиновых спиралей и выводов в керамическом каркасе используют глазурь (или термоцемент) 3 на основе окисей алюминия и кремния. Пространство между платиновыми спиральями и стенками каналов каркаса заполнено порошком окиси алюминия, который служит изолятором и улучшает тепловой контакт между спиральями и каркасом.

Для подгонки сопротивления при 0 °С изменяют длину нижних концов платиновых спиралей с последующей пайкой 5.

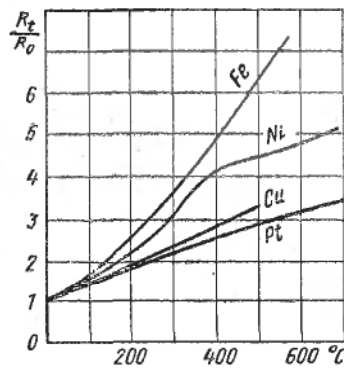


Рис. 6.1. Зависимость отношения R_t/R_0 для некоторых металлов от температуры

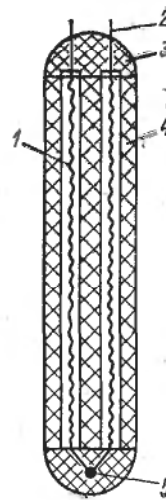


Рис. 6.2. Чувствительный элемент платинового термометра сопротивления

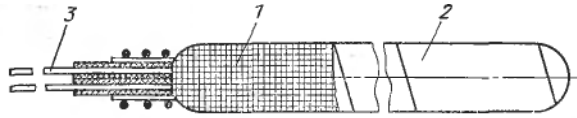


Рис. 6.3. Чувствительный элемент медного термометра сопротивления

Изготавливают также платиновые термометры, у которых керамический каркас имеет четыре канала. В четырехканальном каркасе монтируют два независимых чувствительных элемента.

Чувствительный элемент медного термометра сопротивления представляет собой бескаркасную безындукционную намотку 1 из медной проволоки диаметром 0,08 мм (рис. 6.3), покрытую фторопластовой пленкой 2. К намотке припаяны два вывода 3. Для обеспечения виброустойчивости чувствительный элемент помещен в тонкостенную металлическую гильзу, которая заполнена керамическим порошком и герметизирована.

Все технические термометры сопротивления выпускают взаимозаменяемыми. Типы, основные параметры и размеры термометров сопротивления, выпускаемых в СССР, регламентированы ГОСТ 6651—78.

Условные обозначения градуировки термометров ТСП установлены следующие: гр 20, гр 21 и гр 22. Для термометров с указанной градуировкой сопротивление R_0 составляет соответственно 10, 40 и 100 Ом.

Термометры сопротивления ТСМ выпускают с сопротивлением $R_0 = 53$ Ом (градуировка гр 23) и $R_0 = 100$ Ом (градуировка гр 24). Для измерения низких температур (до -260°C) созданы также платиновые термометры сопротивления, защитную гильзу которых заполняют гелием.

Для изготовления термометров сопротивления применяют также полупроводники (окислы некоторых металлов). Существенным преимуществом полупроводников является большой температурный коэффициент электрического сопротивления (от $3 \cdot 10^{-2}$ до $4 \cdot 10^{-2}$ $1/^\circ\text{C}$). Вследствие большого удельного электрического сопротивления полупроводников из них можно изготавливать термометры малых размеров с большим начальным сопротивлением, что позволяет не учитывать сопротивление соединительных проводов и других элементов электрической измерительной схемы термометра.

В узком температурном интервале зависимость электрического сопротивления полупроводникового резистора от температуры выражается уравнением

$$R = A \exp (B/T)$$

или

$$\ln R = \ln A + B/T, \quad (6.3)$$

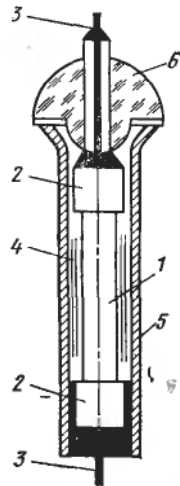


Рис. 6.4. Стержневой полупроводниковый терморезистор

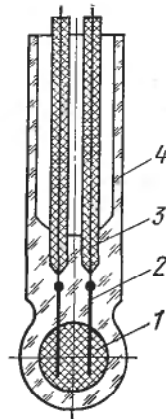


Рис. 6.5. Бусинковый полупроводниковый терморезистор

где A и B — постоянные коэффициенты, зависящие от физических свойств материала (полупроводника); T — абсолютная температура терморезистора.

Коэффициенты A и B можно определить из выражения (6.3), если подставить в него два значения сопротивлений резисторов R_1 и R_2 и соответствующие температуры T_1 и T_2 . После подстановки и решения системы уравнений получим $B = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{R_1}{R_2}$;
 $A = R_1 \exp\left(-\frac{B}{T}\right)$.

Для изготовления полупроводниковых резисторов применяют окислы титана, магния, железа, марганца, кобальта, никеля, меди или кристаллы некоторых металлов (например, германия) с различными примесями. Для измерения температуры наиболее часто используют полупроводниковые резисторы типов ММТ-1, ММТ-4, КМТ-1 и КМТ-4, у которых в рабочих интервалах температур сопротивление меняется по экспоненциальному закону.

Основным препятствием, ограничивающим широкое внедрение полупроводниковых терморезисторов в промышленность, является плохая воспроизводимость их параметров, что исключает их взаимозаменяемость, а также сравнительно невысокая максимальная рабочая температура (от -60 до $+180$ °С).

На рис. 6.4 показан стержневой терморезистор, представляющий собой цилиндр 1 с контактными колпачками 2, к которым припаяны выводы 3. Цилиндр покрыт эмалевой краской и обмотан металлической фольгой 4. Снаружи терморезистор защищен металлическим чехлом 5, у которого в верхней части имеется стеклянный изолятор 6.

Полупроводниковый элемент 1 бусинкового терморезистора (рис. 6.5) имеет форму шарика диаметром 0,5 мм, защищенного

стеклянной оболочкой 4. В шарик вмонтированы электроды 2 из платиновой проволоки диаметром 0,05 мм, соединенные с никелевыми выводами 3.

§ 6.2. ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ ТЕРМОМЕТРОВ СОПРОТИВЛЕНИЯ

В качестве измерительных приборов термометров сопротивления применяют уравновешенные мосты и логометры (омметры). Для полупроводниковых терморезисторов измерительными приборами обычно служат неуравновешенные мосты.

Уравновешенные мосты делятся на лабораторные (неавтоматические) и производственные (автоматические). Автоматические уравновешенные мосты выполняют в виде указывающих, регистрирующих и регулирующих.

Принципиальная схема уравновешенного моста постоянного тока с термометром сопротивления приведена на рис. 6.6. Мост состоит из двух резисторов $R1$ и $R3$ с постоянными и равными сопротивлениями, переменного резистора $R2$ и термометра R_t . К сопротивлению термометра присоединяются сопротивления $2R_{пр}$ двух соединительных проводов. В одну диагональ моста включен источник постоянного тока, в другую — нуль-прибор НП.

При равновесии моста, которое достигается перемещением движка по резистору $R2$, сила тока в диагонали моста $I_0 = 0$. В этом случае потенциалы на вершинах моста b и d равны, ток от источника питания разветвляется на две ветви I_1 и I_3 , падение напряжения на резисторах $R1$ и $R3$ одинаковое, т. е.

$$R_1 I_1 = R_3 I_3, \quad (6.4)$$

здесь и далее R_i — сопротивление резистора Ri (где $i = 1, 2, \dots$).

Падение напряжения на плечах моста bc и cd также одинаковое, т. е.

$$R_2 I_2 = (R_t + 2R_{пр}) I_t. \quad (6.5)$$

Разделив равенство (6.4) на (6.5), получим

$$\frac{R_1 I_1}{R_2 I_2} = \frac{R_3 I_3}{I_t (R_t + 2R_{пр})}. \quad (6.6)$$

При $I_0 = 0$, $I_1 = I_2$ и $I_3 = I_t$ уравнение (6.6) примет вид $R_1 (R_t + 2R_{пр}) = R_2 R_3$. Тогда

$$R_t = R_2 \frac{R_3}{R_1} - 2R_{пр}. \quad (6.7)$$

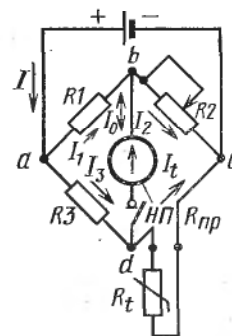


Рис. 6.6. Принципиальная схема уравновешенного моста с термометром сопротивления

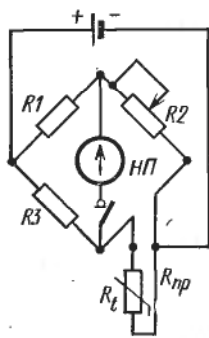


Рис. 6.7. Трехпроводная система включения термометра сопротивления в измерительный мост

Если считать, что температура окружающей среды не изменяется, то $2R_{пр}$ будет постоянным. Тогда уравнение (6.7) примет вид

$$R_t = R_2 k - R_1. \quad (6.8)$$

При изменении сопротивления R_t мост можно уравновесить изменением сопротивления КПР R_2 .

В случаях, когда колебания температуры среды, окружающей соединительные провода, значительны и погрешность при измерении может превысить допустимую величину, применяют трехпроводную систему проводки, которая состоит в том, что одну из вершин моста переносят непосредственно к головке термометра (рис. 6.7). При таком присоединении сопротивление одного провода $R_{пр}$ прибавляется к сопротивлению R_t , а сопротивление второго провода — к сопротивлению КПР R_2 .

Уравнение равновесия моста принимает вид $R_t + R_{пр} = (R_2 + R_{пр}) \frac{R_3}{R_1}$. При изменении сопротивления проводов $R_t + R_{пр} = (R_2 + R_{пр}) \frac{R_3}{R_1}$. В случае симметричного моста, когда $R_1 = R_3$, получим $R_t + R_{пр} = R_2 + R_{пр}$, т. е. изменение сопротивлений соединительных проводов не влияет на результаты измерения.

В автоматических уравновешенных мостах (рис. 6.8) движок КПР перемещается автоматически, а не вручную.

Измерительная схема уравновешенных мостов питается как постоянным, так и переменным током. В автоматических мостах переменного тока решающее влияние имеют активные сопротивления, поэтому выведенные выше соотношения для мостов постоянного тока сохраняются и для автоматических мостов переменного тока. Последние имеют ряд преимуществ перед мостами постоян-

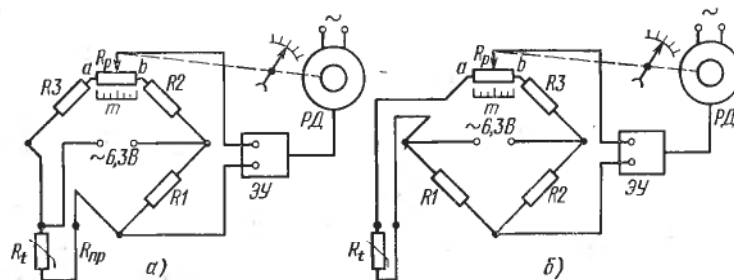


Рис. 6.8. Принципиальные схемы автоматического уравновешенного моста на переменном токе

ного тока: измерительная схема питается от одной из обмоток силового трансформатора электронного усилителя, т. е. не требуется дополнительного источника питания (сухого элемента) и отпадает необходимость в применении вибрационного преобразователя.

Существуют различные модификации автоматических уравновешенных мостов. В качестве примера рассмотрим принципиальную схему электронного автоматического уравновешенного моста на переменном токе (см. рис. 6.8). Резисторы R_1 , R_2 , R_3 измерительной схемы с постоянными сопротивлениями выполнены из манганина, а реохорд R_p — из манганина или специального сплава. Измерительная схема питается переменным током напряжения 6,3 В.

Напряжение разбаланса на вершинах моста a и b подается на вход электронного усилителя ЭУ. В нем оно усиливается до величины, достаточной для приведения в действия реверсивного электродвигателя РД. Ротор двигателя, вращаясь в ту или другую сторону (в зависимости от знака разбаланса), через систему передач перемещает движок КПР, уравновешивая измерительную схему моста, а также перемещает показывающую стрелку. Если мост находится в равновесии, то ротор реверсивного двигателя не вращается, так как напряжение на вход электронного усилителя не подается.

Аналогичную схему имеет и уравновешенный мост на постоянном токе. В нем электронный усилитель имеет вибрационный преобразователь, поэтому узел усиления у него такой же, как у потенциометра.

Уравнение шкалы уравновешенного моста зависит от положения движка КПР.

Условие равновесия при произвольном значении R_t (см. рис. 6.8, а) имеет вид

$$(R_3 + mR_p)R_1 = [R_2 + (1 - m)R_p]R_t; \quad (6.9)$$

вся длина КПР $m = 1$ при значении R_t , соответствующем верхнему пределу измерения.

Из уравнения (6.9)

$$m = \frac{R_t(R_2 + R_p) - R_1R_2}{R_p(R_1 + R_t)}. \quad (6.10)$$

Градуировочная характеристика схемы, приведенной на рис. 6.8, а, нелинейная, так как m изменяется не по линейному закону.

Для схемы на рис. 6.8, б аналогично находим

$$(R_3 + mR_p)R_1 = [R_t + (1 - m)R_p]R_2, \quad (6.11)$$

отсюда $m = \frac{R_2R_t}{R_p(R_tR_2)} - \frac{R_1R_3 - R_pR_2}{R_p(R_1 + R_2)}$; следовательно, градуировочная характеристика линейная.

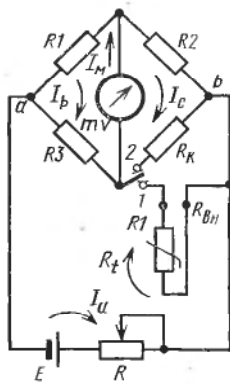


Рис. 6.9. Схема неуравновешенного измерительного моста

Измерительная схема на рис. 6.8, б более совершенна, поэтому ее широко используют в современных автоматических мостах.

Номинальное сопротивление каждого из соединительных проводов $R_{пр}$ при градуировке прибора принято равным 2,5 Ом.

Вывод расчетных уравнений мостовой схемы основан на общем условии равновесия.

Преобразование сопротивления термометра в унифицированный электрический выходной сигнал постоянного тока осуществляется преобразователем (см. рис. 10.8).

Серийно изготавливаемые автоматические уравновешенные мосты можно использовать для измерения температуры с полупроводниковыми терморезисторами. В связи с большой разницей в характеристиках металлических и полупроводниковых термометров сопротивления измерительную схему моста следует рассчитывать.

Неуравновешенные мосты. Возможность непосредственного отсчета температуры — преимущество неуравновешенного моста перед лабораторным уравновешенным мостом. На рис. 6.9 приведена схема неуравновешенного моста, в которой R_1 , R_2 и R_3 — постоянные резисторы плеч моста; R — реостат; R_k — контрольный резистор; R_t — сопротивление термометра; I_m — сила тока, протекающего по рамке милливольтметра.

Для определения сил токов в плечах моста воспользуемся методом контурных токов. Принимая ЭДС источника питания постоянной, рассмотрим три контура с силами тока I_a , I_b , I_c . Для них можно записать следующие уравнения:

$$\begin{aligned} I_a(R + R_3 + R_t) - I_b R_3 + I_m R_t &= E; \\ -I_a R_3 - I_b(R_1 + R_m + R_3) - I_c R_m &= 0; \\ I_a R_t - I_b R_m - I_c(R_m + R_2 + R_t) &= 0, \end{aligned} \quad (6.12)$$

где R_m — сопротивление милливольтметра.

Подставив в уравнения $I_b = I_c + I_m$, получим

$$\begin{aligned} I_a(R + R_3 + R_t) - I_c(R_3 + R_t) + I_m R_3 &= E; \\ -I_a R_3 + I_c(R_1 + R_3) - I_m(R_m + R_1 + R_3) &= 0; \\ I_a R_t + I_c(R_2 + R_t) + I_m R_m &= 0. \end{aligned} \quad (6.13)$$

Решив эти уравнения, найдем

$$I_m = E(R_2 R_3 - R_1 R_t) / M, \quad (6.14)$$

где $M = R_1 R_m (R_1 + R_2 + R_3 + R_t) + R (R_1 + R_3) (R_2 + R_t) + R_m (R_1 + R_2) (R_3 + R_t) + R_1 R_t (R_2 + R_3) + R_2 R_3 \times (R_1 + R_t)$.

Аналогично определим силу тока в плечах моста:

$$\begin{aligned}
 I_1 &= E \frac{R_3(R_2 + R_t) + R_M(R_3 + R_t)}{D}; \\
 I_2 &= E \frac{R_1(R_2 + R_t) + R_M(R_1 + R_2)}{D}; \\
 I_3 &= E \frac{R_t(R_1 + R_3) + R_M(R_3 + R_t)}{D}; \\
 I_t &= E \frac{R_2(R_1 + R_3) + R_M(R_1 + R_2)}{D};
 \end{aligned}
 \tag{6.15}$$

где $D = RR_M(R_1 + R_2 + R_3 + R_t) + R(R_1 + R_3)(R_2 + R_t) + R_M(R_1 + R_2)(R_3 + R_t) + R_1R_2(R_3 + R_t) + R_3R_t(R_1 + R_2)$.

Из уравнения (6.14) видно, что сила тока зависит от E или разности потенциалов U_{ab} на вершинах моста. Следовательно, необходимым условием правильного измерения является поддержание разности потенциалов постоянной, для чего в цепь источника тока вводят регулировочный реостат R .

Для контроля разности потенциалов в схему моста параллельно термометру включают манганиновый контрольный резистор R_K , сопротивление которого равно сопротивлению термометра при определенной температуре, отмеченной красной чертой на шкале милливольтметра.

Для контроля разности потенциалов U_{ab} переключатель ставят в положение 2 и реостатом R устанавливают стрелку милливольтметра точно на красной черте. После этого переключатель ставят в положение 1 и по шкале снимают показания, соответствующие температуре термометра. Неуравновешенные мосты питаются от батареи или от сети (через трансформатор и выпрямитель).

Показания неуравновешенных мостов зависят от напряжения U_{ab} , поэтому их не используют для промышленных измерений. Эти мосты применяют иногда в лабораторной практике, а также используют в измерительных схемах других приборов (логометров, газоанализаторов и т. п.).

Логометры — это магнитоэлектрические приборы, подвижная система которых состоит из двух жестко скрепленных между собой рамок, расположенных под некоторым углом (в предельном случае в одной плоскости).

Угол поворота такой подвижной системы есть функция отношения сил тока I_1 и I_2 в обеих рамках: $\varphi = f(I_1/I_2)$.

В определенных пределах колебания напряжения источника питания не влияют на показания прибора. Таким образом, логометры совмещают преимущества уравновешенных мостов (независимость от колебаний напряжения источника питания) и неуравновешенных (непосредственное измерение).

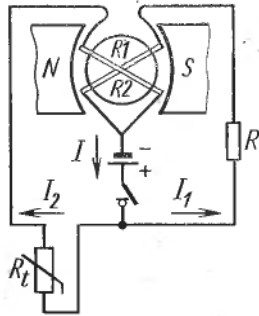


Рис. 6.10. Принципиальная схема логометра

На рис. 6.10 показана схема логометра. Постоянный магнит снабжен полюсными наконечниками N и S с цилиндрическими выточками. Центры выточек полюсных наконечников смещены относительно центра сердечника. Между полюсными наконечниками расположен цилиндрический сердечник из стали, вокруг которого вращается подвижная система из двух рамок $R1$ и $R2$. К рамкам прикреплена стрелка, перемещающаяся вдоль шкалы, проградуированной в градусах. Воздушный зазор между полюсными наконечниками и сердечником неравномерный, поэтому магнитная индукция меняется (наибольшее значение в середине полюсных наконечников, наименьшее — у края), являясь функцией угла поворота от среднего положения.

К рамкам подводится ток от общего источника питания (сухой батареи). В рамку $R1$ ток поступает через резистор R постоянного сопротивления, в рамку $R2$ — через термометр R_t . Направление сил тока I_1 и I_2 таково, что вращающие моменты рамок оказываются направленными навстречу один другому.

Вращающие моменты рамок

$$M_1 = c_1 B_1 I_1; \quad M_2 = c_2 B_2 I_2,$$

где c_1 и c_2 — постоянные, зависящие от геометрических размеров и числа витков рамок; B_1 и B_2 — магнитные индукции в зоне расположения рамок.

Если сопротивление рамок одинаковое и $R = R_t$, то $I_1 = I_2$, т. е. вращающие моменты рамок равны. При этом подвижная система находится в среднем положении. При изменении сопротивления термометра вследствие нагрева (или охлаждения) через одну из рамок потечет ток большей силы, равенство моментов нарушится, и подвижная система начнет поворачиваться в сторону действия большего момента. При вращении подвижной системы рамка, по которой течет ток большей силы, попадает в зазор с меньшей магнитной индукцией, вследствие чего действующий на нее момент уменьшается. При этом другая рамка входит в зазор с большей магнитной индукцией, и ее момент увеличивается.

Вращение рамок продолжается до тех пор, пока их вращающие моменты станут снова равны. В момент равновесия $c_1 B_1 I_1 = c_2 B_2 I_2$ или $\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_2 B_2}{c_1 B_1} = c \frac{B_2}{B_1}$. Подставив в это уравнение

значения I_1 и I_2 , выраженные через напряжение источника питания U и сопротивления цепей, получим

$$\frac{\frac{U}{R+R_1}}{\frac{R_t+R_2}{R+R_1}} = \frac{R_t+R_2}{R+R_1} = c \frac{B_2}{B_1}.$$

Так как $B = f(\varphi)$, то и отношение $B_2/B_1 = f(\varphi)$; тогда $\frac{R_t+R_2}{R+R_1} = f(\varphi)$ или $\varphi = f\left(\frac{R_t+R_2}{R+R_1}\right)$. В этом выражении R , R_1 , и R_2 постоянные, поэтому угол поворота подвижной системы зависит только от сопротивления термометра: $\varphi = f(R_t)$.

Показания прибора не зависят от колебания напряжения источника питания только в определенных границах. Так, при колебаниях напряжения питания $\pm 20\%$ возникает угловая погрешность $\Delta\varphi \approx 0,5 \dots 1\%$. Объясняется это следующим: при очень малом напряжении источника питания возрастают влияние упругости проводников, подводющих ток к рамкам, и силы трения в опорах; при слишком большом напряжении нагреваются обмотки термометра и рамок прибора, что изменяет соотношение сил тока в параллельных цепях логометра.

К рамкам ток подводится тремя тонкими спиральными волосками, служащими одновременно для возвращения стрелки прибора к началу шкалы при прекращении питания прибора током. Для увеличения чувствительности рамки логометра включают в мостовую схему, позволяющую осуществлять температурную компенсацию.

На рис. 6.11 показана принципиальная электрическая схема логометра Л-64. Рамки логометра включены последовательно в диагональ моста, составленного из постоянных манганиновых резисторов R_1, R_2, R_3, R_6 и термометра сопротивления R_t . Средняя точка между рамками соединена через последовательно включенные медный резистор R_5 и манганиновый R_4 с вершиной моста, к которой подведен один провод источника питания; второй провод источника питания подключен к противоположной вершине. Резистор R_4 служит для изменения угла отклонения подвижной системы, а R_5 — для температурной компенсации.

Для обеспечения наибольшей чувствительности мостовая схема прибора симметрична, т. е. $R_2 = R_3$. Резистор R_1 выбран так, чтобы мост находился в равновесии при сопро-

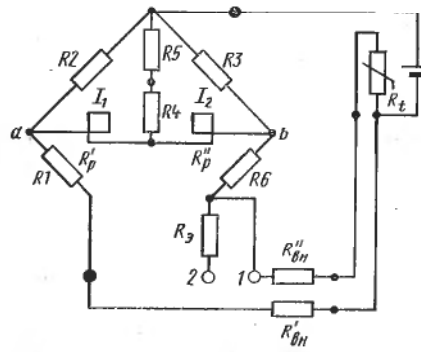


Рис. 6.11. Электрическая схема логометра

тивлении термометра R_t , соответствующем значению температуры в середине шкалы прибора. При этом вследствие равенства потенциалов на вершинах моста a и b падение напряжения на резисторах R_2 и R_3 , а значит, и силы тока I_1 и I_2 в рамках R'_p и R''_p равны и обе рамки располагаются в магнитном поле симметрично относительно оси полюсных наконечников.

При увеличении сопротивления термометра (повышения температуры) сила тока I_2 в рамке R'_p уменьшится, а сила тока I_1 в рамке R''_p соответственно увеличится. При уменьшении сопротивления термометра (понижении температуры) произойдет обратное явление, т. е. сила тока в рамке R''_p увеличится, а в рамке R'_p уменьшится ($R'_p = R''_p$). Под действием возникающей в обоих случаях разности вращающих моментов подвижная система поворачивается вправо или влево до наступления нового равновесия. Из головки термометра выходят три провода: два из них через две уравнивательные (манганиновые) катушки $R'_{вн}$ и $R''_{вн}$ вводятся в логометр, а третий подсоединен к источнику питания. Один соединительный провод включен в состав плеча моста, которое состоит из R_t и R_6 , а другой провод — в состав плеча с R_1 . Третий провод, входящий в диагональ питания моста, не имеет уравнивательной катушки, так как сопротивление провода не сказывается на работе логометра.

Так как плечи $R_1 + R'_{вн}$ и $R_t + R''_{вн} + R_6$ смежные, то изменение сопротивления соединительных проводов из-за колебания температуры окружающей среды почти не влияет на результаты измерений. Подгонку внешнего сопротивления до расчетного значения выполняют отдельно для каждого провода. Расчетное внешнее сопротивление логометра 2,5 и 7,5 Ом.

При проверке правильности подгонки сопротивления соединительных проводов последние закорачивают на зажимах головки термометра и вместо R_t включают R_3 , для чего провод, подводящий ток к зажиму 1, подключают к зажиму 2. В этом случае при включении питания стрелка логометра должна устанавливаться на контрольной отметке, нанесенной в середине шкалы логометра. При отклонении стрелки от контрольной отметки на величину, большую $\pm 1,5\%$ диапазона шкалы, необходимо проверить сопротивление соединительных линий, а затем сам логометр.

По устройству логометр аналогичен милливольтметру. Измерительная схема питается постоянным током от источника сетевого питания или сухой батареи.

Одинаковое изменение сопротивления рамок логометра при изменении температуры окружающей среды не влияет на показания прибора только при равновесии мостовой схемы. Температурную погрешность прибора компенсируют соответствующим выбором резистора R_5 .

При температуре t , отличной от температуры градуировки t_0 , сопротивление

$$R_5 = R_5^0 [1 + \alpha(t - t_0)],$$

где R_5^0 — сопротивление медного резистора при температуре градуировки; α — температурный коэффициент электрического сопротивления меди.

Сопротивление резистора

$$R_5^0 = \frac{R_p^0 [(2R + R_1 + R_t) R_4 + R^2]}{R (R_1 + R_t)}, \quad (6.16)$$

где $R = R_2 = R_3$; R_p^0 — сопротивление рамок логометра при температуре t_0 .

При известных значениях R_p^0 , R , R_4 , R_1 и R_t можно определить сопротивление резистора R_5^0 и, следовательно, R_5 для диапазона температур $t - t_0$.

В формулу (6.16) входит переменное сопротивление R_t , поэтому полную компенсацию температурной погрешности можно получить только для двух определенных значений R_t .

Глава 7

ОБЩИЕ УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ КОНТАКТНЫМИ ТЕРМОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯМИ

§ 7.1. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И ПОВЕРХНОСТЕЙ

Если объем тела достаточно велик и возможно погружение термопреобразователя (термоэлектрического преобразователя, термометра сопротивления и т. п.) на достаточную глубину, то вполне обеспечивается тепловое равновесие между измеряемым телом и термопреобразователем. Большие трудности возникают при измерении температуры твердых тел небольшого объема, особенно если в них имеются значительные температурные перепады. Применяемые в этом случае термопреобразователи должны иметь малые размеры, чтобы обеспечить измерение температуры в данном месте. Одновременно между термопреобразователем и измеряемым твердым телом должен быть обеспечен хороший тепловой контакт.

Наиболее пригоден в этом случае термоэлектрический термометр, чувствительная часть которого может быть очень малой. При измерении средней температуры тела можно применять и другие виды термопреобразователей. Для уменьшения теплоотвода через арматуру термопреобразователя или через термоэлектроды термометра тепловоспринимающую часть следует располагать, так, чтобы она находилась в изотермической плоскости. Радиальная установка термометра искажает температурное поле в месте измерения, и показания будут уменьшены (рис. 7.1, в).

При правильной установке (рис. 7.1, а, б) термоэлектрического термометра в стенке трубы с тепловой изоляцией термопри-

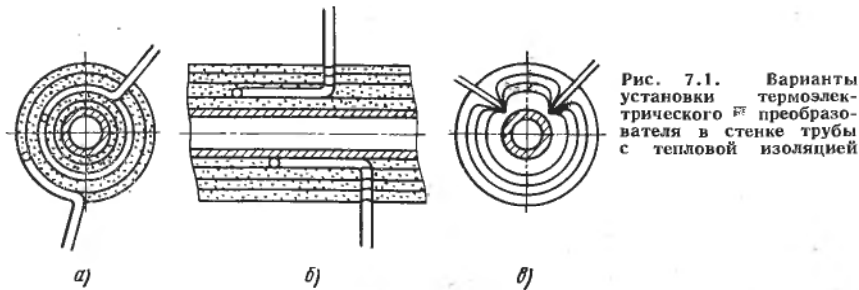


Рис. 7.1. Варианты установки термоэлектрического преобразователя в стенке трубы с тепловой изоляцией

емники расположены вдоль изотермических поверхностей. При таком способе установки искажения температурного поля термометра, пересекающего изотермы, не влияют на температуру рабочего спая; это обеспечивает правильное измерение температуры в данном месте твердого тела.

При измерении температуры в пористых телах, имеющих неодинаковую структуру, к спаяу ТЭП помещенному внутри или на поверхности тела, рекомендуется приваривать пластинку из медной фольги, располагая ее также вдоль изотермической поверхности.

Наиболее сложно измерение температуры движущихся поверхностей (валцов, каландров и т. п.). В этом случае при измерениях контактным способом возникают дополнительные погрешности, связанные с трением термодатчика о поверхность, температуру которой измеряют. Эти погрешности зависят от правильности контакта термодатчика, чистоты контролируемой поверхности и других факторов. При измерении температуры движущихся поверхностей термометр быстро изнашивается.

Для контроля температуры поверхностей вращающихся валковых машин применяют как переносные, так и стационарные термоэлектрические термометры различных конструкций. Для кратковременных и периодических измерений температуры ис-

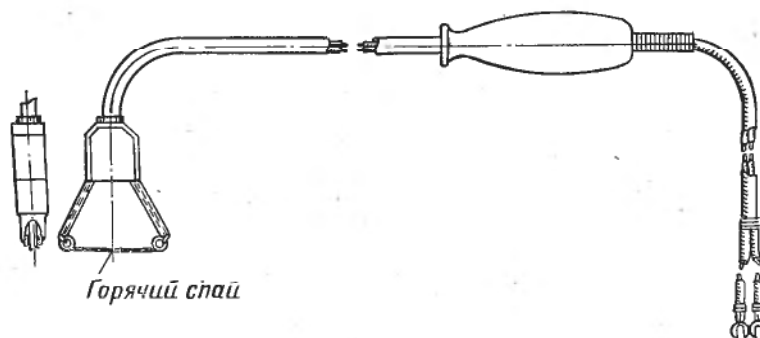
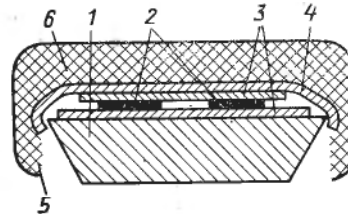


Рис. 7.2. Лучковый поверхностный термоэлектрический термометр

Рис. 7.3. Поверхностный термоэлектрический термометр с промежуточным телом:
 1 — медная пластина; 2 — термоэлектроды термометра; 3 — слюдяные прокладки; 4 — скоба; 5 — кожух; 6 — асбест



пользуют так называемые лучковые термометры. Существует много конструктивных форм поверхностных лучковых термометров, но принцип их работы одинаков (рис. 7.2). Два ленточных термоэлектродов из разнородных материалов, сваренные встык, прижаты к контролируемой поверхности. Свободные концы термоэлектродов прикреплены к лучку, который натягивает ленту. К концам ленты прикреплены соединительные провода, идущие к милливольтметру, шкала которого градуирована в °С. Упругость ленты и лучка должна обеспечивать достаточно плотный контакт между термопреобразователем и поверхностью, температуру которой измеряют. Термоэлектроды в виде лент изготавливают из меди, железа, хромеля, копеля и константана.

В некоторых типах стационарных поверхностных термоэлектрических термометров трущаяся часть термометра представляет собой промежуточное тело, к которому прижаты термоэлектроды. Погрешности от трения таких термометров несколько уменьшаются (рис. 7.3). Промежуточным телом служит медная пластина (сухарь). Термоэлектроды термометра в виде лент помещены между двумя слюдяными прокладками и прижаты скобой к сухарю, который вместе со скобой окружен с трех сторон металлическим кожухом, заполненным асбестом.

У поверхностного вращающегося термометра, схема которого приведена на рис. 7.4, дополнительные погрешности из-за трения несколько меньше. Диски А (копель) и В (сталь) катятся по поверхности, и

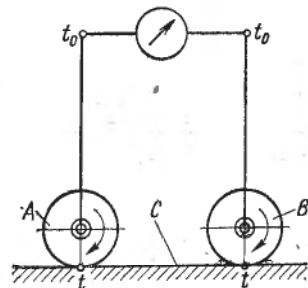


Рис. 7.4. Принципиальная схема поверхностного вращающегося термоэлектрического термометра

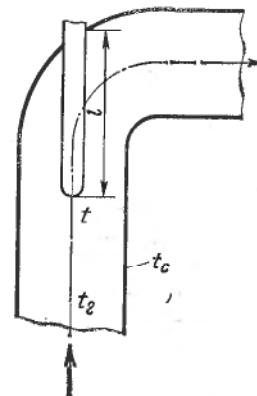


Рис. 7.5. Схема установки термопреобразователя в защитной трубке

температуру которой надо контролировать. В местах контакта термоэлектродных дисков с металлической поверхностью C возникает термо-ЭДС, суммарное значение которой (при равенстве температур t в точках касания дисков A и B с поверхностью C и температур t_0 в местах присоединения проводов)

$$E_{AB}(t, t_0) = e_{AB}(t) - e_{AB}(t_0).$$

§ 7.2. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ

Измерение температуры почти всегда сопровождается теплообменом между термопреобразователем и окружающими его телами.

Рассмотрим случай, когда чувствительный элемент термопреобразователя находится в защитной трубке (рис. 7.5). Пусть температура газа не равна температуре стенки трубы (например, $t_r > t_c$), а температура защитной трубки в нижней части $t > t_c$; тогда количество теплоты, полученной поверхностью защитной трубки от газа в результате конвективного теплообмена в единицу времени:

$$Q = \alpha s_{\text{п}} (t_r - t), \quad (7.1)$$

где α — коэффициент теплоотдачи от газа к защитной трубке термопреобразователя; $s_{\text{п}}$ — площадь поверхности погруженной части (длиной l) термопреобразователя.

Температуру термопреобразователя принимают равной температуре защитной трубки. Практически температура термопреобразователя находится между температурами измеряемой среды и стенки трубы, т. е. $t_r > t > t_c$.

Количество теплоты, отдаваемой в единицу времени поверхностью защитной трубки путем лучистого теплообмена с внутренней поверхностью s_c стенки трубы, может быть выражено уравнением

$$Q_{\text{л}} = \epsilon_{\text{пр}} C_0 s_c \left[\left(\frac{T}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_c}{100} \right)^4 \right]; \quad (7.2)$$

здесь $\epsilon_{\text{пр}}$ — приведенный относительный коэффициент лучеиспускания (приведенная степень черноты) поверхностей защитной трубки и стенки трубы; C_0 — коэффициент лучеиспускания абсолютно черного тела; s_c — площадь поверхности части стенки трубы, участвующей в лучистом теплообмене с поверхностью защитной трубки термопреобразователя; T — абсолютная температура термопреобразователя, К; T_c — абсолютная температура стенки трубы, К.

Коэффициент

$$\epsilon_{\text{пр}} = \frac{1}{\frac{1}{\epsilon} + \frac{s_{\text{п}}}{s_c} \left(\frac{1}{\epsilon_0} - 1 \right)},$$

где ϵ и ϵ_0 — относительный коэффициент лучеиспускания поверхности соответственно защитной трубки термопреобразователя и поверхности стенки трубы.

Поверхность s_n очень мала по сравнению с поверхностью s_c , поэтому отношение s_n/s_c можно принять равным нулю; тогда $\varepsilon_{пр} \approx \varepsilon$, а уравнение (7.2) принимает вид

$$Q_n = Cs_c \left[\left(\frac{T}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_c}{100} \right)^4 \right], \quad (7.3)$$

где $C = C_0\varepsilon$.

Если допустить отсутствие утечки теплоты через защитную трубку, то количество теплоты (при установившемся состоянии), полученной поверхностью защитной трубки от газа, равно количеству теплоты, отдаваемой ею (поверхностью) стенкам трубы. Переходя к удельным тепловым потокам q и q_n и приравнявая их, получим

$$t_r - t = \frac{C}{\alpha} \left[\left(\frac{T}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_c}{100} \right)^4 \right]. \quad (7.4)$$

Разность $t_r - t$ и составляет ошибку измерения, связанную с лучистым теплообменом между термопреобразователем и стенками трубы. Анализ уравнения (7.4) показывает, что ошибка измерения уменьшается с уменьшением C , поэтому защитная трубка должна иметь блестящую (полированную) поверхность. Ошибка уменьшается также с увеличением α , поэтому желательно, чтобы скорость измеряемого газа вблизи термопреобразователя была максимальной. Наконец, ошибка зависит и от разности температур термопреобразователя и стенки трубопровода. Уменьшения ошибки в этом случае достигают тепловой изоляцией трубопровода на том участке, где установлен измеритель температуры. Ошибку, вызванную разностью температур защитной трубки и стенки трубопровода, можно значительно уменьшить, если вокруг защитной трубки установить экран из тонкого металлического листа. Тогда лучистый теплообмен защитной трубки происходит не с поверхностью стенки трубопровода, а с поверхностью экрана, температура которой выше температуры стенки трубопровода. Если по трубопроводу протекает жидкость, то ошибка из-за лучеиспускания отсутствует.

Кроме погрешностей, вызванных лучистым теплообменом, могут возникать погрешности вследствие отвода теплоты по защитной трубке к более холодным стенкам трубы.

Ошибку, вызванную утечкой теплоты через защитную трубку и арматуру измерителя (термопреобразователь рассматривают как однородный стержень конечной длины и постоянного сечения), определяют по формуле

$$t_r - t = \frac{t_r - t_0}{\text{ch}(lA)}, \quad (7.5)$$

где t_0 — температура стенки, в которой закреплен верхний конец защитной трубки, °С; l — длина погруженной части защитной трубки; $A = \sqrt{\alpha \lambda d / (\lambda s)}$ (α — коэффициент теплоотдачи от газа к защитной трубке; d — наружный диаметр защитной трубки;

λ — коэффициент теплопроводности материала защитной трубки; s — площадь поперечного сечения защитной трубки).

Как видно из уравнения (7.5), для уменьшения ошибки измерения необходимо: уменьшить разность температур $t_r - t_0$ изоляцией трубопровода на участке установки термопреобразователя; увеличить длину погружения термопреобразователя в среду, температуру которой измеряют; увеличить A , а следовательно и α ; увеличить d/s (т. е. уменьшить толщину стенок защитной трубки), уменьшить λ .

Если защитная трубка выступает над поверхностью стенки трубопровода, то количество теплоты, уходящей по трубке в окружающую среду, увеличится. Для уменьшения потерь теплоты выступающую часть трубки выполняют короткой и изолируют. Опыт показывает, что при достаточной глубине погружения термопреобразователя в исследуемую среду можно не учитывать погрешности, вызванные утечкой теплоты по защитной трубке.

Общих правил установки термопреобразователя нет. Можно указать лишь необходимые условия. При измерении температуры газов и паров, протекающих по трубопроводу, термопреобразователи всех видов следует располагать против направления потока в его центре, где скорость максимальна. В этом случае коэффициент теплоотдачи в месте соприкосновения потока с термопреобразователем возрастает из-за разрушения пограничного слоя. Радиальное расположение термопреобразователя допустимо, когда возможно его погружение на достаточную глубину (в газопроводах большого диаметра). Если термопреобразователь нельзя установить против потока, то следует располагать его наклонно к оси трубопровода. Если скорость газовых потоков мала (измерение температуры газа в газоходах), и передача теплоты термопреобразователю незначительна из-за малого коэффициента теплоотдачи, то прибегают к искусственному повышению скорости газа.

При измерении температуры жидкостей необходимо соблюдать те же правила, что и при измерении температуры газов и паров. Однако при измерении температуры жидкостей условия значительно благоприятнее, так как отсутствует лучеиспускание, а коэффициент теплоотдачи для жидкостей сравнительно высок.

Глава 8

ПИРОМЕТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ

§ 8.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

Принцип действия пирометров излучения основан на использовании теплового излучения нагретых тел.

По сравнению с приборами, основанными на других методах измерения температуры, пирометры излучения имеют следующие преимущества:

измерение основано на бесконтактном способе, следовательно, отсутствует искажение температурного поля, вызванное введением преобразовательного элемента прибора в измеряемую среду; верхний предел измерения температуры теоретически не ограничен;

имеется возможность измерения температур пламени и высоких температур газовых потоков при больших скоростях, когда трудно использовать другие методы.

Лучистая энергия выделяется нагретым телом в виде волн различной длины. При сравнительно низких температурах (до 500 °С) нагретое тело испускает инфракрасные лучи, не воспринимаемые человеческим глазом. По мере повышения температуры цвет меняется от темно-красного до белого, содержащего волны всех воспринимаемых глазом длин. Одновременно с повышением температуры нагретого тела и изменением его цвета быстро возрастает спектральная энергетическая яркость (СЭЯ), т. е. излучение определенной длины волны (яркости), а также заметно увеличивается суммарное (интегральное) излучение. Указанные свойства нагретых тел используют для измерения их температуры и в соответствии с этими свойствами пирометры излучения делятся на *квасимонохроматические, спектрального отношения и полного излучения*.

Теоретически можно обосновать лишь явление лучеиспускания абсолютно черного тела (коэффициент лучеиспускания этого тела принимают равным единице). Все реальные физические тела обладают способностью отражать часть падающих на них лучей. Коэффициент лучеиспускания реальных тел меньше единицы, причем он зависит как от природы данного тела, так и от состояния его поверхности.

В природе нет абсолютно черных тел, но есть тела, близкие к абсолютно черному телу. Так, тело, покрытое черной шероховатой краской (нефтяной сажей), поглощает до 96 % всей лучистой энергии. Свойством абсолютно черного тела обладает также поверхность отверстия в замкнутой полости (топки печей, топки паровых котлов и др.) с непрозрачными и равномерно нагретыми стенками. Это объясняется тем, что все лучи, попадающие в такое отверстие извне, практически полностью поглощаются внутри тела вследствие многократного отражения от его внутренней поверхности.

СЭЯ и интегральное излучение зависят от физических свойств вещества; поэтому шкалы пирометров градуируют по излучению абсолютно черного тела.

Возрастание СЭЯ с повышением температуры различно для волн разных длин и в области сравнительно невысоких температур для абсолютно черного тела описывается уравнением Вина:

$$E_{0\lambda} = C_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}, \quad (8.1)$$

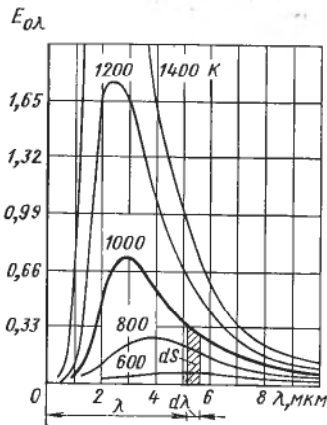


Рис. 8.1. Зависимость спектральной энергетической яркости абсолютно черного тела $E_{0\lambda}$ от длины волны λ

где $E_{0\lambda}$ — СЭЯ абсолютно черного тела для волны длиной λ ; T — абсолютная температура тела, К; C_1 и C_2 — константы излучения, числовые значения которых зависят от принятой системы единиц; $C_1 = 2\pi^5 h c^2$ (h — постоянная Планка, c — скорость света); $C_2 = Nhc/R$ (N — постоянная Авогадро; R — универсальная газовая постоянная).

Поскольку СЭЯ неодинакова для различных длин волн, уравнение Вина применяют в яркостной пирометрии для волны определенной длины (обычно для красного цвета длиной волны 0,65 или 0,66 мкм).

Уравнением Вина можно пользоваться до температуры примерно 3000 К. При более высоких температурах СЭЯ абсолютно черного тела описывается уравнением Планка:

$$E_{0\lambda} = C_1 \lambda^{-5} (e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1)^{-1}; \quad (8.2)$$

здесь все обозначения — см. уравнение (8.1).

При повышении температуры абсолютно черного тела область спектра, обладающая максимальной энергией, смещается в направлении малых длин волн (рис. 8.1). Это явление приводит к постепенному изменению цвета тела и возрастанию его яркости по мере повышения температуры. Количество энергии, излучаемой абсолютно черным телом, характеризуется площадью, заключенной между осью абсцисс и кривой распределения энергии по спектру.

Спектральное распределение энергии излучения происходит согласно закону смещения Вина: $\lambda_{\max} T = b$, где λ_{\max} — длина волны, соответствующая максимальному излучению при данной температуре T ; $b = 2896$ мкм·К — постоянная. Закон смещения Вина, получаемый дифференцированием уравнения (8.1) по λ и приравниванием производной нулю, применим и для физических тел.

Пользуясь законом смещения Вина, по положению максимума можно определить абсолютную температуру тела. Этот метод использован в пирометрах спектрального отношения (цветовые).

Под цветовой температурой понимают температуру абсолютно черного тела, при которой отношение энергетических яркостей при двух длинах волн λ_1 и λ_2 равно отношению соответствующих энергетических яркостей физического тела. Пусть $E_{0\lambda_1}(T_{\text{ц}})$ и

$E_{0\lambda_2}(T_{\text{ц}})$ — энергетическая яркость абсолютно черного тела при температуре $T_{\text{ц}}$ для длин волн соответственно λ_1 и λ_2 , а $E_{\lambda_1}(T)$ и $E_{\lambda_2}(T)$ — энергетическая яркость реального тела при истинной температуре T для длин волн соответственно λ_1 и λ_2 . Тогда согласно определению цветовой температуры должно соблюдаться равенство

$$\frac{E_{0\lambda_1}(T_{\text{ц}})}{E_{0\lambda_2}(T_{\text{ц}})} = \frac{E_{\lambda_1}(T)}{E_{\lambda_2}(T)}. \quad (8.3)$$

Используя уравнения (8.1) и (8.3) с учетом, что $\epsilon_{\lambda} = E_{\lambda}/E_{0\lambda}$, можно получить соотношение между цветовой температурой $T_{\text{ц}}$ реального тела и его истинной температурой T :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_{\text{ц}}} - \frac{\ln(\epsilon_{\lambda_1}/\epsilon_{\lambda_2})}{C_2(1/\lambda_2 - 1/\lambda_1)}, \quad (8.4)$$

где ϵ_{λ_1} и ϵ_{λ_2} — степень черноты физического тела для лучей с длиной волны соответственно λ_1 и λ_2 .

Из уравнения (8.4) видно, что для абсолютно черных тел, у которых $\epsilon_{\lambda_1} = \epsilon_{\lambda_2} = 1$, а также для реальных тел, у которых монохроматические коэффициенты черноты ϵ_{λ_1} и ϵ_{λ_2} , измеренные при длинах волн λ_1 и λ_2 , равны, цветовая температура совпадает с их истинной температурой. Для тел, у которых ϵ_{λ} возрастает с ростом длины волны, цветовая температура меньше истинной. Для тел, у которых ϵ_{λ} убывает с ростом длины волны, цветовая температура больше истинной.

Интегральное излучение абсолютно черного тела описывается уравнением Стефана—Больцмана:

$$E_0 = C_0 \left(\frac{T}{100} \right)^4, \quad (8.5)$$

где C_0 — константа излучения абсолютно черного тела; T — абсолютная температура излучающей поверхности, К.

Реальные физические тела излучают энергию менее интенсивно, чем абсолютно черное тело. В результате измерения пирометрами квазимонохроматическими и полного излучения получают так называемую условную температуру. Для перехода от условной (яркостной) температуры к истинной используют преобразованное уравнение Вина.

Если сравнить СЭЯ E_{λ} реального (серого) тела при определенной длине волны λ с СЭЯ $E_{0\lambda}$ абсолютно черного тела при той же длине волны, то их отношение будет выражать степень черноты тела при определенной длине волны:

$$\epsilon_{\lambda} = E_{\lambda}/E_{0\lambda}. \quad (8.6)$$

Абсолютно черное тело при яркостной (условной) температуре $T_{\text{я}}$ и длине волны λ имеет яркость $B_{0\lambda}$. Такую же яркость при той же длине волны λ имеет реальное тело при температуре T , т. е.

$B_{\lambda(T)} = B_{0\lambda(T_{\text{я}})}$. Яркость тела B_{λ} прямо пропорциональна СЭЯ E_{λ} , следовательно,

$$B = kE_{\lambda}, \quad (8.7)$$

где k — коэффициент пропорциональности.

Яркость реального тела, нагретого до температуры T , при данной длине волны λ согласно уравнениям (8.1), (8.6) и (8.7)

$$B_{\lambda(T)} = k\epsilon_{\lambda}C_1\lambda^{-5}e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}. \quad (8.8)$$

Яркость абсолютно черного тела, нагретого до температуры $T_{\text{я}}$:

$$B_{0\lambda(T_{\text{я}})} = kC_1\lambda^{-5}e^{-\frac{C_2}{\lambda T_{\text{я}}}}. \quad (8.9)$$

Сравнив правые части уравнений (8.8) и (8.9), после логарифмирования получим уравнение для вычисления истинной температуры T физического тела по яркостной (условной) температуре $T_{\text{я}}$, измеренной квазимонохроматическим пирометром

$$T = \left(\frac{1}{T_{\text{я}}} - \frac{\lambda}{C_2} \ln \frac{1}{\epsilon_{\lambda}} \right)^{-1}, \quad (8.10)$$

где $T_{\text{я}}$ — яркостная (условная) температура тела, измеренная пирометром, К; λ — длина волны, мкм; C_2 — константа уравнения Вина; ϵ_{λ} — степень черноты тела для данной длины волны.

Условная температура реального тела, измеренная пирометром полного излучения, численно равна температуре абсолютно черного тела, при которой интегральные излучения обоих тел одинаковы.

Интегральное излучение реального тела, нагретого до температуры T :

$$E = \epsilon C_0 (T/100)^4, \quad (8.11)$$

где $\epsilon = E/E_0$ — степень черноты тела для всех длин волн.

Интегральное излучение абсолютно черного тела при совпадении его температуры с $T_{\text{я}}$

$$E_0 = C_0 (T_{\text{я}}/100)^4. \quad (8.12)$$

Сравнив правые части уравнений (8.11) и (8.12) с учетом, что $E = E_0$, получим формулу для определения действительной температуры реального тела

$$T = T_{\text{я}} \sqrt[4]{1/\epsilon}, \quad (8.13)$$

где $T_{\text{я}}$ — условная температура, измеренная пирометром полного излучения.

Для всех реальных физических тел $0 < \epsilon < 1$, поэтому температура тела, измеренная пирометром излучения, всегда меньше его истинной температуры. Для большей части реальных тел коэф-

коэффициент ϵ меньше коэффициента ϵ_λ , поэтому разность между истинной и условной температурами реального тела больше, чем между истинной и яркостной температурами. Значения коэффициентов черноты ϵ_λ и ϵ для различных материалов приведены в справочной литературе. Однако при использовании табличных данных следует учитывать, что в различных конкретных условиях измерения одно и то же тело может иметь коэффициент черноты, значительно отличающийся от табличного (ϵ_λ и ϵ зависят от состояния поверхности тела и температуры). В связи с этим в подавляющем большинстве случаев из-за трудности определения действительных значений ϵ_λ и ϵ измеряемого тела температурный контроль выполняют только по условной (яркостной) температуре, т. е. без введения поправок на неполноту излучения.

§ 8.2. КВАЗИМОНОХРОМАТИЧЕСКИЕ ПИРОМЕТРЫ

Принцип действия квазимонохроматических пирометров основан на сравнении яркости монохроматического излучения двух тел: эталонного тела и тела, температуру которого измеряют. В качестве эталонного тела обычно используют нить лампы накаливания, яркость излучения которой регулируют.

Наиболее распространенным прибором этой группы является квазимонохроматический (оптический) пирометр с исчезающей нитью (рис. 8.2).

Пирометр представляет собой телескопическую трубку с линзой 1 объектива и линзой 4 окуляра. Внутри телескопической трубки в фокусе линзы объектива находится лампа накаливания 3 с подковообразной нитью. Лампа питается от источника тока 7 через реостат 8. В цепь питания лампы включен милливольтметр 6, конструктивно объединенный с трубкой телескопа. Шкала милливольтметра отградуирована в градусах температуры. Для получения монохроматического света окуляр снабжен красным светофильтром 5, пропускающим только лучи определенной длины волны. В объективе находится серый поглощающий светофильтр 2, служащий для расширения пределов измерения.

Объектив и окуляр прибора могут перемещаться вдоль оси в телескопической трубке, что позволяет получить резкое изображение раскаленного тела и нити. При подготовке оптической системы

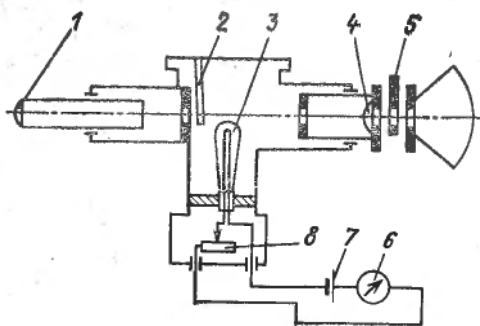


Рис. 8.2. Принципиальная схема квазимонохроматического (оптического) пирометра с исчезающей нитью

к измерению трубку наводят на тело и передвигают объектив до получения четкого изображения тела и нити лампы (в виде резкой черной подковки). Включив источник тока, реостатом регулируют яркость нити до тех пор, пока средняя часть ее не сольется с освещенным телом. В этот момент по шкале милливольтметра отсчитывают температуру тела.

Стабильность показаний пирометра с исчезающей нитью зависит главным образом от постоянства характеристик измерительного прибора и лампы. Лампа с вольфрамовой нитью в течение очень длительного периода сохраняет присущую ей зависимость яркости нити от силы протекающего через нее тока, если температура не превышает 1400°C . Нагрев до температуры выше 1400°C приводит к распылению вольфрамовой нити и изменению ее сопротивления; возгоняющийся вольфрам оседает на стенках колбы лампы и образует темный налет. По этим причинам яркостная характеристика лампы изменяется.

Предел измерения повышают введением серого светофильтра, который в одинаковой степени поглощает энергию волн всех длин. Стекло серого светофильтра выбирают такой оптической плотности, чтобы при яркостной температуре излучателя выше 1400°C нить лампы накаливания нагревалась до яркостных температур не выше 1400°C . В соответствии с этим милливольтметр снабжают двумя шкалами: верхней — для измерения температур от 800 до 1400°C с выведенным серым светофильтром и нижней — для температур выше 1300°C с введенным серым светофильтром.

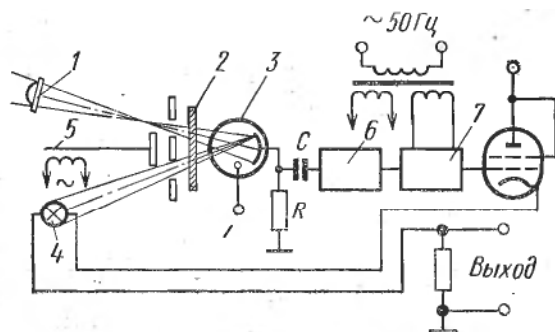
Приборостроительная промышленность выпускает переносные пирометры с исчезающей нитью в различном конструктивном оформлении для температур от 800°C до нескольких тысяч. Пирометры работают с эффективной длиной волны $0,65$ или $0,66$ мкм.

В отличие от пирометров с исчезающей нитью *фотозлектрические пирометры* позволяют записывать показания и передавать их на расстояние. Эти приборы можно применять для измерения температуры при быстро протекающих процессах.

Принцип действия фотозлектрического пирометра основан на свойстве фотоэлемента изменять фототок в зависимости от интенсивности падающего на него светового потока. В фотозлектрических пирометрах используется тот же участок спектра (средняя длина волны $0,65$ мкм), что и в пирометрах с исчезающей нитью. Вследствие этого температура, показываемая фотозлектрическим пирометром, совпадает с яркостной температурой, измеренной квазимонохроматическим пирометром. Для получения истинных значений при измерении температуры реальных тел пересчет выполняют по тем же формулам, что и для квазимонохроматических пирометров.

Получаемый фототок, характеризующий температуру излучателя, очень мал. Для его усиления применяют электронные усилители.

Рис. 8.3. Принципиальная схема фотоэлектрического пирометра типа ФЭП



На рис. 8.3 показана принципиальная схема фотоэлектрического пирометра (типа ФЭП), в котором используется отрицательная обратная связь по световому потоку. Эта связь осуществляется освещением фотоэлемента лампой накаливания, яркость которой является функцией напряжения на выходе электронного усилителя. Световой поток от излучающего тела концентрируется линзой 1 и через верхнее отверстие кассеты красного светофильтра 2 попадает на фотоэлемент 3. На фотоэлемент через нижнее отверстие кассеты попадает также световой поток от лампы накаливания 4. Попеременное освещение фотоэлемента то от излучающего тела, то от лампы накаливания обеспечивается вибрирующей с частотой 50 Гц заслонкой 5 модулятора света, установленной перед кассетой светофильтра.

Конфигурации вибрирующей заслонки и отверстий в кассете светофильтра выбраны так, что на фотоэлемент попадают синусоидально изменяющиеся световые потоки обоих источников излучения. При этом фазы обоих световых потоков сдвинуты на 180° .

Результирующий ток на выходе фотоэлемента создает на резисторе R синусоидальное падение напряжения, которое через конденсатор C подается на трехкаскадный электронный усилитель напряжения 6. Переменная составляющая фототока, пропорциональная разности световых потоков, усиливается усилителем 6 и подается через фазочувствительный детектор 7 на электронную лампу. Ток этой лампы является выходным параметром. В анодную цепь электронной лампы включена лампа 4 отрицательной обратной связи.

Отрицательная обратная связь по световому потоку, охватывающая фотоэлемент и электронный усилитель, делает работу пирометра мало зависящей от изменения коэффициентов усиления отдельных каскадов и чувствительности фотоэлемента, а также от изменения температуры датчика и напряжения источника питания. Предел измерения пирометра $800\text{--}4000^\circ\text{C}$. При замене диафрагмы в объективе изменяются пределы измерения прибора; основная погрешность $\pm 1\%$ от верхнего предела измерения. Вторичным прибором в пирометре служит быстродействующий самопишущий электронный потенциометр.

§ 8.3. ПИРОМЕТРЫ СПЕКТРАЛЬНОГО ОТНОШЕНИЯ (ЦВЕТОВЫЕ)

В цветových пирометрах, применяемых для промышленных измерений, определяется отношение СЭЯ реального тела в лучах двух заранее выбранных длин волн, т. е. показания пирометра являются функцией $f(E_{\lambda_1}/E_{\lambda_2})$. Это отношение для каждой температуры различно, но вполне однозначно.

В большинстве случаев для реальных тел кривые $E_\lambda = f(\lambda)$ при различных температурах совершенно подобны кривым для абсолютно черного тела; поэтому практически не требуется вводить поправки на неполноту излучения, что является основным преимуществом цветového пирометра. Большая часть конструкций цветových пирометров основана на определении цвета измеряемого тела по отношению энергетических яркостей для двух длин волн, не очень близких одна к другой в видимой части спектра.

Чтобы избежать зависимости результатов измерения от субъективных особенностей наблюдателя (цветочувствительность и утомляемость глаза), в цветových пирометрах для измерения отношения энергетических яркостей используют фотоэлементы.

Измеряемое излучение через защитное стекло 1 (рис. 8.4) и объектив 2 попадает на фотоэлемент 4. Между объективом и фотоэлементом установлен обтюратор 3, вращаемый синхронным двигателем. Обтюратор выполнен в виде диска с двумя отверстиями, одно из которых закрыто красным светофильтром К, другое — синим С. Таким образом, при вращении обтюратора на фотоэлемент попеременно попадают излучения соответствующей СЭЯ. Спектральная характеристика фотоэлемента зависит от температуры, поэтому фотоэлемент в пирометре заключен в термостат с автоматическим регулированием.

Электрический ток, напряжение которого пропорционально соответствующим СЭЯ, предварительно усиливается электронным усилителем 5 и преобразуется специальным электронным логарифмирующим устройством 6 в постоянный ток; сила постоянного тока зависит от $1/T$. Сила тока логарифмирующего устройства измеряется указывающим или регистрирующим милливольтметром 7. Пределы измерения пирометра от 1400 до 2500 °С;

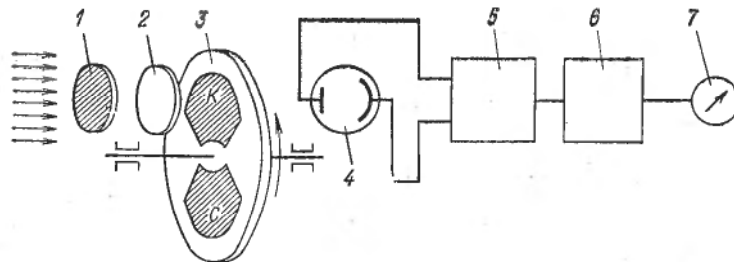


Рис. 8.4. Принципиальная схема пирометра спектрального отношения с фотоэлементом

основная погрешность при измерении температуры физических тел не превышает $\pm 1\%$ от верхнего предела измерений.

Имеются цветные пирометры с дифференциальной измерительной схемой, включающей два фотоэлемента.

§ 8.4. ПИРОМЕТРЫ ПОЛНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Пирометры полного излучения измеряют температуру по мощности излучения нагретого тела. Пирометр снабжен оптической системой (линзой, зеркалом), собирающей испускаемые нагретым телом лучи на каком-либо теплоприемнике. Теплоприемник обычно состоит из миниатюрной термоэлектрической батареи (из нескольких малоинерционных последовательно соединенных ТЭП), термометра сопротивления или полупроводникового терморезистора. В качестве измерительных приборов применяют милливольтметры, автоматические потенциометры и уравновешенные мосты.

Пирометр с термобатареей (рис. 8.5) состоит из телескопа с линзой 1 объектива и линзой 2 окуляра. На пути лучей линзы 1 установлена диафрагма 3, а в фокусе линзы объектива — термоэлектрическая батарея 4. Рабочие спаи ТЭП прикреплены к крестообразной пластинке из платиновой фольги, покрытой платиновой чернью для лучшего поглощения падающих лучей. Свободные концы ТЭП термометров укреплены на слюдяной пластинке, а соединительные провода выведены к клеммам, находящимся в корпусе телескопа. Перед окулярной линзой помещено цветное стекло 5 для защиты глаз при установке пирометра.

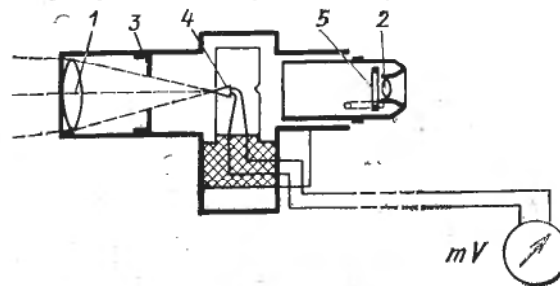
Температура рабочих концов термобатарей не должна превышать 250°C . Для уменьшения числа лучей, падающих на термобатарею, служит диафрагма 3.

На рис. 8.6 показана одна из модификаций телескопа пирометра РАПИР, позволяющего измерять температуру от 100 до 4000°C (в зависимости от модификации телескопа).

В алюминиевом корпусе 2 расположены линза 12 объектива и линза 7 окуляра.

Тепловой поток через линзу объектива и ограничительную диафрагму 11 проникает в конусообразную камеру 10 с зачерненными ступенчатыми стенками, служащими для поглощения отраженных лучей, и попадает на открытую звездообразную термобатарею 5.

Рис. 8.5. Принципиальная схема пирометра полного излучения с термобатареей в стеклянном баллончике



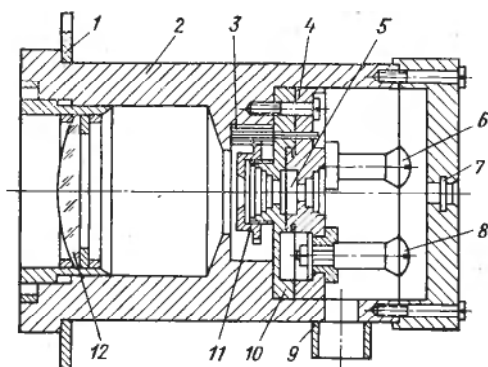


Рис. 8.6. Телескоп пирометра РАПИР

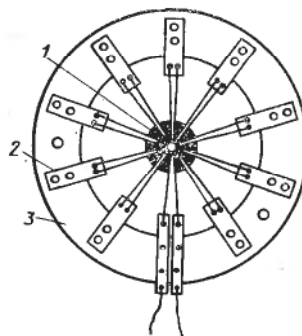


Рис. 8.7. Термобатарея пирометра РАПИР

Компенсация температуры свободных концов ТЭП обеспечивается шунтирующим никелевым резистором 4. Зажимы 6 и 8 служат для присоединения измерительного прибора к телескопу. Соединительные провода от зажимов выведены через штуцер 9. Телескоп крепится фланцем 1. Чувствительность пирометра регулируют перемещением диафрагмы 11 по резьбе при помощи зубчатого барабана 3.

Термобатарея пирометра (рис. 8.7) состоит из десяти последовательно соединенных хромель-копелевых ТЭП. Для увеличения тепловоспринимающей поверхности рабочие спаи 1 ТЭП, выполненные в форме небольших треугольников, зачернены и наклеены на тонкую слюдяную пластинку. Свободные концы ТЭП термометров приварены к тонким металлическим пластинам 2, укрепленным на зажатом между двумя тонкими кольцами в корпусе телескопа слюдяном кольце 3.

В пирометре РАПИР окулярная линза отсутствует, а наводку на измеряемое тело выполняют визированием телескопа через незастекленное отверстие.

Пирометрами полного излучения, у которых в качестве тепловоспринимающего элемента используют термометры сопротивления, можно измерять сравнительно низкие температуры, например от 20 до 100 °С. Для работы с различными измерительными приборами (вторичными) пирометры снабжают панелью с эквивалентными и уравнительными резисторами.

Точный учет количества поступающей в приемник лучистой энергии крайне сложен, так как между теплоприемником и окружающей средой происходит теплообмен, поэтому прибор может иметь не поддающиеся учету погрешности. Несмотря на эти недостатки пирометры полного излучения широко применяют в производственной практике; они могут быть установлены стационарно, позволяют применять дистанционную передачу, автоматически записывать и регулировать температуру.

Раздел третий

ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ СИГНАЛОВ И СИСТЕМЫ ПЕРЕДАЧ ПОКАЗАНИЙ НА РАССТОЯНИЕ

Большое разнообразие первичных преобразователей с физически разнородными выходными сигналами (термо-ЭДС термoeлектрического термометра, электрическое сопротивление термометра, прогиб мембраны манометра и т. п.) требует значительной номенклатуры контрольно-измерительных и регулирующих устройств, что затрудняет их эксплуатацию и ремонт. Кроме того, при использовании машин централизованного контроля и управления требуется большое число различных преобразователей, осуществляющих преобразование разнородных физических величин в единую величину.

В нашей стране создание унифицированных средств измерений реализуется в рамках Государственной системы приборов (ГСП). ГСП представляет собой совокупность нормализованных рядов унифицированных блоков, приборов и узлов, составленных из минимального числа модулей, на основе которых собирают любое устройство, входящее в ГСП. Структурно ГСП состоит из электрической, пневматической и гидравлической ветвей, причем эти ветви связаны между собой через соответствующие преобразователи.

Использование блочного принципа расширяет диапазон универсального применения приборов и делает их пригодными для измерения наибольшего числа параметров при замене минимального количества унифицированных узлов.

ГСП предусматривает преобразование измеряемых параметров (температуры, давления и т. п.) в единую форму информации, удобную для передачи на расстояние. Взаимозаменяемость приборов, которая достигается унификацией входных и выходных параметров, обеспечивает совместную работу первичных преобразователей с различными приборами и устройствами, входящими в данную ветвь ГСП, а при использовании специальных преобразователей позволяет сочетать преобразователи одной ветви с приборами других ветвей.

Унификация выходных и входных сигналов средств измерений открывает широкие перспективы применения средств вычислительной техники.

В соответствии с Государственными стандартами установлены следующие унифицированные (ГОСТ 9895—78) выходные сигналы: для электрической аналоговой ветви сила постоянного тока 0—5, 0—20 и 0—100 мА (рекомендуется 0—5 мА) или напряжение постоянного тока 0—10 В и напряжение переменного тока частотой 50 или 400 Гц (обычно 50 Гц) 0—1, 0—2 и 1—3 В; для электрической частотной ветви (ГОСТ 10938—75) частота 1500—2500 и 4000—8000 Гц; для пневматической ветви — давление сжатого воздуха от 0,02 до 0,1 МПа.

Глава 9

ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АНАЛОГОВОЙ И ДИСКРЕТНО-ЦИФРОВОЙ (ЧАСТОТНОЙ) ВЕТВИ

§ 9.1. ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ, ВЫПОЛНЕННЫЕ ПО СХЕМЕ КОМПЕНСАЦИИ ПЕРЕМЕЩЕНИЙ

Из электрических аналоговых преобразователей, выполняемых по схеме компенсации перемещений для преобразования неэлектрических величин в электрический выходной сигнал и передачи показаний на расстояние, наибольшее применение нашли дифференциально-трансформаторные, ферродинамические и сельсинные преобразователи.

В дифференциально-трансформаторных преобразователях перемещение сердечника первичного прибора уравнивается известным перемещением сердечника вторичного прибора. Дифференциально-трансформаторные преобразователи используют для измерения расхода, давления, уровня и других параметров, значения которых могут быть преобразованы в перемещение сердечника катушки первичного прибора.

Дифференциально-трансформаторный преобразователь (рис.9.1) состоит из двух одинаковых катушек, одна из которых находится в первичном приборе 1, а другая — во вторичном приборе 2. Первичные обмотки катушек включены последовательно и питаются напряжением переменного тока от обмотки силового трансформатора электронного усилителя. Вторичные обмотки включены встречно с выходом на электронный усилитель. Внутри катушек находятся железные сердечники (магнитопроводы).

Если сердечники обеих катушек находятся в среднем положении, то ЭДС e_1 и e_2 , наводимые в катушках, равны, т. е. $\Delta E_1 = e_1 - e_2 = 0$ и $\Delta E_2 = e_3 - e_4 = 0$, и разность $\Delta E = \Delta E_1 - \Delta E_2$ на входе усилителя также равна нулю. При рассогласовании положений сердечников ЭДС, наводимая в катушках, изменяется.

Сила тока во вторичной цепи катушек соответственно первичного и вторичного приборов

$$I_{\text{п}} = \frac{M_1 U - M_2 U}{2Z + Z_{\text{н}}} = \frac{e_1 - e_2}{2Z + Z_{\text{н}}};$$

$$I_{\text{в}} = \frac{M_3 U - M_4 U}{2Z + Z_{\text{н}}} = \frac{e_3 - e_4}{2Z + Z_{\text{н}}},$$

где M_1, M_2, M_3, M_4 — коэффициенты взаимной индукции; U — напряжение питания первичной обмотки; Z — полное сопротивление вторичной обмотки каждой катушки; $Z_{\text{н}}$ — сопротивление нагрузки.

Результирующая сила тока

$$\Delta I = I_{\text{п}} - I_{\text{в}} = U \Delta M / (2Z + Z_{\text{н}}),$$

где ΔM — результирующее приращение коэффициента взаимной индукции, вызванное изменением положения сердечников.

На входе усилителя $\Delta E = \Delta I Z_{\text{н}} = U \Delta M Z_{\text{н}} / (2Z + Z_{\text{н}})$. В измерительной схеме с выходом на электронный усилитель можно считать $Z_{\text{н}} = \infty$, тогда

$$\Delta E = U \Delta M \left(\frac{2Z}{Z_{\text{н}}} + 1 \right) \approx U \Delta M.$$

[Полученное значение ΔE усиливается в электронном усилителе до величины, необходимой для управления реверсивным двигателем. Последний через профилированный диск перемещает сердечник в катушке вторичного прибора в положение, согласованное с положением сердечника в катушке первичного прибора, что приводит к равенству ЭДС, наводимых в обеих катушках, а следовательно, к новому состоянию равновесия. При этом результирующая ЭДС вторичных обмоток будет снова равна нулю, и реверсивный двигатель остановится. Одновременно реверсивный двигатель связан со стрелкой и пером вторичного прибора.

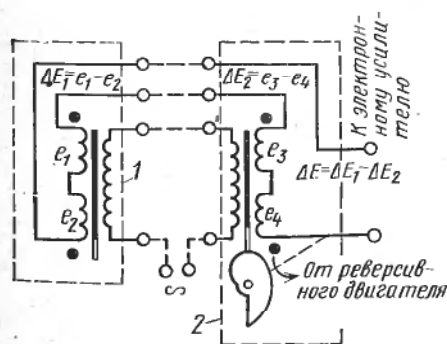


Рис. 9.1. Схема дифференциально-трансформаторного преобразователя

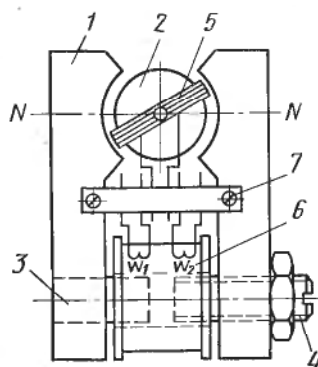


Рис. 9.2. Ферродинамический преобразователь

При перемещении сердечника первичного прибора на расстояние до 5 мм зависимость индуцированной ЭДС от перемещения сердечника практически линейна. Вторичные приборы дифференциально-трансформаторной системы построены на базе автоматических потенциометров.

Рассмотренные дифференциально-трансформаторные преобразователи не взаимозаменяемы, и измерительные комплекты, включающие такие преобразователи, требуют индивидуальной градуировки. В унифицированных преобразователях к выходной обмотке первичного прибора подключен делитель, с помощью которого можно устанавливать номинальный рабочий ход сердечника.

В ферродинамических преобразователях угловые перемещения преобразуются в пропорциональные унифицированные сигналы в виде синусоидального напряжения 0—1 (или 0—2) В промышленной частоты 50 Гц. Схемы с ферродинамическими преобразователями (как и дифференциально-трансформаторные) применяют при измерении давления, расхода, уровня и величин, значения которых могут быть преобразованы в угол поворота рамки ферродинамического преобразователя.

Ферродинамический преобразователь (рис. 9.2) имеет магнитопровод, состоящий из ярма 1, сердечника 2, неподвижного плунжера 4 с контргайкой. В сердечнике укреплены агатовые подпятники, в которых на кернах установлена рамка 5. Концы обмотки рамки выведены спиральными пружинами. На магнитопроводе помещена катушка 6 с обмотками возбуждения ω_1 и смещения ω_2 . Концы обмоток возбуждения, смещения и рамки 5 подключены к клеммовой колодке 7. При питании обмотки возбуждения переменным током в магнитопроводе возникает магнитный поток, индуцирующий ЭДС в рамке 5 и обмотке ω_2 . Магнитный поток зависит от воздушного зазора между неподвижным 3 и подвижным 4 плунжерами. Изменением этого зазора (перемещением плунжера 4) можно изменять магнитный поток, а следовательно, и ЭДС рамки и обмотки возбуждения.

Рамка 5 связана с чувствительным элементом первичного прибора. Когда плоскость рамки совпадает с линией NN , магнитный поток не пересекает рамку, и ЭДС в ней не индуцируется. При отклонении рамки от нейтрального положения в ней индуцируется ЭДС

$$E_p = \frac{\omega}{\sqrt{2}} B l r \varphi,$$

где ω — угловая частота тока; B — магнитная индукция; $l = 2b\omega_p$ — длина провода рамки, пересекаемого магнитным полем (b — ширина ярма, ω_p — число витков рамки); r и φ — средний радиус и угол поворота рамки.

При неизменных ω и B выходная величина E_p пропорциональна углу поворота φ или величине измеряемого параметра,

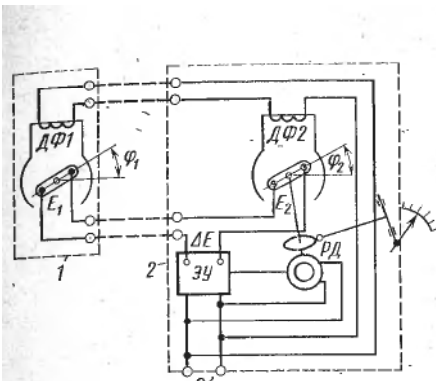


Рис. 9.3. Принципиальная схема дистанционной передачи на ферродинамических преобразователях

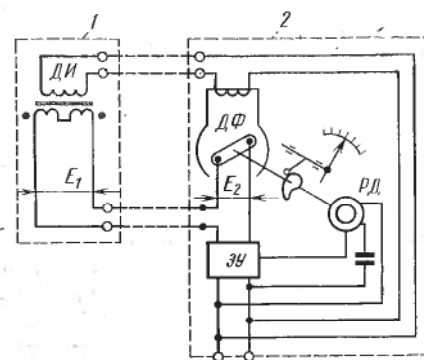


Рис. 9.4. Принципиальная схема дистанционной передачи с дифференциально-трансформаторным выходным преобразователем первичного прибора

т. е. $E_p = k\phi$, где k — коэффициент преобразования. Взаимо-заменяемость преобразователей обеспечивают изменением ширины зазора между плунжерами 3 и 4.

На рис. 9.3 приведена принципиальная схема дистанционной передачи на ферродинамических преобразователях. В схему передачи входят: входной преобразователь ДФ1 первичного измерительного прибора 1, компенсирующий преобразователь ДФ2 вторичного прибора 2, электронный усилитель ЭУ и реверсивный двигатель РД.

Рамка ДФ1 связана с измерительной системой первичного прибора; ее угол поворота ϕ_1 и ЭДС E_1 определяются измеряемой величиной. Рамка ДФ2 связана с РД, а через него с отсчетным устройством вторичного прибора. Обмотки возбуждения преобразователей первичного и вторичного приборов включены последовательно. Рамки ДФ1 и ДФ2 включены встречно, и на вход электронного усилителя подается разность ЭДС $\Delta E = E_1 - E_2$. Если $\Delta E \neq 0$, то РД поворачивает рамку ДФ2 на угол ϕ_2 до наступления равновесия, когда $\Delta E = 0$. Одновременно РД поворачивает стрелку и перо вторичного прибора.

На рис. 9.4 приведена принципиальная схема, в которой выходным преобразователем первичного прибора 1 является дифференциально-трансформаторный преобразователь ДИ. Обмотки возбуждения преобразователей ДИ и ДФ соединены последовательно и питаются напряжением со стороны вторичного прибора 2. Сердечник преобразователя ДИ связан с измерительной системой первичного прибора, и его перемещение преобразуется в ЭДС, пропорциональную величине измеряемого параметра. Выходная обмотка преобразователя ДИ и рамка преобразователя ДФ включены так, что на вход электронного усилителя ЭУ подается разность ЭДС $\Delta E = E_1 - E_2$. Если $\Delta E \neq 0$, то РД поворачивает рамку ДФ до момента, когда $\Delta E = 0$.

В ферродинамических преобразователях линейная зависимость индуцируемой ЭДС от угла поворота рамки сохраняется в большем диапазоне, чем у дифференциально-трансформаторных преобразователей. Это является преимуществом ферродинамических преобразователей.

Описанные системы передачи показаний приборов на расстояние пригодны в случаях, когда линейное и угловое перемещения сравнительно невелики. Однако в ряде случаев возникает необходимость передавать на расстояние сигналы преобразователей в виде нескольких оборотов выходной оси преобразователя или линейного перемещения в несколько метров (в частности, при передаче показаний уровнемеров). Решение подобных задач возможно посредством сельсинной передачи.

Сельсин представляет собой миниатюрную трехфазную электрическую машину, сходную с синхронным генератором или двигателем. Чаще всего ротор сельсина имеет одну обмотку (обмотка возбуждения), а статор — три обмотки (обмотки синхронизации), оси которых сдвинуты на 120° одна относительно другой (рис. 9.5). Такой вариант осуществляется, если ротор имеет явно выраженные, а статор — неявно выраженные полюсы. Обмотка возбуждения питается переменным током; концы трехфазной обмотки соединяют между собой.

Так как обмотка ротора первичного сельсина-датчика *Д* питается переменным напряжением, то создаваемый переменный магнитный поток будет индуцировать в обмотках статора ЭДС:

$$E_{1Д} = E_{\max} \cos \alpha; \quad E_{2Д} = E_{\max} \cos (\alpha + 120^\circ); \quad E_{3Д} = E_{\max} \cos (\alpha + 240^\circ);$$

здесь α — угол поворота ротора сельсина; E_{\max} — значение ЭДС в случае совпадения осей обмоток ротора и статора.

То же для вторичного сельсина (приемника) *П*:

$$E_{1П} = E_{\max} \cos \beta; \quad E_{2П} = E_{\max} \cos (\beta + 120^\circ);$$

$$E_{3П} = E_{\max} \cos (\beta + 240^\circ),$$

где β — угол поворота ротора вторичного сельсина.

Если положение обоих роторов относительно обмоток статоров одинаковое, т. е. $\alpha = \beta$, то силы токов, создаваемых в этих обмотках, будут также равны вследствие равенства наводимых ЭДС. При этом синхронизирующий момент $M_{\text{син}}$ равен нулю. При отклонении ротора первичного сельсина от согласованного

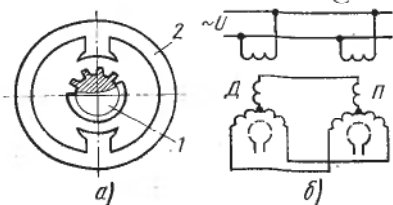


Рис. 9.5. Сельсинная телепередача:
а — схема устройства (1 — ротор, 2 — статор); б — схема включения

положения, т. е. при $\beta \neq \alpha$, значения наводимых в соответствующих обмотках ЭДС различаются ($E_{iД} \neq E_{iП}$) и, следовательно, силы токов, возникающих во встречно включенных обмотках статоров, не уравниваются. Возникающий при этом синхронизирующий момент $M_{\text{син}} = M_{\text{max}} \sin \theta$, где $\theta = \alpha - \beta$; M_{max} — наибольший момент при $\theta = 90^\circ$. Следовательно, при постоянном значении магнитного потока однофазной обмотки ротора выходная ЭДС, наводимая в трехфазной обмотке, пропорциональна углу поворота ротора.

Ротор первичного сельсина связан с чувствительным элементом измерительного прибора, а ротор вторичного сельсина — с отсчетной частью вторичного прибора.

Промышленность выпускает сельсины нескольких типов на различные частоты питающего напряжения, обычно от 50 до 500 Гц. Наиболее существенный недостаток контактных сельсинов — наличие трения в контактных щетках, что приводит к погрешности и снижает надежность работы сельсина.

§ 9.2. ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ, ВЫПОЛНЕННЫЕ ПО СХЕМЕ СИЛОВОЙ КОМПЕНСАЦИИ

Преобразователь с силовой компенсацией (рис. 9.6) состоит из цепей прямого и обратного преобразования. Цепь прямого преобразования включает: предварительный преобразователь *ПП*, преобразующий входную величину $x_{\text{вх}}$ в величину x , удобную для сравнения и дальнейшего ее преобразования; устройство сравнения *УС* величины x с параметром обратной связи $x_{\text{в}}$; преобразователь *П*, усиливающий и преобразующий сигнал рассогласования Δx в промежуточный сигнал y ; выходной преобразователь *П_{вых}* промежуточной величины y в выходную $y_{\text{вых}}$. Цепь обратного преобразования (обратная связь) состоит из преобразователя *ОП* промежуточной величины y в компенсационную величину $x_{\text{в}}$, однородную с величиной x .

Сигнал на выходе прямого преобразователя с силовой компенсацией

$$y_{\text{вых}} = k_{\text{ПП}} k_{\text{вых}} k_{\text{ос}} x_{\text{вх}},$$

где $k_{\text{ос}} = k_{\text{П}} / (1 + k_{\text{П}} k_{\text{в}})$ — коэффициент преобразования цепи с обратной связью; $k_{\text{ПП}}$, $k_{\text{вых}}$, $k_{\text{П}}$, $k_{\text{в}}$ — коэффициенты преобразования.

Недокомпенсация и относительная недокомпенсация (статизм δ системы)

$$\Delta x = x / (1 + k_{\text{П}} k_{\text{в}}) \text{ и } \delta = \Delta x / x = 1 / (1 + k_{\text{П}} k_{\text{в}}).$$

Обычно величину $K_{\text{П}}$ выбирают довольно большой, поэтому с достаточной степенью точности можно считать, что $k_{\text{П}} k_{\text{в}} \gg 1$. Тогда $k_{\text{ос}} \approx 1 / k_{\text{в}}$. Следовательно, коэффициент преобразования цепи, охваченной отрицательной обратной связью, определяется

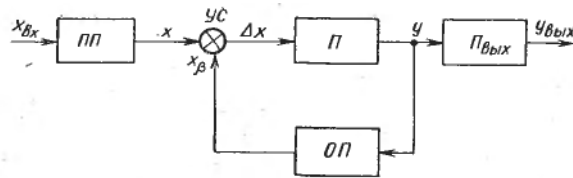


Рис. 9.6. Структурная схема преобразователя с силовой компенсацией

только коэффициентом передачи цепи обратной связи и свойствами этой цепи.

На рис. 9.7 показан преобразователь электрической аналоговой ветви с силовой компенсацией. Измеряемый параметр воздействует на чувствительный элемент измерительного блока 1 (например, мембрану манометра) и преобразуется в пропорциональное усилие F , которое передается на рычаг 2. Поворот этого рычага через ролик 3, промежуточный рычаг 7 и ленточную тягу 8 передается компенсационному рычагу 9. На компенсационном рычаге укреплены сердечник 4 дифференциально-трансформаторного индикатора равновесия (см. рис. 9.1) и катушка 12 магнитоэлектрического силового механизма. При отклонении сердечника 4 от равновесного (среднего) положения в цепи, составленной из двух включенных навстречу одна другой вторичных обмоток ярма 5, возникает сигнал переменного тока промышленной частоты. Этот сигнал поступает на вход электронного усилителя 10. Усиленный и выпрямленный сигнал поступает в линию дистанционной передачи и одновременно в последовательно соединенную с ней катушку 12 (обратная связь). Взаимодействие магнитного поля, создаваемого током в катушке 12, с полем постоянного магнита 11 создает усилие на рычаге 9, которое уравнивает измеряемое (входное) усилие (вызванное, например, изменением давления).

Нулевую точку прибора настраивают пружиной 6. Преобразователь настраивают на заданный диапазон измерения перемещением ролика 3 и подвижной ленточной тяги 8.

Усилие обратной связи $F_{ос} = lnBI_{вых}$, где l и n — длина витка и число витков рамки; B — магнитная индукция в зазоре магнитоэлектрического силового механизма; $I_{вых}$ — выходной сигнал постоянного тока.

Дистанционная передача сигнала возможна на расстояние до нескольких километров.

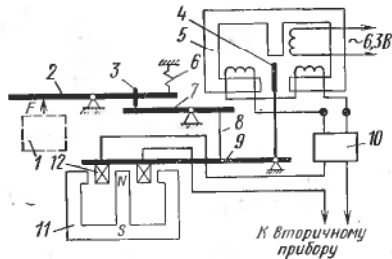


Рис. 9.7. Преобразователь электрической аналоговой ветви с силовой компенсацией

Подключаемые к преобразователю вторичные приборы можно разделить на две группы: работающие от унифицированного сигнала постоянного тока (миллиамперметры, приборы магнито-

электрической и электромагнитной систем) и работающие от сигнала постоянного напряжения (вольтметры, промышленные потенциометры). Приборы первой группы (токовые) подключают к электронному усилителю преобразователя в разрыв электрической цепи двухпроводной линии связи (приборы этой группы соединяют последовательно). Приборы второй группы (постоянного напряжения) подключают параллельно нагрузочному резистору электрической цепи двухпроводной линии связи.

Рассмотренный преобразователь с магнитоэлектрическим силовым механизмом имеет линейную характеристику. Выпускают также преобразователи с силовой компенсацией, применяемые в дифманометрах-расходомерах, имеющие квадратичную зависимость между усилием обратной связи F_{oc} и выходным сигналом $I_{вых}$ преобразователя. В этих преобразователях квадратичная зависимость между усилием обратной связи и выходным сигналом ($F_{oc} = -kI_{вых}^2$) обеспечивается применением электромагнитного силового механизма обратной связи вместо магнитоэлектрического. В этом случае выходной сигнал дифманометра-расходомера пропорционален измеряемому расходу.

§ 9.3. ЧАСТОТНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ

Из частотных преобразователей наиболее распространены струнные.

Струнный частотный преобразователь (рис. 9.8) представляет собой электрически изолированную металлическую струну 1, расположенную между полюсными наконечниками постоянного магнита 2. Один конец струны жестко закреплен, а второй — связан с подвижным рычагом 3. Измеряемый параметр воздействует на чувствительный элемент измерительного блока и преобразуется в пропорциональное усилие F , воспринимаемое рычагом 3 и связанной с ним струной 1. Если по струне преобразователя пропускать ток, то вследствие взаимодействия его с магнитным полем постоянного магнита возникают поперечные колебания струны. Частота этих колебаний зависит от натяжения струны под дей-

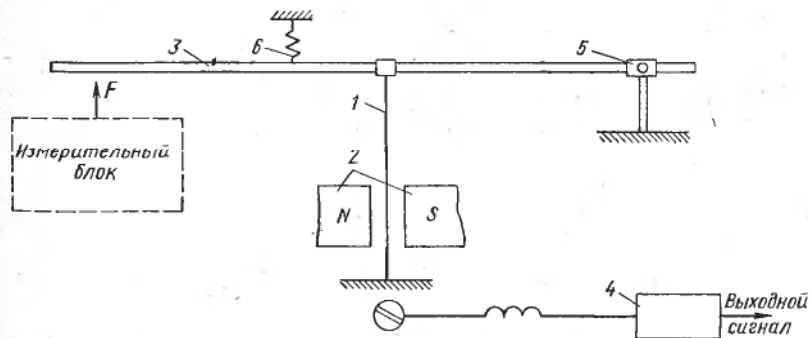


Рис. 9.8. Схема струнного частотного преобразователя

ствием усилия F , создаваемого изменением измеряемого параметра. Собственная частота поперечных колебаний струны преобразуется усилительным устройством 4 в частоту переменного тока (выходной сигнал преобразователя).

Собственная частота поперечных колебаний струны зависит от силы F (величины измеряемого параметра):

$$f_0 = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{F}{\rho}}, \quad (9.1)$$

где l — длина рабочей части струны; ρ — масса единицы длины струны.

Обычно струну изготовляют из вольфрамовой проволоки диаметром 0,05 мм и длиной около 20 мм.

Нелинейность преобразователя [см. формулу (9.1)] может быть скомпенсирована нелинейностью чувствительного элемента измерительного блока. Для повышения линейности преобразователя иногда устанавливают две струны, которые под действием чувствительного элемента измерительного блока подвергаются натяжению в противоположных направлениях.

Амплитуда выходного сигнала преобразователя при нагрузке 1 кОм равна 0,4 В. Для настройки преобразователя изменяют активную длину рычага 3, закрепленного в опоре 5. Начальное значение выходного сигнала (1500 Гц) устанавливают с помощью пружины 6 (корректор нуля). Дальность передачи выходного сигнала до нескольких километров.

Глава 10

ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ПНЕВМАТИЧЕСКОЙ ВЕТВИ

В пневматических преобразователях основным элементом является система сопло—заслонка (рис. 10.1). В трубку 1 небольшого диаметра непрерывно поступает воздух под давлением p_0 и, пройдя через дроссель 2 постоянного сечения, выходит в атмосферу через дроссель 3 (сопло). Перед дросселем 3 находится заслонка 4. Если изменить зазор Δx между соплом и заслонкой, то давление воздуха p_1 в междроссельном пространстве также будет изменяться: увеличиваться с приближением заслонки к соплу и уменьшаться

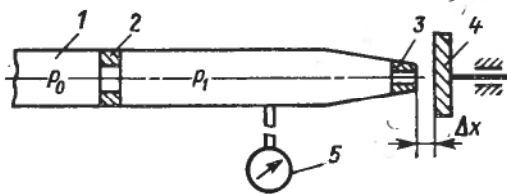
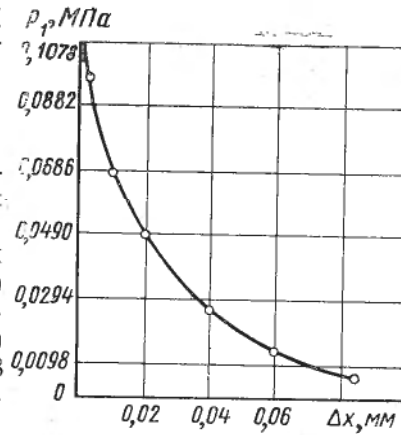


Рис. 10.1. Пневмопреобразователь типа сопло — заслонка

Рис. 10.2. Зависимость давления p_1 в междроссельном пространстве системы сопло — заслонка от зазора Δx между соплом и заслонкой



при удалении ее от сопла. Изменение давления p_1 контролируется манометром 5.

Из зависимости между зазором Δx и давлением p_1 (рис. 10.2) видно, что весьма небольшие перемещения заслонки (до 0,08 мм) вызывают значительные (от 0,0098 до 0,1078 МПа) изменения давления воздуха p_1 .

§ 10.1. ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ, ВЫПОЛНЕННЫЕ ПО СХЕМЕ СИЛОВОЙ КОМПЕНСАЦИИ

Принципиальная схема пневматического преобразователя силовой компенсации показана на рис. 10.3.

Измерительный параметр воздействует на чувствительный элемент измерительного блока и преобразуется в пропорциональное усилие F , под действием которого через рычаг 3 перемещается заслонка 6 относительно сопла 5. Изменение зазора между соплом и заслонкой вызывает изменение давления воздуха, поступающего

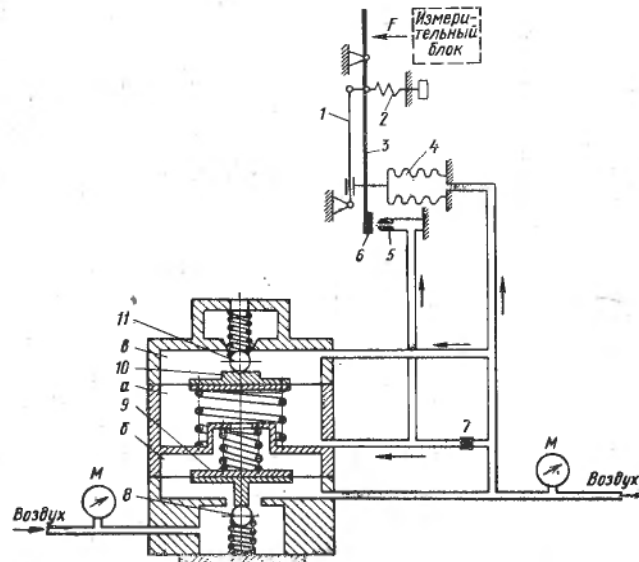


Рис. 10.3. Принципиальная схема пневматического преобразователя силовой компенсации

к соплу через дроссель 7 постоянного сечения. Одновременно изменяются давление в камере *a* усилительного пневмореле, прогиб мембран 9 и 10 и положения впускного 8 и выпускного 11 шариковых клапанов. Это, в свою очередь, вызывает изменение давления в камерах *b* и *в*. Давление в этих камерах будет изменяться до тех пор, пока заслонка 6 под действием сильфона 4 обратной связи не займет такого положения относительно сопла, при котором усилие $F_{ос}$ на сильфоне обратной связи равно усилию F измерительного блока. Для настройки преобразователя на заданный диапазон измерения перемещают сильфон вдоль рычага 1. Для точной установки начального значения выходного сигнала преобразователя (0,02 МПа) служит пружина 2 (корректор нуля). Предельное расстояние передачи пневматического сигнала 300 м.

§ 10.2. ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ, ВЫПОЛНЕННЫЕ ПО СХЕМЕ КОМПЕНСАЦИИ ПЕРЕМЕЩЕНИЙ

В пневматическом преобразователе, выполненном по схеме компенсации перемещений (рис. 10.4), давление воздуха на входе и выходе преобразователя контролируется манометрами соответственно *M1* и *M2*.

Первичное реле включает дроссель 11 постоянного сечения, сопло 7 и заслонку 5, связанную с чувствительным элементом измерительного блока 6 первичного прибора.

Усилитель состоит из двух последовательно включенных дросселей и привода сильфонного типа. Дроссельная система включает сопла 13 и 15. Через сопло 13 в усилитель поступает сжатый воздух под давлением p_0 ; через сопло 15 воздух выходит из усилителя в атмосферу. Между отверстиями сопел расположен тарельчатый клапан 14, от положения которого зависят площади проходных сечений воздушных потоков обоих дросселей, а следовательно, и их сопротивления. Привод усилителя представляет собой концентрически расположенные один в другом сильфоны 10 и 12, находящиеся внутри камеры 9. Тарельчатый клапан соединен с подвижной торцевой стенкой сильфонов штоком 17. Пространство между сильфонами соединено с атмосферой каналом. Усилитель соединяется с первичным реле и вторичным прибором трубками соответственно 8 и 18.

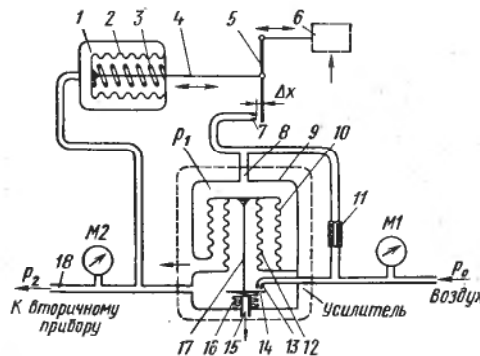


Рис. 10.4. Схема пневматического преобразователя компенсации перемещений

На сильфонный привод действуют две взаимно уравновешивающие силы, вызванные давлениями p_1 и p_2 . В равновесном состоянии $p_1 = p_2$ или $p_1 s_{бс} = p_2 s_{мс}$, где $s_{бс}$ и $s_{мс}$ — площадь дна соответственно большого и малого сильфонов. Отсюда $p_2/p_1 = s_{бс}/s_{мс}$. Из конструктивных соображений отношение $s_{бс}/s_{мс}$, называемое коэффициентом усиления давления, принимают равным 4.

Перемещение заслонки зависит от положения чувствительного элемента первичного прибора или величины контролируемого параметра. Когда заслонка прикрывает сопло, давление p_1 над сильфоном возрастает, пружина 16 и сильфоны сжимаются, тарельчатый клапан 14 приоткрывает отверстие сопла 13 и прикрывает отверстие сопла 15. Давление p_2 увеличивается и при полностью закрытом сопле 15 достигает максимального значения. При отходе заслонки от сопла происходит обратное явление: отверстие сопла 13 прикрывается, а отверстие сопла 15 открывается. Сопротивление выходу воздуха в атмосферу уменьшается; это вызывает падение давления p_2 , доходящего до нуля при полностью открытом сопле 15.

Пропорциональность зависимости давления воздуха от измеряемого параметра поддерживает узел обратной связи. При увеличении давления p_2 в камере 1 сжимается сильфон 2, который через пружину 3 и шток 4 отводит заслонку от сопла 7, препятствуя полному закрытию сопла.

В качестве вторичных приборов в пневматических системах можно применять любые измерители давления (см. раздел четвертый), а также вторичные приборы систем «Старт», построенные на элементах и блоках универсальной системы элементов промышленной пневматической автоматики (УСЭППА).

На рис. 10.5 приведена схема вторичного регистрирующего прибора системы «Старт» для записи и показания одного параметра, принцип действия которого основан на компенсации усилий. При изменении давления $p_{вх} = 0,02 \dots 0,1$ МПа

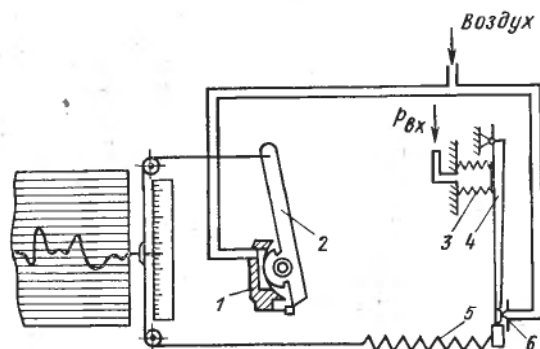


Рис. 10.5. Схема вторичного регистрирующего прибора системы «Старт» (тип ПВ)

сильфона 3 меняется зазор между заслонкой, находящейся на конце рычага 4, и соплом 6. При изменении давления в линии сопла меняется положение сферической мембраны силового элемента 1 и упирающегося в него рычага 2. Перемещение рычага 2 передается перу и стрелке, укрепленным на тросике. Рычаг 2 перемещается до момента, когда момент силы пружины 5 обратной связи уравнивает момент силы, развиваемый чувствительным элементом.

§ 10.3. ЭЛЕКТРОПНЕВМАТИЧЕСКИЕ И ПНЕВМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ

Электропневматические преобразователи служат для преобразования электрического сигнала (постоянный ток; 0—5 мА) в унифицированный пневматический сигнал.

На рис. 10.6 показана принципиальная схема преобразователя, работающего по принципу силовой компенсации. Входной ток проходит через катушку 3, которая находится в поле постоянного магнита 4 и может перемещаться вдоль среднего сердечника 5. При прохождении тока по катушке возникает усилие, стремящееся втянуть ее внутрь магнита. Это усилие через рычаг 6 действует на механизм пневматической дистанционной передачи. Заслонка 2 на конце рычага изменяет свое положение относительно сопла 1 при изменении усилия на катушке 3. Воздух к соплу поступает через дроссель постоянного сечения 12 в пневмоделитель 11 (см. рис. 10.3).

Давление в пневмолинии изменяется до тех пор, пока заслонка не займет такое положение относительно сопла, при котором усилие на противоположном конце рычага 6, создаваемое сильфоном 8 обратной связи и пружинами 9 и 10, не станет равным усилию на катушке 3. Таким образом, усилие на катушке 3 преобразуется в унифицированный пневматический сигнал, который передается на вторичный измерительный прибор. На входе и выходе давление воздуха контролируется манометрами М1 и М2. Для сглаживания пульсаций давления служит гидравлический демпфер 7.

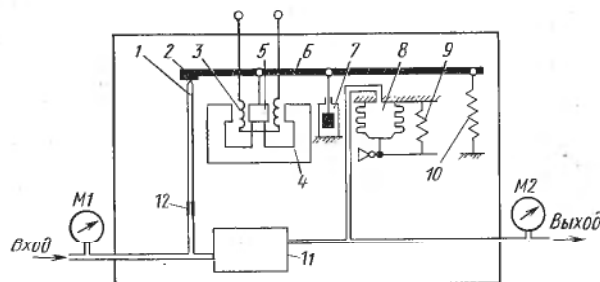


Рис. 10.6. Принципиальная схема электропневматического преобразователя температуры

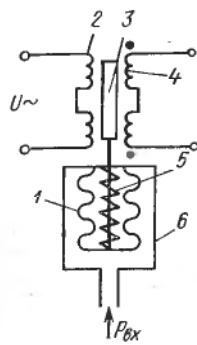


Рис. 10.7. Принципиальная схема пневмо-электрического преобразователя

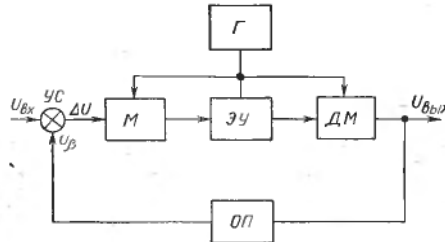


Рис. 10.8. Структурная схема нормирующего преобразователя

Пневмоэлектрические преобразователи предназначены для преобразования непрерывного унифицированного пневматического сигнала (0,02—0,1 МПа) в электрический унифицированный сигнал. Эти преобразователи могут быть как прямого действия, так и компенсационные с дополнительным источником энергии.

Пневмоэлектрический преобразователь прямого действия (рис. 10.7) состоит из измерительного блока 6, воспринимающего входной пневматический сигнал, и дифференциально-трансформаторного передающего преобразователя (см. рис. 9.1). Под действием давления воздуха перемещается подвижное дно сильфона 1 и связанный с ним сердечник 3, имеющий первичную 2 и вторичную 4 обмотки. Противодействующая сила создается пружиной 5. Максимальный ход сердечника 5 мм, давление на входе 20—100 кПа.

В компенсационных пневмоэлектрических преобразователях используется принцип компенсации усилий; их измерительные схемы аналогичны рассмотренным.

Нормирующие (промежуточные) преобразователи предназначены для преобразования выходного сигнала первичных преобразователей, не имеющих унифицированного сигнала (стандартные термоэлектрические термометры и термометры сопротивления) и выходного сигнала переменного тока (манометров, дифманометров и других приборов), в унифицированный сигнал постоянного тока. Введение нормирующих преобразователей позволяет сочетать преобразователи с информационно-вычислительными машинами.

Сигнал постоянного тока (рис. 10.8) после сравнения в устройстве сравнения УС с сигналом обратной связи U_p ($\Delta U = U_{вх} - U_p$) преобразуется модулятором М в переменный ток, который поступает в электронный усилитель ЭУ переменного тока и после усиления снова преобразуется демодулятором ДМ в сигнал постоянного тока. Выходной сигнал с ДМ в виде постоянного тока или напряжения поступает во внешнюю цепь и на вход преобразо-

зователя обратной связи *ОП*. Модулятор и демодулятор питаются от встроенного генератора *Г*.

Обратная связь может быть выполнена по выходному напряжению или силе тока. Выходное напряжение

$$U_{\text{вых}} = k_{\text{ЭУ}} U_{\text{вх}} / (1 + k_{\text{ЭУ}} k_{\text{Ф}}),$$

где $k_{\text{ЭУ}}$ — коэффициент усиления электронного усилителя; $k_{\text{Ф}}$ — коэффициент передачи обратной связи.

Обычно $k_{\text{ЭУ}} k_{\text{Ф}} \gg 1$, поэтому можно записать $U_{\text{вых}} \approx U_{\text{вх}} / k_{\text{Ф}}$. Из этого выражения следует, что $U_{\text{вых}}$ не зависит от параметров звеньев, входящих в цепь прямого усилителя, а определяется только коэффициентом обратного преобразователя. Аналогично можно записать выражение с выходом по постоянному току.

Раздел четвертый

ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ

Глава 11

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

§ 11.1. Единицы ДАВЛЕНИЯ

Давление является одним из важнейших параметров химико-технологических процессов. От величины давления часто зависит правильность процесса химического производства. Под давлением в общем случае понимают предел отношения нормальной составляющей силы к площади, на которую действует сила. При равномерном распределении сил давление равно частному от деления нормальной составляющей силы давления на площадь, на которую эта сила действует.

В табл. 11.1 приведены соотношения некоторых наиболее часто применяемых единиц давления.

Различают абсолютное и избыточное давление. Абсолютное давление p_a — параметр состояния вещества (жидкостей, газов

Таблица 11.1

Соотношение между единицами давления различных систем

Единица давления	Коэффициент перевода				
	кгс/м ² или мм вод. ст.	кгс/см ² или ат (техническая атмосфера)	атм (физическая атмосфера)	мм рт. ст.	Па
1 кгс/м ² или 1 мм вод. ст.	1	10 ⁻⁴	0,0968 · 10 ⁻⁸	73,556 · 10 ⁻⁸	9,80665
1 кгс/см ² или 1 ат (техническая атмосфера)	10 ⁴	1	0,9678	735,56	98066,5
1 атм (физическая атмосфера)	10 332	1,0332	1	760,00	101 325
1 мм рт. ст.	13,6	1,36 · 10 ⁻⁸	1,316 · 10 ⁻⁸	1	133,322
1 Па	0,101	10,2 · 10 ⁻⁶	10,13 · 10 ⁻⁶	7,50 · 10 ⁻³	1

и паров). Избыточное давление $p_{и}$ — разность между абсолютным давлением $p_{а}$ и атмосферным давлением $p_{б}$ (т. е. давлением окружающей среды): $p_{и} = p_{а} - p_{б}$. Если абсолютное давление ниже атмосферного, то $p_{в} = p_{б} - p_{а}$, где $p_{в}$ — давление (разрежение), измеренное вакуумметром.

§ 11.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРИБОРОВ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ

Приборы для измерения давления обычно классифицируют (по ГОСТ 2405—80) по принципу действия и по роду измеряемой величины.

По принципу действия приборы для измерения давления делятся на:

жидкостные, основанные на уравнивании измеряемого давления гидростатическим давлением столба жидкости;

деформационные (пружинные), измеряющие давление по величине деформации различных упругих элементов или по развиваемой ими силе;

электрические, основанные либо на преобразовании давления в какую-нибудь электрическую величину, либо на изменении электрических свойств материала под действием давления.

По роду измеряемой величины приборы для измерения давления и разрежения делят на:

манометры — приборы для измерения абсолютного и избыточного давления;

вакуумметры — приборы для измерения разрежения (вакуума);

мановакуумметры — приборы для измерения избыточного давления и вакуума;

напоромеры (микроманометры) — приборы для измерения малых избыточных давлений;

тягомеры (микроманометры) — приборы для измерения малых разрежений;

тягонапоромеры (микроманометры) — приборы для измерения малых давлений и разрежений;

дифференциальные манометры — приборы для измерения разности двух давлений, ни одно из которых не является давлением окружающей среды;

барометры — приборы для измерения атмосферного давления.

Для описания приборов наиболее удобна классификация по принципу действия.

Глава 12

ЖИДКОСТНЫЕ ПРИБОРЫ

Жидкостные приборы отличаются простотой устройства и относительно высокой точностью измерения; их широко применяют как для лабораторных, так и для технических измерений. Жидкост-

ные приборы служат для градуировки и поверки приборов других систем, измерения небольших избыточных давлений, разрежений, разности давлений, а также атмосферного давления.

§ 12.1. ПРИБОРЫ С ВИДИМЫМ УРОВНЕМ

Двухтрубный U-образный прибор (рис. 12.1) представляет собой стеклянную трубку 1, изогнутую в виде буквы U. Трубка укреплена на доске 2 со шкалой, расположенной между ветвями трубки. Трубка прибора заполнена жидкостью (ртутью, водой, спиртом).

Система находится в равновесии, если гидростатическое давление столба жидкости в открытом колене уравновешивается давлением в другом колене:

$$p_a s = p_b s + H s g (\rho - \rho_1), \quad (12.1)$$

где p_a — абсолютное давление в аппарате или трубопроводе, Па; p_b — атмосферное давление, Па; s — площадь сечения трубки, м²; H — разность уровней жидкости в обоих коленах или высота уравновешивающего столба жидкости, м; ρ — плотность жидкости в манометре, кг/м³; ρ_1 — плотность среды, находящейся над жидкостью в манометре, кг/м³; g — ускорение свободного падения, м/с².

Из уравнения (12.1)

$$p_a = p_b + H g (\rho - \rho_1) \quad (12.2)$$

или $p_{\text{и}} = p_a - p_b = H g (\rho - \rho_1)$.

Если над жидкостью в приборе находится газ, то $p_{\text{и}} = p_a - p_b = H g \rho$.

Если давление в пространстве, с которым соединен прибор, ниже атмосферного, то жидкость в трубках переместится в обратном направлении, и высота ее столба будет соответствовать разрежению (вакууму). Присоединив оба свободных конца трубки прибора к двум полостям с разными давлениями, можно по разности уровней жидкости в приборе определить разность давлений.

Прибор наполнен жидкостью до нулевой отметки шкалы. Для определения высоты столба жидкости необходимо делать два отсчета (снижения в одном колене, подъема в другом) и суммировать замеренные величины, т. е. $H = h_1 + h_2$.

Однотрубный (чашечный) прибор представляет собой модификацию двухтрубного, одно из колен которого заменено широким сосудом (чашкой). Сосуд 1 (рис. 12.2) соединен с вертикальной стеклянной трубкой 2. Резервуар, в котором измеряют давление, подключают к сосуду, а резервуар, в котором измеряют разрежение, — к трубке. О величине давления или разрежения судят по высоте столба жидкости в вертикальной трубке прибора.

Преимущество чашечного прибора заключается в одном отсчете положения мениска жидкости в трубке. Однако при этом возникает погрешность из-за понижения уровня жидкости в сосуде,

что изменяет положение нуля шкалы. При поднятии жидкости в трубке на высоту h_1 жидкость в сосуде опустится на расстояние h_2 . Эти величины связаны равенством $h_1 s = h_2 S$, где s и S — площадь сечения соответственно трубки и сосуда. Отсюда $h_2 = h_1 s/S$. Истинная высота столба жидкости

$$H = h_1 + h_2 = h_1 s/S = h_1 (1 + s/S).$$

Давление

$$p = h_1 g (1 + s/S) (\rho - \rho_1).$$

Таким образом, погрешность измерения зависит от отношения площадей сечения трубки и сосуда и может быть сколь угодно малой. Площади сечения сосуда и трубки выбирают обычно такими, чтобы отношением s/S можно было пренебречь. В основном для чашечных приборов $s/S \leq 1/400$. При этом без внесения существенной погрешности можно считать $p = h_1 g (\rho - \rho_1)$.

Верхний предел измерения давления жидкостными приборами ограничивается их приемлемыми габаритными размерами. На практике двух- и однотрубные приборы изготавливают для измерения давлений не свыше 0,196 МПа.

Микроманометр с наклонной трубкой. При измерении малых давлений применяют приборы с наклонной трубкой (рис. 12.3). Прибор состоит из стеклянного сосуда 2, к которому под некоторым углом φ к горизонту припаяна стеклянная трубка 3. Сосуд с трубкой укреплен на деревянной доске 1 со шкалой. Шкала сделана подвижной, чтобы при заполнении прибора жидкостью

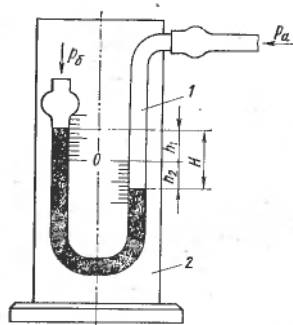


Рис. 12.1. Двухтрубный (U-образный) прибор

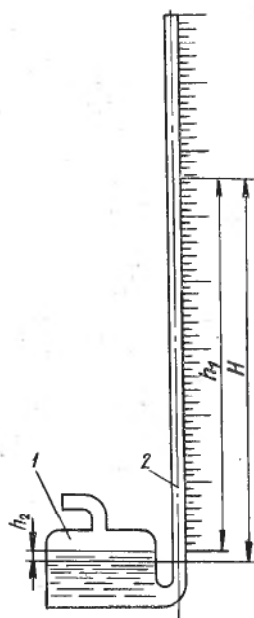


Рис. 12.2. Однотрубный (чашечный) прибор

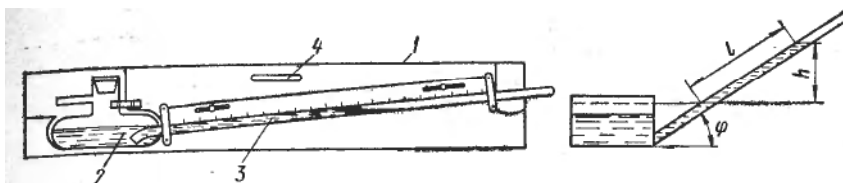


Рис. 12.3. Микроманометр с наклонной трубкой

можно было совместить нуль шкалы с мениском жидкости в трубке. Конец трубки присоединен к полости, в которой измеряют разрежение. Для точности установки прибора в горизонтальной плоскости он снабжен уровнем 4. Вследствие наклонного положения трубки высота столба жидкости, уравнивающего давление, $h = l \sin \varphi$, где l — перемещение мениска жидкости в трубке, отсчитанное по шкале. Давление $p = l \sin \varphi g (\rho - \rho_1)$.

Микроманометры с наклонной трубкой изготовляют обычно для измерения давления 157—980 Па. Погрешность этих приборов не превышает $\pm 1,5\%$ предельного значения шкалы. При необходимости измерения давления или разрежения в более широких пределах используют микроманометры с переменным углом наклона трубки.

При точных измерениях жидкостными приборами необходимо вводить поправку на величину ускорения свободного падения и на температуру. Поправка на ускорение свободного падения

$$h_n = h_1 g_1 / g_n,$$

где h_n — высота столба жидкости при нормальном ускорении; $g_n = 9,80665$ м/с²; h_1 — наблюдаемая высота столба; g_1 — ускорение свободного падения в данной местности.

Поправка на температуру включает поправки на изменение плотности жидкости и изменение длины шкалы при изменении температуры.

Суммарная температурная поправка

$$h = h_t \frac{1 + \alpha(t - 20)}{1 + \beta(t - t_0)},$$

где h — высота столба жидкости при нормальной температуре t_0 (для ртути $t_0 = 0$ °С, для воды $t_0 = +4$ °С); h_t — наблюдаемая высота столба жидкости при температуре t ; α — температурный коэффициент линейного расширения материала шкалы; β — температурный коэффициент объемного расширения жидкости.

§ 12.2. ПРИБОРЫ БЕЗ ВИДИМОГО УРОВНЯ

Для технических измерений жидкостные приборы выполняют в виде так называемых комбинированных жидкостно-механических приборов. К ним относятся поплавковые, кольцевые и колокольные.

Поплавковые приборы представляют собой U-образные жидкостные приборы, у которых одно из колен расширено, и в нем помещен поплавок, связанный со стрелкой, движущейся вдоль шкалы. Поплавковые приборы чаще всего используют как дифференциальные манометры (дифманометры) для измерения разности давлений.

На рис. 12.4 приведена схема поплавкового дифманометра. Если в левом сосуде давление p_1 , а в правом p_2 , то при $p_1 > p_2$ уровень жидкости в левом сосуде понизится на высоту h_2 , а в правом повысится на высоту h_1 . Разность давлений $p_1 - p_2$ уравновешивается столбом жидкости высотой

$$H = h_1 + h_2. \quad (12.3)$$

Условие равновесия выражается формулой

$$p_1 - p_2 = Hg(\rho - \rho_1).$$

В сосудах цилиндрической формы $h_2\pi D^2/4 = h_1\pi d^2/4$, откуда

$$h_1 = h_2 D^2/d^2; \quad (12.4)$$

тогда $H = h_2(1 + D^2/d^2)$. Заменив H его выражением, получим

$$p_1 - p_2 = h_2g(1 + D^2/d^2)(\rho - \rho_1).$$

Для данного прибора выражение $1 + D^2/d^2$, а также разность плотностей $\rho - \rho_1$ — постоянные.

Выразив эти величины постоянными коэффициентами k и k_1 , получим

$$p_1 - p_2 = kk_1h_2,$$

т. е. разность давлений можно выразить величиной перемещения поплавка.

При неизменных размерах широкого сосуда изменением диаметра и высоты узкого сосуда можно в известных границах изменить пределы измерения разности давлений. Из совместного решения уравнений (12.3) и (12.4) найдем

$$d = D\sqrt{h_2/(H - h_2)}. \quad (12.5)$$

По уравнению (12.5) определяют необходимый диаметр узкого сосуда при заданных значениях H , h_2 и D .

Иногда поплавковые показывающие дифманометры изготовляют с контактным устройством (для сигнализации), выполненным в виде ртутно-стеклянных переключателей.

При необходимости передачи показаний на расстояние больше 50 м, а также в слу-

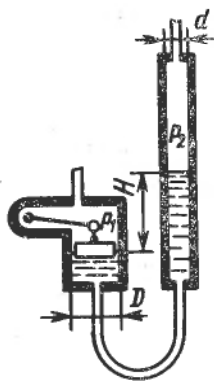


Рис. 12.4. Схема поплавкового дифференциального манометра

чаях, когда приборы устанавливаются на щитах управления, применяют дифманометры с электрической или пневматической передачей (см. раздел третий). В обоих случаях устройство собственно дифманометра аналогично показанному на рис. 12.4. Приборы с пневматической передачей применяют при взрыво- и пожароопасных производственных условиях.

Поплавковые дифманометры имеют различные пределы измерения разности давлений и рассчитаны на различные статические давления. Приборы с различными пределами измерения отличаются только внутренним диаметром сосуда и его высотой.

Кольцевые приборы предназначены для измерения малых давлений, разрежений и разности давлений.

Кольцевой прибор (рис. 12.5) состоит из полого замкнутого кольца 1, разделенного сверху перегородкой 2. Кольцо подвешено на ножевой опоре 3 в геометрическом центре. По обе стороны от перегородки в кольцо входят трубки 4 и 5, служащие для соединения кольца с полостью, в которой измеряют давление или разрежение. К нижней части кольца прикреплен груз 6. Полость кольца до половины заполнена жидкостью (водой, маслом, ртутью).

При соединении обеих полостей кольца с пространствами, в которых давление равно p_1 и p_2 (причем $p_1 > p_2$), уровень жидкости в левой половине кольца снижается, а в правой соответственно повышается; разность уровней пропорциональна разности давлений $p_1 - p_2 = h\rho g$, где ρ — плотность жидкости, которой заполнено кольцо.

В то же время сила от разности давлений $p_1 - p_2$, действующая на перегородку, создает вращающий момент

$$M_p = (p_1 - p_2) sr,$$

где s — площадь сечения перегородки; r — средний радиус кольца.

Под действием этого момента кольцо поворачивается вокруг точки опоры по часовой стрелке. Поворот кольца создает противодействующий момент

$$M_G = Ga \sin \varphi,$$

где G — сила тяжести груза; a — расстояние от точки опоры до центра тяжести груза; φ — угол поворота кольца.

При уравнивании обоих моментов (без учета противодействующего момента от спиральных подводных трубок) кольцо останавливается в новом положении равновесия ($M_p = M_G$):

$$p_1 - p_2 = \frac{Ga}{sr} \sin \varphi. \quad (12.6)$$

Так как сила тяжести груза и геометрические размеры кольца — величины постоянные, то уравнение (12.6) можно представить в форме $p_1 - p_2 = k \sin \varphi$.

Измеряемое давление (или разность давлений) пропорционально синусу угла поворота кольца, поэтому шкала прибора

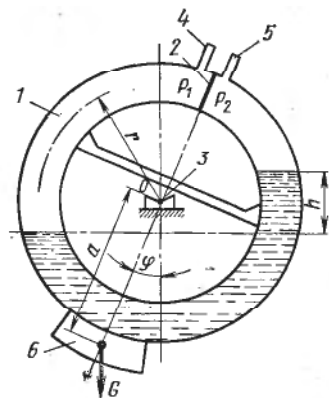


Рис. 12.5. Схема кольцевого прибора

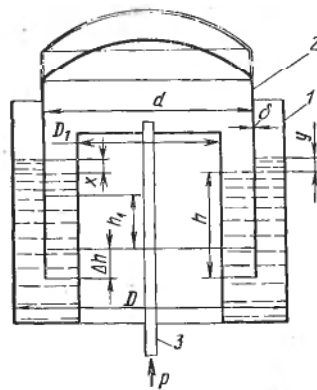


Рис. 12.6. Принципиальная схема колокольного прибора

неравномерная. Кроме того, по конструктивным соображениям угол поворота кольца нельзя сделать больше 60° , что ограничивает длину шкалы при непосредственном соединении кольца с указывающей стрелкой. Для увеличения длины шкалы между стрелкой прибора и кольцом вводят передачу, увеличивающую перемещение стрелки и одновременно выравнивающую шкалу прибора.

Приборы кольцевого типа изготовляют показывающими, показывающе-самопишущими и с дистанционной передачей показаний. Наибольший возможный верхний предел измерения определяется главным образом размерами кольца, плотностью жидкости в кольце и обычно составляет 33,325 кПа для приборов с ртутным заполнением и 2,425 кПа для приборов с водяным или масляным заполнением. Пределы измерения меняют сменой уравновешивающего груза.

Приборы с водяным и масляным заполнением предназначены для работы при избыточном давлении до 49 кПа; приборы с ртутным заполнением — до 980—9800 кПа. Основная погрешность кольцевых приборов не превышает 1,1—1,5 % верхнего предела измерения.

В приборах низкого давления измеряемая среда подводится по резиновым трубкам, создающим очень небольшой противодействующий момент, которым можно пренебречь. В приборах среднего давления измеряемая среда подводится по двум бронзовым или стальным спиральным трубкам, витки которых направлены противоположно. Усилия, возникающие в спиралах при повороте кольца, действуют в противоположные стороны и взаимно уравновешиваются.

Преимущества кольцевых приборов перед поплавковыми — отсутствие уплотнительных устройств в передаточном механизме (особенно важно для приборов высокого давления) и независимость чувствительности прибора от изменений плотности рабочей жидко-

сти и среды над ней. К недостаткам кольцевых приборов можно отнести наличие трубок для подвода среды, которые могут вносить погрешность в измерения.

Колокольные приборы используют для измерения малых давлений и разрежений (тягомеры и напоромеры) и в качестве дифференциальных манометров. Прибор (рис. 12.6) состоит из сосуда 1 с жидкостью, в которую погружен колокол 2. Под колокол введена трубка 3 для соединения подколокольного пространства с объемом, в котором измеряют давление или разрежение. Если под колоколом создается избыточное давление, то он поднимается, так как на него действует дополнительная сила, направленная вверх и равная ps (p — избыточное давление под колоколом, s — площадь поверхности сферической части колокола).

Чтобы превратить эту систему в измерительный прибор, необходимо обеспечить однозначность зависимости перемещения колокола от давления под ним. Для этого в систему должна быть введена переменная противодействующая сила, функционально зависящая от перемещения колокола. В существующих колокольных приборах для создания противодействующей силы используют архимедову силу, силу тяжести груза или силу сжатия пружины. Наиболее простой случай — использование колокола с толстыми стенками (уравновешивание архимедовой силой).

Примем следующие обозначения: G — сила тяжести колокола; d и δ — внутренний диаметр и толщина стенок колокола; ρ — плотность рабочей жидкости; h и h_1 — глубина погружения колокола при давлении соответственно $p = 0$ и избыточном p ; остальные величины — см. рис. 12.6.

Условие равновесия колокола при $p = 0$ и $\delta \ll d$

$$G - \pi (d + \delta) \delta h \rho g = 0; \quad (12.7)$$

при давлении, равном p ,

$$G - \pi (d + \delta) \delta h_1 \rho g = p \pi d^2 / 4. \quad (12.8)$$

После вычитания уравнения (12.8) из выражения (12.7) получим

$$h - h_1 = \frac{p}{\rho g} \frac{d^2}{4(d + \delta)\delta}. \quad (12.9)$$

Из рис. 12.6

$$h - h_1 = x + \Delta h \quad (12.10)$$

и

$$(x + y) \rho g = p$$

или

$$y = p / \rho g - x. \quad (12.11)$$

Понижение x уровня под колоколом и повышение y уровня снаружи колокола связаны зависимостью

$$x(d^2 - D_1^2) = y[D^2 - (d + 2\delta)^2].$$

Подставив значение y в уравнение (12.11), получим
 $x(d^2 - D_1^2) = (p/\rho g)[D^2 - (d + 2\delta)^2] - x[D^2 - (d + 2\delta)^2]$,
откуда

$$x = \frac{p}{\rho g} \frac{D^2 - (d + 2\delta)^2}{D^2 - 4\delta(d + \delta) - D_1^2}.$$

С учетом этого значения x из уравнений (12.10) и (12.9) получим

$$\Delta h = \frac{p}{\rho g} \left[\frac{d^2}{4(d + \delta)\delta} - \frac{D^2 - (d + 2\delta)^2}{D^2 - 4\delta(d + \delta) - D_1^2} \right]. \quad (12.12)$$

Из этого уравнения видно, что перемещение колокола зависит только от избыточного давления, геометрических размеров колокола и не зависит от массы колокола.

Для данного прибора его геометрические размеры, а также плотность затворной жидкости являются постоянными величинами, поэтому последнее уравнение можно представить в форме $\Delta h = kp$.

На рис. 12.7 показана принципиальная схема колокольного дифференциального манометра с уравновешивающим грузом. Штриховыми линиями показано положение колокола при $p_1 = p_2 = 0$; в этом положении уравнение равновесия моментов имеет вид

$$G_1 - sh_0g(\rho_1 - \rho_2)r_1 = Gr \sin \alpha, \quad (12.13)$$

где G_1 — сила тяжести колокола; s — площадь поперечного сечения его стенок; h_0 — начальная глубина погружения колокола; ρ_1 и ρ_2 — плотность соответственно рабочей жидкости и находящейся над ней среды; G — сила тяжести груза; α — начальный угол между рычагом груза G и вертикалью.

Из уравнения (12.13) определяют начальный угол α . При $p_2 > p_1$

$$[s_1(\rho_1 - \rho_2) - G_1 + (h_0 - H + y)sg(\rho_1 - \rho_2)]r_1 \sin \varphi = G \sin(\varphi - \alpha), \quad (12.14)$$

где s_1 — площадь дна колокола; H — высота подъема колокола; y — высота подъема жидкости снаружи колокола; φ — угол поворота рычагов r_1 и r .

Равенство объемов жидкости (опустившейся внутри колокола на расстояние x и поднявшейся снаружи его на величину y) при учете объема жидкости, освобожденной стенками колокола при его подъеме, имеет вид

$$(h - y)(s_1 - s) = HS + y(\Phi - s_1 - s), \quad (12.15)$$

где $h = (p_1 - p_2)/[(\rho_1 - \rho_2)g]$; S — площадь поперечного сечения трубки внутри колокола; Φ — площадь поперечного сечения сосуда.

Решив совместно уравнения (12.13), (12.14) и (12.15), найдем зависимость угла φ от разности $p_1 - p_2$ и конструктивных размеров колокола:

$$\frac{Gr}{r_1(\rho_1 - \rho_2)g} \cos \alpha \operatorname{tg} \varphi + \frac{S(\Phi - s)}{\Phi - s - S} r_1 \sin \varphi = \frac{s_1(\Phi - s) - Ss}{\Phi - s - S} h.$$

Обозначим постоянные величины:

$$k_1 = \frac{Gr}{r_1(\rho_1 - \rho_2)g}; \quad k_2 = \frac{S(\Phi - s)}{\Phi - s - S} r_1; \quad k_3 = \frac{s_1(\Phi - s) - Ss}{\Phi - s - S}.$$

Так как в колокольных приборах с уравнивающим грузом толщина стенок мала, а значит мала и площадь s , то членом k_2 можно пренебречь. Тогда $\operatorname{tg} \varphi \approx k_3 h / (k_1 \cos \alpha)$.

Уравнивание пружиной применяют в дифференциальных манометрах. Чувствительным элементом дифманометра является тонкостенный колокол 1, частично погруженный в жидкость и подвешенный на пружине 2 (рис. 12.8). Так как плотность материала колокола обычно больше плотности рабочей жидкости, то в начальном положении (при $p_1 - p_2 = 0$) пружина несколько растянута и уравнивает разность между силой тяжести колокола и гидростатическим давлением жидкости на его стенки. По мере увеличения перепада давлений начинается подъем колокола, во время которого пружина сначала переходит из растянутого состояния в нейтральное, а затем — в сжатое.

Дифференциальное уравнение перемещения колокола dH при изменении перепада давления на величину $d(p_1 - p_2)$ имеет вид

$$d(p_1 - p_2) s_1 = Z dH + s [(dH - dx)(\rho_1 - \rho_2)g],$$

где Z — жесткость пружины (остальные обозначения соответствуют принятым на рис. 12.7).

Далее имеем $d(p_1 - p_2) = dh(\rho_1 - \rho_2)g$ и уравнение равенства объемов $dy(s_1 - s) = dx(\Phi - s_1 - S) + S dH$, где $dy = dh - dx$. Решив эти уравнения совместно и проинтегрировав полученное дифференци-

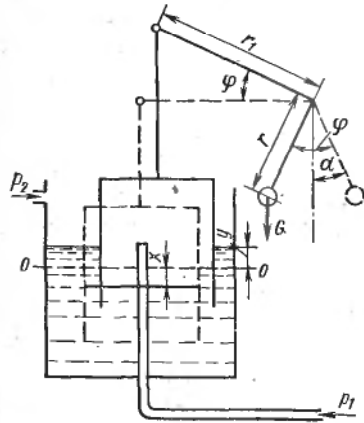


Рис. 12.7. Принципиальная схема колокольного прибора с уравнивающим грузом

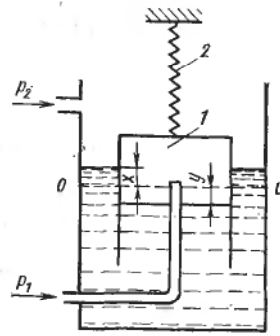


Рис. 12.8. Схема колокольного дифманометра с уравнивающей пружиной

альное уравнение в пределах от $p_1 - p_2 = 0$ до $p_1 - p_2$, получим зависимость перемещения колокола от изменения давления:

$$H = \frac{p_1 - p_2}{(\rho_1 - \rho_2)g} \frac{\frac{s_1}{s} - \frac{s}{\Phi - s}}{\frac{Z}{(\rho_1 - \rho_2)g} \frac{\Phi - s - S}{(\Phi - s)S} + 1}. \quad (12.16)$$

Если в уравнении (12.16) умножить числитель и знаменатель на S и принять $S = 0$, т. е. пренебречь влиянием гидростатического давления на стенки колокола, то найдем

$$H = (p_1 - p_2) s_1 / Z = h (\rho_1 - \rho_2) g s_1 / Z.$$

Верхние пределы измерения давления от 98,1 до 392,4 Па. Передача показаний на расстояние в колокольных приборах осуществляется электрическими (дифференциально-трансформаторными и ферродинамическими) и пневматическими системами.

Глава 13

ПРИБОРЫ ИЗМЕРЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ С УПРУГИМИ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ (ДЕФОРМАЦИОННЫЕ)

Деформационные манометры, вакуумметры, мановакуумметры, тягомеры, напоромеры, дифференциальные манометры и барометры составляют обширную группу приборов для технических измерений.

Пределы измерения, классы точности, допустимая температурная погрешность и некоторые другие параметры для отдельных видов приборов устанавливаются стандартами.

Действие деформационных приборов основано на использовании деформации или изгибающего момента различных упругих элементов, воспринимающих измеряемое давление среды и преобразующих его в перемещение или усилие. Преимущества деформационных приборов — простота устройства, надежность, универсальность, портативность и большой диапазон измеряемых величин. Деформационные приборы изготовляют различных классов точности.

По виду чувствительного элемента деформационные приборы делятся на следующие группы: приборы с трубчатой пружиной (рис. 13.1, а, б); мембранные приборы, у которых упругим элементом служит мембрана (рис. 13.1, в), анероидная или манометрическая коробка (рис. 13.1, г, д), блок анероидных или манометрических коробок (рис. 13.1, е, ж); пружинно-мембранные с гибкой мембраной (рис. 13.1, з); приборы с упругой мембраной (сильфоном) (рис. 13.1, и); пружинно-сильфонные (рис. 13.1, к).

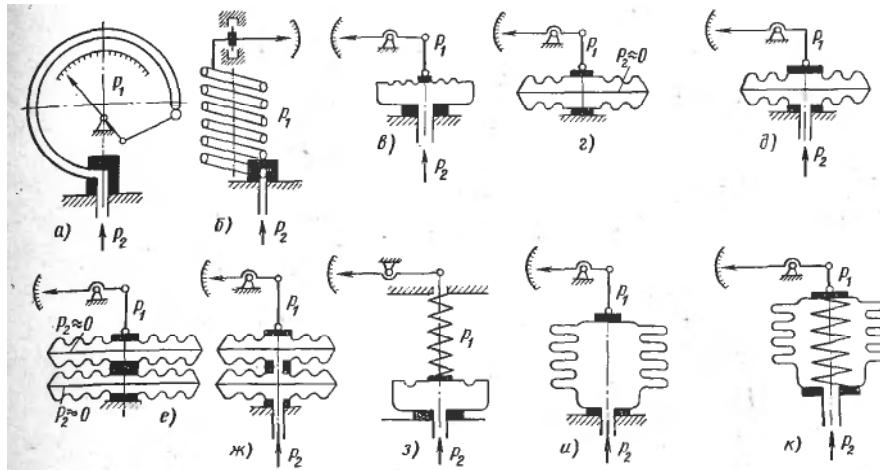


Рис. 13.1. Пружинные приборы

§ 13.1. ПРИБОРЫ С ТРУБЧАТЫМИ ПРУЖИНАМИ

Наиболее широко применяют приборы (манометры, вакуумметры, мановакуумметры и дифманометры) с одновитковой трубчатой пружиной.

Основная деталь прибора с одновитковой трубчатой пружиной — согнутая по дуге окружности трубка 1 эллиптического или плоскоовального сечения (рис. 13.2). Одним концом трубка заделана в держатель 2, оканчивающийся ниппелем с резьбой для присоединения к полости, в которой измеряется давление. Внутри держателя есть канал, соединяющийся с внутренней полостью трубки. Если в трубку подать жидкость, газ или пар под избыточным давлением, то кривизна трубки уменьшается и она распрямляется; при создании разрежения внутри трубки кривизна ее возрастает, и трубка скручивается. Так как один конец трубки

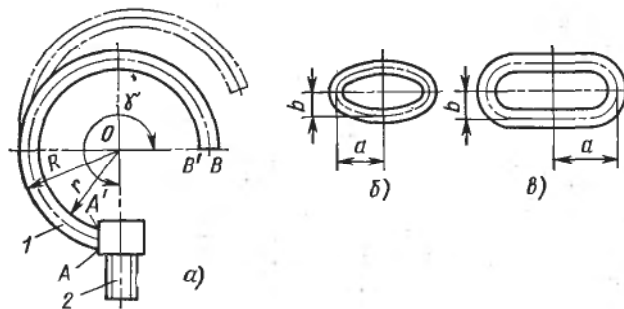


Рис. 13.2. Прибор с одновитковой трубчатой пружиной:
 а — схема трубчатой пружины; б — эллиптическое поперечное сечение; в — плоскоовальное поперечное сечение

закреплен, то при изменении кривизны трубки ее свободный конец перемещается по траектории, близкой к прямой, и при этом воздействует на передаточный механизм, который поворачивает стрелку показывающего прибора.

Свойство изогнутой трубки некруглого сечения изменять кривизну при изменении давления в ее полости является следствием изменения формы сечения. Под действием давления внутри трубки эллиптическое или плоскоовальное сечение, деформируясь, приближается к круговому сечению (малая ось эллипса или овала увеличивается, а большая — уменьшается).

Рассмотрим трубку, согнутую по дуге окружности так, что большая ось сечения параллельна оси кольца. Сделаем два допущения: 1) при избыточном давлении внутри трубки малая ось сечения увеличивается; 2) при деформации длина трубки остается постоянной, т. е. дуги AB и $A'B'$ сохраняют первоначальную длину. Первое допущение — это констатация действительного явления, подтвержденного опытом, поэтому оно не вызывает сомнений. Второе допущение можно применять без ощутимой погрешности, так как на практике раскручивание трубки очень мало, а следовательно, изменение длины трубки — пренебрежимо малая величина.

Обозначим $OA = R$; $OA' = r$; $\angle AOB = \gamma$. Эти же величины после деформации обозначим соответственно R' , r' , γ' , тогда согласно второму допущению $R\gamma = R'\gamma'$ и $r\gamma = r'\gamma'$. Вычтя из первого равенства второе, получим $(R - r)\gamma = (R' - r')\gamma'$. Но так как разности $R - r$ и $R' - r'$ представляют собой малые оси эллипса до и после деформации, то согласно первому допущению $(R' - r') > (R - r)$. Обозначив малые оси соответственно через b и b' , получим $b\gamma = b'\gamma'$; но $b < b'$, следовательно, $\gamma > \gamma'$, т. е. под действием давления угол изгиба трубки уменьшается и трубка разгибается. Если принять, что $b' = b + x$ и $\gamma' = \gamma - \beta$, то получим $b\gamma = (b + x)(\gamma - \beta)$. Решив это уравнение относительно β , получим

$$\beta = x\gamma/(b + x). \quad (13.1)$$

Величина x весьма мала по сравнению с b , поэтому без заметной погрешности можно принять, что

$$\beta = x\gamma/b. \quad (13.2)$$

Из уравнения (13.2) видно, что изменение угла изгиба трубки прямо пропорционально увеличению малой оси и первоначальному углу изгиба и обратно пропорционально длине малой оси эллипса. Этот вывод подтверждается практикой, так как в действительности трубка тем чувствительнее, чем меньше малая ось сечения и больше начальный угол изгиба трубки.

При разрежении внутри трубки малая ось уменьшается, т. е. x и, следовательно, угол в уравнении (13.1) становятся отрицатель-

ными величинами, подставив β в выражение $\gamma' = \gamma - \beta$, получим

$$\gamma' = \gamma + x\gamma/(b - x). \quad (13.3)$$

Таким образом, при создании внутри трубки разрежения угол γ увеличивается, следовательно, трубка скручивается.

Приведенные рассуждения устанавливают лишь качественную сторону явления и не могут служить основанием для расчета, так как величина x , будучи функцией формы, размеров трубки и свойств материала, остается неизвестной.

Перемещение свободного конца до определенного предела пропорционально давлению $\Delta = k\rho$. При дальнейшем повышении давления линейная зависимость нарушается — деформация начинает расти быстрее увеличения давления. Предельное давление, при котором еще сохраняется линейная зависимость между перемещением конца трубки и давлением, называется *пределом пропорциональности трубки*.

Предел пропорциональности является важнейшей характеристикой трубки. При переходе давления за предел пропорциональности трубка приобретает остаточную деформацию и становится непригодной для измерения. Чтобы не допустить возникновения остаточной деформации, наибольшее рабочее давление ρ_{\max} (разрежение или разность давлений) назначают ниже предела пропорциональности $\rho_{\text{п}}$. Отношение $\rho_{\text{п}}/\rho_{\max} = k$ называется коэффициентом запаса. Во всех случаях коэффициент k должен быть больше единицы. Для максимального увеличения долговечности трубки и снижения влияния упругого последствия принимают $k = 1,5 \dots 2,5$. Кроме того, для увеличения надежности обычно выбирают манометры так, чтобы наибольшее измеряемое статическое давление не превышало 0,65—0,75 верхнего предела измерения по шкале.

Механические характеристики трубки, т. е. предел пропорциональности и перемещение свободного конца, зависят от ряда факторов, из которых наиболее важны отношение осей сечения трубки, толщина ее стенок, модуль упругости материала и радиус дуги изгиба трубки.

Увеличение отношения осей при прочих равных условиях повышает чувствительность и снижает предел пропорциональности. Обычно соотношение осей для трубок, рассчитанных на малые и средние давления, находится в пределах $a/b = 1,5 \dots 4,5$. Увеличение толщины стенок резко повышает предел пропорциональности.

В манометрах высокого давления (свыше 98 МПа) применяют толстостенные из легированной стали трубчатые пружины круглого сечения с каналом, ось которого смещена относительно оси пружины в сторону центра кривизны последней (рис. 13.3). Благодаря эксцентричному каналу избыточное давление на заглушку свободного конца трубки создает момент, вызывающий уменьшение кривизны трубки и перемещение ее свободного конца.

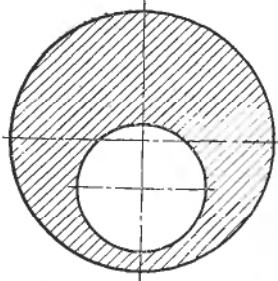


Рис. 13.3. Поперечное сечение трубчатой пружины высокого давления

Манометры с трубчатой пружиной (см. рис. 13.3) изготовляют на давление до 1000 МПа.

Перемещение свободного конца трубки под действием давления весьма невелико, поэтому для увеличения точности и наглядности показаний прибора вводят передаточный механизм, увеличивающий

масштаб перемещений конца трубки. Обычно применяют зубчато-секторные передаточные механизмы.

По устройству вакуумметры и мановакуумметры с одновитковой трубчатой пружиной не отличаются от манометра.

Рабочие приборы с круговой шкалой изготовляют показывающими без дополнительных устройств, а также с контактным устройством, электрическими или пневматическим преобразователями для телепередачи.

Показывающие приборы применяют чаще всего в качестве местных приборов. Электроконтактные манометры используют для сигнализации о достижении минимального или максимального рабочего давления или для двухпозиционного регулирования. Электроконтактный манометр по принципу действия аналогичен указывающему манометру с одновитковой трубчатой пружиной. Для сигнализации служит контактный механизм, электрическая схема которого аналогична применяемой в манометрических термометрах (см. рис. 4.2). Контактный манометр может работать только при плавном (без пульсаций) изменении давления.

Электрические и пневматические преобразователи аналогичны показанным на рис. 9.7 и 10.3. В пружинном манометре с электрическим преобразователем (рис. 13.4, а) давление преобразуется на манометрической пружине 10 в пропорциональное усилие F . Последнее через рычажный передаточный механизм, состоящий из рычагов 1, 2 и 8, автоматически уравнивается усилием обратной связи, создаваемым в магнитоэлектрическом механизме 9 при взаимодействии протекающего в подвижной катушке тока с полем постоянного магнита. При изменении измеряемого давления перемещается рычажный механизм и связанный с рычагом 8 флажок 5 индикатора рассогласования 6. Возникающий на индикаторе сигнал рассогласования усиливается электронным усилителем 7 и поступает в силовое устройство обратной связи и одновременно в линию дистанционной передачи, являясь мерой измеряемого параметра.

На заданный диапазон измерения прибор настраивают изменением передаточного отношения рычажного механизма. Для этого перемещают подвижную опору 3 вдоль рычагов 1 и 2. Передаточное отношение можно изменять в пределах 1 : 10. Нулевое зна-

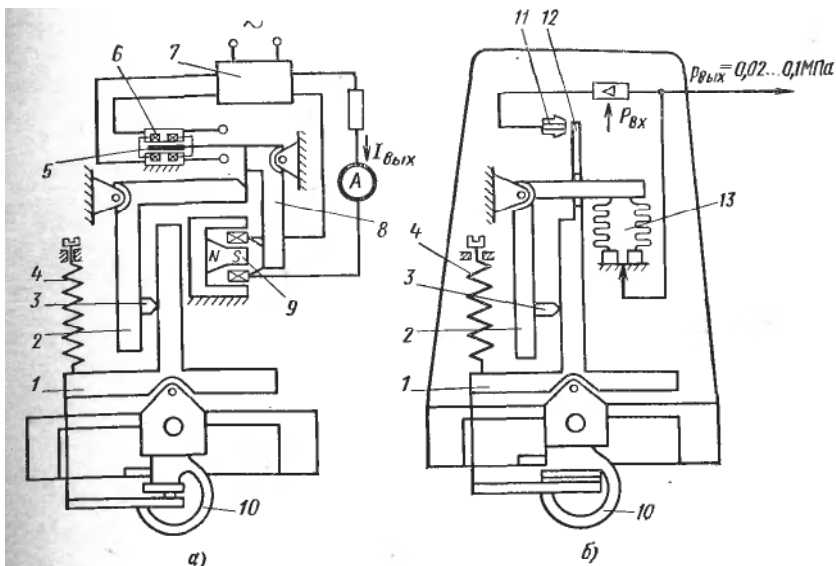


Рис. 13.4. Принципиальные схемы манометра с передачей показаний на расстояние с электрическим (а) и пневматическим (б) преобразователем

чение выходного сигнала устанавливают пружинным корректором нуля 4.

В пружинном приборе с пневматической силовой компенсацией (рис. 13.4, б) давление также преобразуется в усилие, которое через рычажный передаточный механизм, состоящий из рычагов 1 и 2, автоматически уравнивается усилием, развиваемым давлением воздуха в сильфоне 13 обратной связи. При изменении измеряемого давления перемещаются рычаги рычажной системы и связанная с рычагом 1 заслонка 12 перемещается относительно сопла 11.

Манометры с многовитковой (геликоидальной) трубчатой пружиной (рис. 13.5) отличаются от одновитковых формой рабочего органа, имеющего вид цилиндрической спирали с шестью — девятью витками, свернутой из плоской трубки. Геликоидальную трубку можно рассматривать как ряд одновитковых трубок, соединенных последовательно. Вследствие этого перемещение свободного конца трубки значительно больше перемещения одновиткового манометра. Манометры с геликоидальной трубчатой пружиной применяют главным образом как самопишущие и для передачи показаний на расстояние. В них обычно используют электрические системы теплопередачи. Максимальное давление до 15,6 МПа.

На рис. 13.6 приведена принципиальная схема бесшкального манометра (вакуумметра, мановакуумметра) с дифференциально-трансформаторным преобразователем (см. рис. 9.1) давления

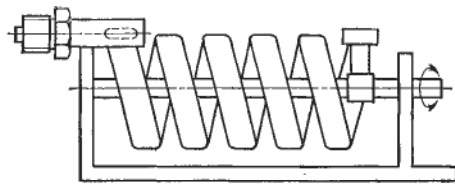


Рис. 13.5. Схема многовитковой трубчатой пружины

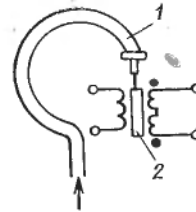


Рис. 13.6. Схема бесшкального прибора с дифференциально-трансформаторным датчиком

в унифицированный выходной сигнал переменного тока. Давление воспринимается одновитковой трубчатой пружиной 1, перемещение свободного конца которой передается сердечнику 2 дифференциально-трансформаторного преобразователя.

В приборах с отсчетными устройствами (показывающих) свободный конец трубчатой пружины соединен секторным передаточным механизмом с показывающей стрелкой.

В зависимости от верхнего предела измерения применяют трубчатые пружины различной жесткости.

§ 13.2. МЕМБРАННЫЕ И СИЛЬФОННЫЕ ПРИБОРЫ

Приборы с чувствительным элементом в виде гофрированных мембран, мембранных коробок и мембранных блоков применяют для измерения небольших избыточных давлений и разрежений (манометры, напоромеры и тягомеры), а также перепадов давления (дифманометры). Величина прогиба мембраны является сложной функцией действующего на нее давления, ее геометрических параметров (диаметра, толщины, числа и формы гофров), а также модуля упругости материала мембраны. Число, форма и размеры гофра зависят от назначения прибора, пределов измерения и других факторов. Гофрировка мембраны увеличивает ее жесткость, т. е. уменьшает прогиб при одинаковом давлении. Из-за сложности расчета в большинстве случаев характеристику мембраны подбирают опытным путем.

Для увеличения прогиба в приборах для малых давлений (разрежений) мембраны попарно соединяют (сваркой или пайкой) в мембранные коробки, а коробки — в мембранные блоки. Мембранные коробки могут быть анероидными (см. рис. 13.1, з) и манометрическими (рис. 13.1, д). Анероидные коробки, применяемые в барометрах и барографах, герметизированы и заполнены воздухом или каким-либо газом при малом давлении, обычно 1,33 Па.

Деформация анероидной коробки происходит под действием разности давления окружающей ее среды и давления в полости коробки. Так как давление в полости коробки очень мало, то можно считать, что ее деформация определяется атмосферным

давлением. Деформация анероидной или манометрической коробки равна сумме деформаций составляющих ее мембран.

Пружинно-мембранные приборы (рис. 13.1, з) отличаются от описанных тем, что мембрана, воспринимающая давление, выполнена из гибкого материала (вялая мембрана), а давление уравновешивается цилиндрической винтовой пружиной. Гибкие мембраны обычно изготовляют из резины с тканевой основой, ткани с газо-непроницаемой пропиткой или особых пластмасс. Вялые мембраны применяют в тягомерах, напоромерах, тягонапоромерах и дифманометрах. Неметаллические мембраны, как правило, снабжают жестким центром.

К недостаткам мембранных приборов относятся небольшой ход подвижного центра чувствительного элемента, значительное отклонение жесткости мембраны от расчетной и трудность регулирования жесткости мембран. Эти недостатки мембранных чувствительных элементов устраняются в приборах, построенных по схеме силовой электрической или пневматической компенсации (см. рис. 9.8 и 10.3).

Чувствительным элементом сильфонных приборов является цилиндрический тонкостенный сосуд с кольцевыми складками (гофрами), называемый сильфоном (рис. 13.7). Сильфоны изготовляют из латуни, бериллиевой бронзы и коррозионно-стойкой стали (обычно марки 12Х18Н9Т). При действии нагрузки (внешнего или внутреннего давления) длина сильфона изменяется, увеличиваясь или уменьшаясь в зависимости от направления приложенной силы.

В пределах рабочего диапазона давлений деформация сильфона приблизительно

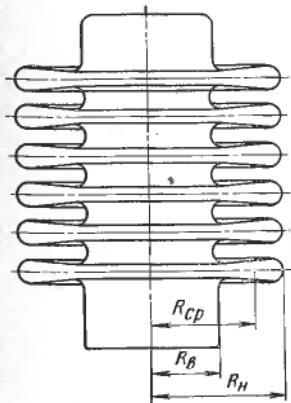


Рис. 13.7. Сильфонный чувствительный элемент

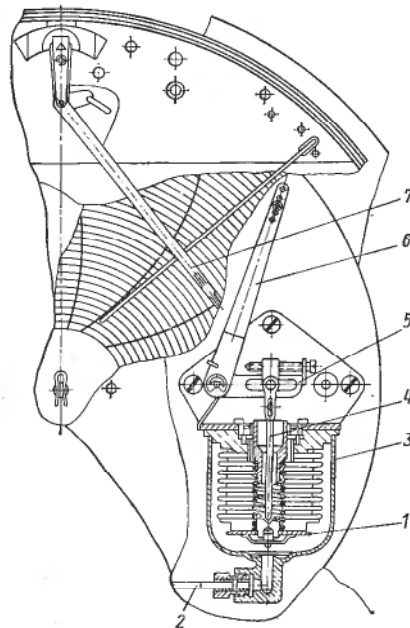


Рис. 13.8. Сильфонный манометр

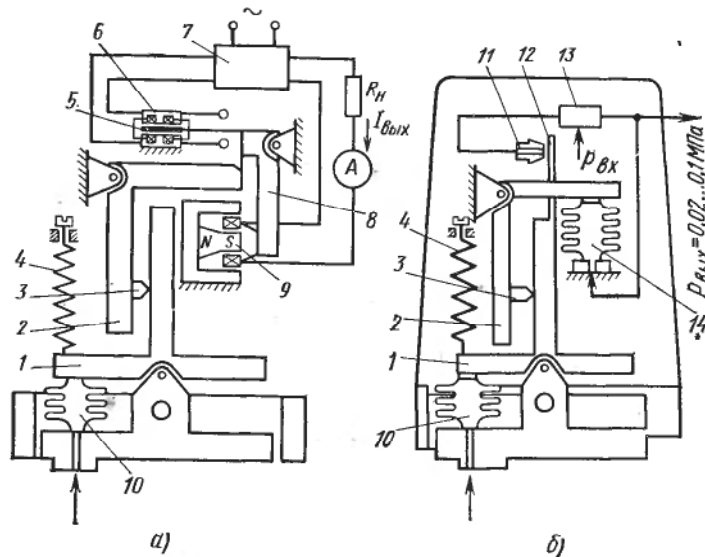


Рис. 13.9. Принципиальные схемы сильфонного прибора с передачей показаний на расстоянии с электрическим (а) и пневматическим (б) преобразователями:
 1, 2 и 8 — рычаги; 3 — подвижная опора; 4 — пружина корректора нуля; 5 — флажок; 6 — индикатор рассогласования; 7 — электронный усилитель; 9 — магнитоэлектрический механизм; 10 — сильфонный чувствительный элемент; 11 — сопло; 12 — заслонка; 13 — усилитель; 14 — сильфон обратной связи

пропорциональна действующей силе, т. е. характеристика сильфона близка к линейной. В пределах прямолинейной характеристики отношение действующей силы к вызванной ею деформации постоянно и называется жесткостью сильфона. Для перехода от характеристики по нагрузке к характеристике по давлению вводят понятие «эффективная площадь сильфона» $s_{эф}$.

Эффективную площадь сильфона определяют как отношение силы F к давлению p : $s_{эф} = F/p$. Радиус эффективной площади, как показывает опыт, весьма близок среднему радиусу сильфона, т. е. $R_{ср} = (R_{н} + R_{в})/2$ и $s_{эф} = \pi R_{ср}^2$, где $R_{н}$ и $R_{в}$ — наружный и внутренний радиус сильфона.

Существенными недостатками сильфонов являются значительный гистерезис и некоторая нелинейность характеристики. Для увеличения жесткости, уменьшения влияния гистерезиса и нелинейности часто внутрь сильфона помещают винтовую цилиндрическую пружину (см. рис. 13.1, к). В этом случае характеристика сильфона изменяется, так как к жесткости сильфона добавляется жесткость пружины. Жесткость пружины обычно в несколько раз превышает жесткость сильфона, благодаря чему резко уменьшается влияние гистерезиса сильфона и некоторой нелинейности его характеристики.

Расчетные формулы основных размеров сильфонов весьма сложны и не всегда подтверждаются опытом. Обычно диаметр

сильфонов в пределах 20—80 мм; рабочий ход сильфонов 5—10 мм. Относительно большой рабочий ход сильфонов позволяет применять их в самопишущих приборах.

На рис. 13.8 показан сильфонный манометр (МС) с записью на дисковой диаграммной бумаге. Измеряемое давление через штуцер прибора передается через капилляр 2 в кожух 3 сильфона. При этом дно сильфона 1 перемещается вверх, и его движение через толкатель 4, коленчатый рычаг 5 и тягу 6 вызывает поворот рычага 7 с пером для записи показаний или стрелки, если прибор показывающий.

Сильфонный манометр служит вторичным прибором в системах с пневматической передачей показаний на расстояние.

В аналогичном исполнении изготавливают самопишущие вакуумметры и мановакуумметры.

На рис. 13.9 показаны принципиальные схемы сильфонных приборов с электрическим и пневматическим преобразователями. Принцип действия их аналогичен приборам, показанным на рис. 13.4.

Сильфонные приборы применяют также в качестве дифференциальных манометров. В дифманометрах, предназначенных для измерения перепада при высоких статических давлениях, в случае возникновения перегрузки необходима надежная защита сильфонов от разрушения. Перегрузка возможна, например, при нарушении герметичности корпуса прибора или разрыве одного из трубопроводов.

Для защиты от перегрузки применяют сдвоенные сильфоны 1 (рис. 13.10), полости которых заполнены кремнийорганической жидкостью и сообщаются между собой каналом, запираемым клапаном при возрастании деформации сильфонов выше предельной рабочей деформации. При односторонних перегрузках клапан закрывается, и дальнейшая деформация сильфонов становится невозможной, так как жидкость, заполняющая полости сильфонов, практически несжимаема. Для вывода штока 2 при его перемещении служит рычаг 4, пропущенный через уплотнительную металлическую мембрану 3. Такая конструкция измерительного блока

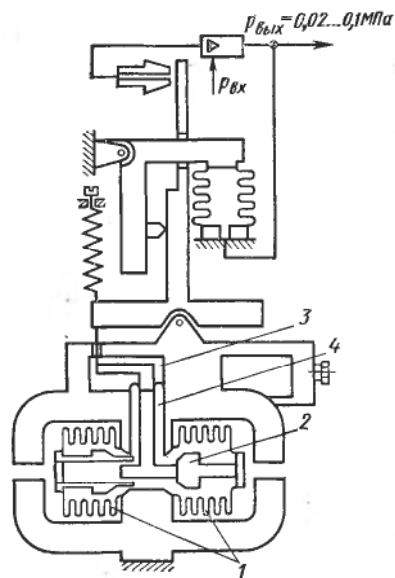


Рис. 13.10. Принципиальная схема сильфонного дифманометра со сдвоенными сильфонами и с пневматическим преобразователем

обеспечивает также защиту от выброса измеряемой среды в атмосферу при разрушении мембраны 3, охватывающей рычаг 4 вывода штока 2 из полости рабочего давления, что особенно важно при измерении расхода агрессивных, токсичных и взрывоопасных сред.

Преобразование перепада давлений в унифицированный пневматический сигнал аналогично рассмотренному выше.

Глава 14

ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ВЫБОРЕ, УСТАНОВКЕ И ЗАЩИТЕ ОТ АГРЕССИВНЫХ СРЕД ПРИБОРОВ ДАВЛЕНИЯ

Большое разнообразие условий измерений давления и разрежения и специфических условий проведения их на химических заводах не позволяет давать исчерпывающих указаний по выбору, установке и эксплуатации приборов в производственных условиях. Однако для всего многообразия случаев измерения можно выделить некоторые общие требования, выполнение которых должно обеспечить правильность измерений в любых условиях.

До начала измерения давления необходимо узнать примерную его величину, пределы колебаний, если оно переменное или пульсирующее, физико-механические свойства среды, требуемую точность измерения и др. Зная эти условия, можно выбрать тип прибора.

Для обеспечения заданной точности измерения и достаточно продолжительного срока службы пружинных приборов допустимое рабочее давление не должно превышать 0,75 верхнего предела шкалы. Для других приборов (не пружинных) допустимое рабочее давление должно быть возможно ближе к предельному значению шкалы прибора.

Место отбора давления на объектах измерения необходимо выбирать так, чтобы на результаты измерения не влияли динамическое воздействие потока и завихрения, которые образуются вблизи местных сопротивлений (колен, тройников, вентиляей, регулирующих органов). Импульсные линии, соединяющие места отбора давления с манометрами, должны иметь уклон не менее 1 : 50 в сторону места отбора, если контролируемая среда — газ или пар (исключаются жидкостные пробки внутри трубок), или в сторону манометра, если среда — жидкость (исключаются газовые пробки). Длина импульсных линий не должна превышать 30 м, если измеряемое давление не более $9,8 \cdot 10^5$ Па, а при измерении более высоких давлений — не более 50 м. Рекомендуется применять соединительные трубки с внутренним диаметром 10—12 мм, но не менее 8 мм.

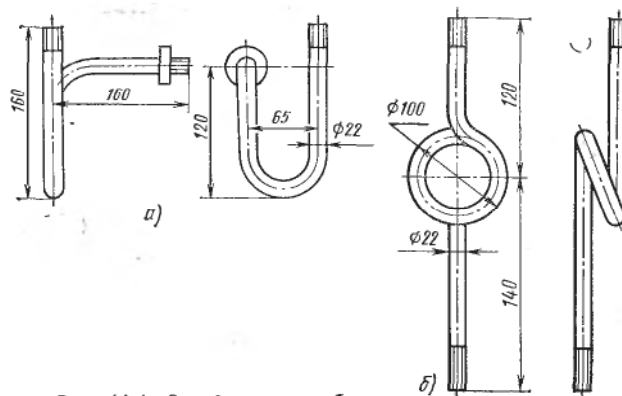


Рис. 14.1. Сифонные трубки

Перед пружинным манометром обязательно устанавливают трехходовой кран, с помощью которого манометр плавно включают в работу, производят проверку нулевой точки шкалы и показаний манометра в рабочей точке (подключением контрольного прибора), а также продувают импульсные линии.

В химической промышленности манометры часто устанавливают на теплообменниках, выпарных, экстракционных и дистилляционных аппаратах, актоклавах, сушилках и т. п. В таких случаях необходима защита воспринимающей части манометра (пружины, мембраны) от действия высокой температуры газа или пара. Для этого перед манометром устанавливают так называемую сифонную трубку в виде буквы U (рис. 14.1, а) или кольцевой петли (рис. 14.1, б). При измерении давления нагретого газа сифонную трубку заполняют водой.

Если жидкость, газ, пар или его конденсат химически активны по отношению к материалу воспринимающей части прибора, то перед манометром устанавливают мембранное устройство (рис. 14.2, а) или разделительный сосуд (рис. 14.2, б), заполненный инертной жидкостью. Давление контролируемой среды передается манометру через разделительную жидкость или разделительную мембрану. Разделительная жидкость не должна химически взаимодействовать с измеряемой средой или смешиваться с ней, должна быть нейтральна к материалу соединительных трубок, разделительных устройств и манометра. В зависимости от свойств измеряемой среды и условий эксплуатации в качестве разделительных жидкостей применяют воду, техни-

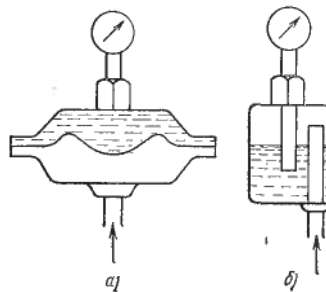


Рис. 14.2. Разделительные устройства

ческие масла, глицерин, водные растворы глицерина, этиленгликоль, четыреххлористый углерод, керосин и др.

Для защиты от нагревания лучеиспусканием манометр должен быть либо удален от аппарата на достаточное расстояние, либо закрыт экраном, поглощающим тепловые лучи.

Толчки и вибрации уменьшают срок службы прибора, ускоряют изнашивание деталей узла передачи манометра; поэтому при измерении давления в аппарате, подверженном вибрации, манометр следует устанавливать на отдельной щитке, а перед манометром ставить приспособление, поглощающее колебания. Такое приспособление (буфер) чаще всего представляет собой дроссель в форме игольчатого вентиля или диафрагмы с очень маленьким отверстием, устанавливаемый перед манометром. Жидкостные приборы устанавливают строго по отвесу или уровню.

Глава 15

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАНОМЕТРЫ И ВАКУУММЕТРЫ

Действие приборов этой группы основано на прямом или косвенном преобразовании давления в электрический параметр, функционально связанный с давлением.

Эти приборы применяют главным образом в лабораторной практике для исследовательских целей.

§ 15.1. МАНОМЕТРЫ СОПРОТИВЛЕНИЯ

Действие приборов основано на изменении электрического сопротивления проводника под действием внешнего избыточного давления. Электрическими проводниками принципиально могут служить любые металлы и сплавы, а также полупроводники. Однако для использования в манометрах сопротивления наиболее подходящим материалом является манганин, так как он обладает малым температурным коэффициентом электрического сопротивления. Недостаток манганина заключается в малой зависимости электрического сопротивления от давления (малый пьезокоэффициент).

Если обозначать электрическое сопротивление проводника, подвергающегося действию давления, через R , изменение сопротивления через ΔR , а давление через p , то изменение сопротивления будет соответствовать линейному закону

$$\Delta R = kRp, \quad (15.1)$$

где k — пьезокоэффициент, величина которого зависит от материала проводника, $\text{см}^2/\text{Н}$.

Из этого соотношения следует, что $k = \Delta R/(Rp)$.

Значения пьезокоэффициента различны не только для разных материалов, но и даже для одного и того же материала. Для манганина $k = (2 \dots 2,5) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{Н}$.

Малая величина пьезокоэффициента обуславливает целесообразность применения манганиновых манометров только для измерения высоких и сверхвысоких давлений. Одна из конструкций манганинового манометра показана на рис. 15.1. Воспринимающей частью является однослойная катушка 1 диаметром 8 мм из манганиновой проволоки диаметром 0,05 мм, намотанной бифилярно. Сопротивление катушки 180—200 Ом. Один конец обмотки катушки припаян к гайке 2, другой — к медному стержню 3. Стержень проходит через канал в гайке. Центральное положение стержня в канале обеспечивают эбонитовые втулки 4 и 5. Уплотнение стержня выполнено из фибровых и резиновых колец 6, сжатых гайкой 7. Гайка 2 ввернута в корпус 8, снабженный ниппелем для присоединения к аппарату или трубопроводу, в котором измеряется давление.

Для измерения сопротивления можно использовать любой измеритель электрических сопротивлений, например, электронный уравновешенный мост. Пьезокоэффициент для разных образцов манганина непостоянен, поэтому манганиновые манометры сопротивления после изготовления необходимо калибровать.

По литературным данным, линейная зависимость сопротивления манганина от давления проверена до 3000 МПа. Точность измерения давления манганиновым манометром зависит главным образом от точности измерения сопротивления катушки, качества калибровки и точности определения калибровочных давлений. Погрешность измерения

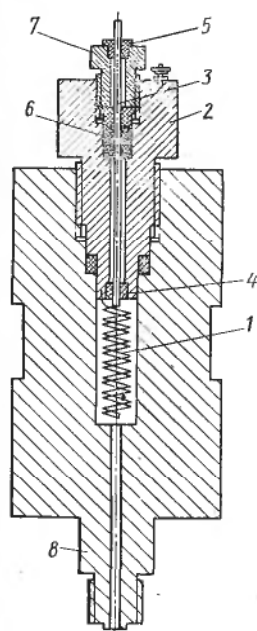


Рис. 15.1. Манганиновый манометр сопротивления

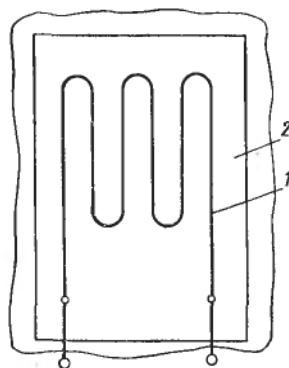


Рис. 15.2. Схема тензометрического преобразователя

обычно не превышает $\pm 1\%$ предела шкалы. Кроме металлических датчиков, в манометрах сопротивления применяют полупроводниковые чувствительные элементы. Однако все полупроводниковые чувствительные элементы пригодны для измерения давления не выше 7,84 МПа.

На рис. 15.2 показан другой чувствительный элемент манометра электрического сопротивления — тензометрический преобразователь. Принцип его действия состоит в преобразовании усилия или пропорциональной ему деформации в изменение сопротивления проволоки, наклеенной на поверхность деформирующегося тела. Тензометр представляет собой тонкую проволоку l (диаметром 0,01—0,05 мм), наклеенную на изоляционное основание 2 (бумагу или пластмассу). В качестве материала для проволоки используют обычно сплавы медно-, хромо-, железоникелевые и др. К концам проволоки припаивают выводы. В таком виде датчик тензометра наклеивают на поверхность детали, подвергающуюся деформации.

При измерении давления изменение сопротивления определяют по формуле (15.1), где k — коэффициент тензочувствительности. Сопротивление R чувствительного элемента составляет обычно 80—600 Ом при температуре 20 °С.

К преимуществам тензометров относятся линейность характеристики $R = f(p)$, малая инерционность, возможность размещения в труднодоступных местах и достаточно малая погрешность, не превышающая $\pm 2\%$. Недостатки — малая чувствительность и зависимость от температуры.

Измерительными приборами служат обычно мостовые схемы, в одно плечо которых включен измерительный тензометр, а в смежное плечо — компенсационный тензометр. Компенсационный тензометр не подвергается деформации и служит для компенсации температурных влияний среды.

Приборы, включающие преобразователи с наклеенными терморезисторами, имеют невысокий класс точности, так как затруднительно получить безгистерезисные соединения, не имеющие остаточных деформаций. Более точны приборы с полупроводниковыми тензопреобразователями, имеющими атомарную связь с подложкой и составляющие с упругим элементом (например, мембраной) единое целое.

§ 15.2. ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАНОМЕТРЫ

Действие пьезоэлектрических манометров основано на свойстве некоторых кристаллических веществ создавать электрические заряды под действием механической силы. Это явление, называемое пьезоэффектом, характерно для кристаллов кварца, турмалина, сегнетовой соли, титана бария и некоторых других веществ. Особенностью пьезоэффекта является его безынерционность. Заряды возникают мгновенно в момент приложе-

ния силы. Это обстоятельство делает пьезоэлектрические манометры незаменимыми при измерении и исследовании быстропротекающих процессов, связанных с изменением давления (индицирование быстроходных двигателей, изучение явлений кавитации, взрывных реакций и т. п.).

Для изготовления пьезоэлектрических датчиков наиболее широко применяют кварц, сочетающий хорошие пьезоэлектрические свойства с большой механической прочностью, высокими изоляционными свойствами и независимостью пьезоэлектрической характеристики в широких пределах от изменения температуры. Кварц SiO_2 кристаллизуется в гексагональной системе, причем элементарной структурной ячейкой является шестигранная призма (рис. 15.3). В кристаллах кварца различают продольную ось zz , называемую оптической осью, ось xx , проходящую через ребра призмы (электрическую ось), и ось yy , проходящую через середины противоположных граней (механическая или нейтральная). Если из кристалла кварца вырезать параллелепипед так, чтобы его грани были расположены перпендикулярно осям yy и xx , то он будет обладать пьезоэлектрическими свойствами. Силы, приложенные к параллелепипеду в направлении оси zz , не вызывают электризации, а растягивающая или сжимающая силы F_x , приложенные в направлении электрической оси, вызывают появление разноименных зарядов на гранях, перпендикулярных к этой оси (продольный пьезоэффект).

Заряд, возникающий на гранях: $q_x = kF_x$ или $q_x = kp_x s_x$, где p_x и F_x — давление и сила, действующие на грань; s_x — площадь грани; k — постоянная величина — так называемый пьезоэлектрический модуль.

При приложении силы F_y , действующей в направлении нейтральной оси, на гранях bc возникнут за-

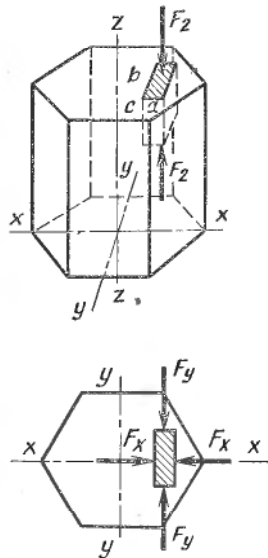


Рис. 15.3. Схема кристалла кварца

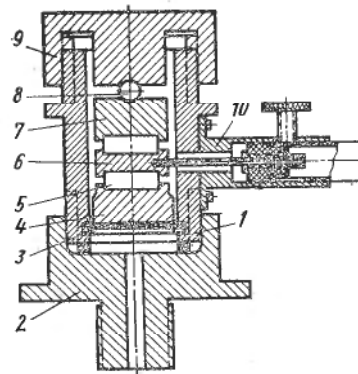


Рис. 15.4. Пьезокварцевый манометр

ряды противоположного знака по сравнению с силой, действующей по оси x .

Пьезоэлектрическая постоянная кварца практически не зависит от температуры до 500°C . При температуре выше 500°C она быстро уменьшается и при температуре 570°C становится равной нулю, т. е. кварц теряет пьезоэлектрические свойства.

Корпус 1 датчика пьезокварцевого манометра (рис. 15.4) повернут в гайку 2 , снабженную ниппелем для присоединения к объекту измерения. В нижней части корпуса герметически закрыта мембраной 3 , образующей дно корпуса. На мембране лежит металлическая шайба 4 с цилиндрической выточкой для кварцевой пластины 5 . На кварцевой пластине размещена плитка 6 , на ней — вторая кварцевая пластина, покрываемая металлической шайбой 7 . В центре верхней плоскости шайбы 7 находится стальной шарик 8 . Пакет из кварцевых пластин и стальных шайб поджат гайкой 9 , образующей крышку датчика. Кварцевые пластины расположены так, чтобы грани с отрицательным зарядом были обращены к средней плитке, а грани с положительным зарядом — к шайбам 4 и 7 . К середине плитки 6 припаян проводник, выходящий из корпуса через отверстие в стенке, втулку 10 и янтарный изолятор.

Возникающие на гранях кристалла электростатические заряды сохраняются (при отсутствии утечки) во время действия силы и исчезают в момент прекращения ее действия. Так как возникающие заряды очень малы, то непосредственное измерение их невозможно. Для этого необходимо использовать такие приборы, в которых не расходуются возникающие заряды; поэтому применяют ламповые вольтметры постоянного тока на электрометрических лампах в сочетании со шлейфовым или катодным осциллографом, а также электростатические вольтметры.

Пьезокварцевые манометры позволяют измерять давление до 100 МПа; погрешность измерения $\pm 1,5 - 2\%$.

§ 15.3. ТЕПЛОПРОВОДНЫЕ МАНОМЕТРЫ

При низких давлениях, когда длина свободного пробега молекул соизмерима с геометрическими размерами системы, теплопроводность газа зависит от давления. Эту зависимость используют в теплопроводных манометрах, применяемых для измерения давления газа в пределах от $0,0133$ до 1333 Па. Манометр состоит из нагревателя и измерителя температуры, помещенных в сосуд, в котором контролируют давление. В качестве измерителей температуры применяют терморезисторы и термоэлектрические термометры.

На рис. 15.5 приведена схема теплопроводного манометра низкого давления с терморезистором, включенным в мостовую схему. В два плеча моста включены нагреваемые током металлические или полупроводниковые терморезисторы R_t и R_n , а также постоянные резисторы $R1$ и $R2$ плеч моста.

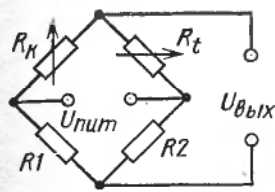


Рис. 15.5. Схема теплопроводного манометра с терморезистором

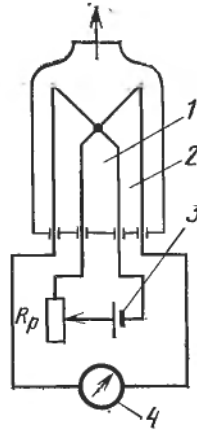


Рис. 15.6. Схема манометра с термоэлектрическим термометром

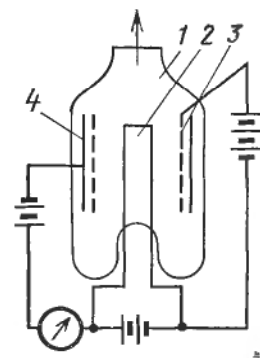


Рис. 15.7. Схема ионизационного вакуумметра

Резистор R_t расположен в измеряемой среде; резистор R_K , выполняющий роль температурного компенсатора, запаян в баллон. С изменением давления газа меняется его теплопроводность, что приводит к изменению электрического сопротивления R_t и, следовательно, к разбалансу моста.

В манометрах с термоэлектрическим термометром измеряется не сопротивление, а температура проводника. Температуру измеряют термоэлектрическим термометром, термо-ЭДС которого является функцией измеряемого давления.

Манометр (рис. 15.6) состоит из нагревательного элемента 1 и термоэлектрического термометра 2, измеряющего его температуру. Элемент нагревается от источника тока 3; термо-ЭДС термоэлектрического термометра измеряется милливольтметром 4 или потенциометром. Элемент 1 нагревается до температуры порядка 200 °С. В некоторых манометрах нагревательный элемент и термоэлектрический термометр конструктивно объединены в одном элементе.

Теплопроводные манометры градуируются по определенному газу, для которого они предназначены.

§ 15.4. ИОНИЗАЦИОННЫЕ ВАКУУММЕТРЫ И МАНОМЕТРЫ

Ионизационный вакуумметр с накаливаемым катодом предназначен для измерения вакуума в пределах от 133,3 до $133,3 \cdot 10^{-6}$ МПа. Действие вакуумметра основано на ионизации молекул газа потоком электронов, испускаемых раскаленным катодом или излучаемых радиоактивным веществом. В первом случае преобразователем является трехэлектродная манометрическая лампа, баллон 1 которой соединен с измеряемой средой (рис. 15.7). В баллоне расположена вольфрамовая нить (катод) 2, сетка 3 и анод-коллектор 4. Электроны, вылетающие из катода, притягиваются положительно заряженным анодом. В зависимости от давления газа

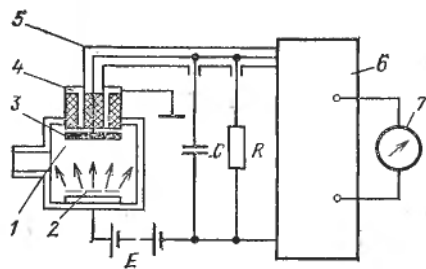


Рис. 15.8. Схема α -ионизационного манометра:

1 — ионизационная камера; 2 — радиоактивный изотоп (излучатель); 3 — коллектор ионов; 4 и 5 — экраны; 6 — делитель; 7 — измерительный прибор

электроны на своем пути ионизируют большее или меньшее число молекул. Ионы собираются коллектором и создают ток, сила I_k которого пропорциональна силе анодного тока и давлению газа: $I_k = kI_a p$, где I_a — сила анодного тока; p — давление газа; k — коэффициент пропорциональности, зависящий от геометрических размеров преобразователя и состава газа.

Во втором случае при небольших измеряемых давлениях и небольших размерах радиоизотопных манометров эффективнее применять α -излучение, обладающее наивысшей ионизирующей способностью на 1 см длины пробега частиц. Принципиальная схема прибора для измерения давления газа с радиоизотопным ионизатором, помещенным внутри камеры, показана на рис. 15.8. Если размеры ионизационной камеры значительно меньше длины пробега α -частиц, то сила ионного тока на отрицательно заряженном коллекторе будет линейной функцией давления $I_\infty = kp$, где p — давление, а k — постоянная прибора.

Для устранения влияния внешних наводок ионизационные камеры монтируют в одном корпусе с первым каскадом электронного усилителя. Такие манометры отличаются малой инерционностью, высокой перегрузочной способностью, отсутствием гистерезиса, легкостью передачи показаний на расстояние и изменения диапазона измерений. Излучателями могут служить изотопы радия, тория, полония, протактиния и др.

ИЗМЕРЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА И РАСХОДА

Глава 16

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ; ЕДИНИЦЫ

В химических производствах измеряют количество и расход веществ не только для контроля результатов производства, но и для управления технологическим процессом.

Количество вещества выражают в единицах объема или массы. Основной единицей объема принят кубический метр (м^3), основной единицей массы — килограмм (кг).

Количество жидкости с равной степенью точности можно измерять объемным и массовым методами, так как плотность жидкости при определенной температуре является величиной постоянной для данной жидкости. При переходе от объемных единиц к массовым необходимо учитывать температуру измеряемой жидкости, так как плотность жидкости зависит от температуры.

Зависимость плотности жидкости от температуры приближенно выражается формулой

$$\rho_t = \rho_{20} / [1 - \beta (20 - t)],$$

где ρ_{20} — плотность жидкости при температуре 20°C ; β — температурный коэффициент объемного расширения жидкости, $1/^\circ\text{C}$; t — температура жидкости, $^\circ\text{C}$.

Значения плотности воды и других жидкостей в зависимости от температуры приведены в справочной литературе.

Количество газа измеряют исключительно объемным методом. Для получения сравнимых результатов измерений необходимо объем газа привести к следующим нормальным условиям: температура 20°C ($293,15\text{ K}$), давление $101\,325\text{ Па}$ (760 мм рт. ст.), относительная влажность $\varphi = 0$. Для пересчета объема сухого газа к объему V_n в указанных условиях используют формулу

$$V_n = V \frac{p}{p_n} \frac{T_n}{TK},$$

где p — абсолютное давление газа в рабочем состоянии; p_n — давление газа при нормальных условиях; T — абсолютная температура газа в рабочем состоянии, K ; $T_n = 293,15\text{ K}$ — абсо-

плотная температура, соответствующая состоянию газа при нормальных условиях; K — коэффициент, учитывающий отклонение реального газа от идеального, т. е. коэффициент сжимаемости газа (при давлении меньше 0,49 МПа и температуре ниже 50 °С коэффициент K практически равен единице для всех газов).

При переходе от объемных единиц к массовым необходимо привести к нормальным условиям плотность газа. Плотность сухого газа при нормальных условиях

$$\rho_n = \rho_p p_n T K / (p T_n),$$

где ρ_p — плотность сухого газа в рабочем состоянии при данных значениях p и T .

Плотность газовой смеси при нормальных условиях определяют, исходя из ее состава, по формуле

$$\rho_n = \frac{v_1 \rho_{n1} + v_2 \rho_{n2} + \dots + v_n \rho_{nn}}{100},$$

где v_1, v_2, \dots, v_n — объемное содержание компонентов в газовой смеси, %; $\rho_{n1}, \rho_{n2}, \dots, \rho_{nn}$ — плотность отдельных компонентов, входящих в газовую смесь, при нормальных условиях.

Коэффициент сжимаемости K равен отношению плотности ρ_n , подсчитанной по законам идеального газа, к действительной плотности газа в рабочем состоянии при данных p и T . Значения коэффициента K для наиболее употребительных газов можно определить по экспериментальным графикам.

Для газовых смесей коэффициент сжимаемости $K_{см}$ определяют по экспериментальным данным или рассчитывают по формуле

$$K_{см} = \frac{v_1 K_1 + v_2 K_2 + \dots + v_n K_n}{100},$$

где K_1, K_2, \dots, K_n — коэффициенты сжимаемости отдельных компонентов, входящих в газовую смесь.

При отсутствии экспериментальных данных по сжимаемости какого-либо газа коэффициент K приближенно определяют на основании закона соответственных состояний.

На плотность газа заметно влияет влагосодержание. Плотность влажного газа в рабочем состоянии определяют по формуле

$$\rho_{вг} = \rho_{сг} + \rho_{вп} = \rho_{сг} + \varphi \rho_{пг},$$

где

$$\rho_{сг} = \rho_n \frac{(p - \varphi p_{вп}) T_n}{T p_n K};$$

$\rho_{вг}$ — плотность влажного газа при давлении p и температуре T ;
 $\rho_{сг}$ — плотность сухого газа во влажном газе при температуре T

и нормальном давлении сухого газа, равном $p - \varphi p_{\text{вп}}$; $\rho_{\text{вп}}$ — плотность пара в газе при его парциальном давлении, равном $\varphi p_{\text{вп}}$; φ — относительная влажность, т. е. отношение массы водяного пара в 1 м³ влажного газа к максимально возможной его массе при тех же температуре и давлении; $\rho_{\text{нп}}$ — плотность насыщенного водяного пара при температуре t ; $p_{\text{вп}}$ — давление насыщенного водяного пара при температуре t .

Остальные обозначения соответствуют принятым выше. Значения параметров, входящих в приведенные формулы, берут из соответствующей справочной литературы.

Для твердых сыпучих тел пользуются понятием насыпной или объемной массы. Насыпная масса твердого сыпучего материала не имеет для данного вещества постоянного значения; она зависит от гранулометрического состава сыпучего материала, т. е. от размеров частиц и количественного содержания частиц различных размеров в общей массе сыпучего материала. В связи с этим для получения более точных результатов количество сыпучего материала определяют взвешиванием. Измерители количества твердых и сыпучих материалов (весы) в учебнике не рассматриваем.

Приборы, измеряющие количество вещества, называют *счетчиками*. Счетчики измеряют протекающий через них объем вещества за любой промежуток времени: сутки, месяц и т. п. Количество вещества при этом определяют как разность показаний счетчика. Счетчики, как правило, являются приборами прямого измерения, и отсчет по их шкале дает измеряемую величину без дополнительных вычислений. Подвижные элементы счетчика соединяются со счетным механизмом.

Расходом вещества называется количество вещества, проходящего через данное сечение канала в единицу времени. Массовый расход измеряют в килограммах на секунду, а объемный — в кубических метрах на секунду. Приборы, измеряющие расход, называют *расходомерами*. Эти приборы могут быть снабжены счетчиками (интеграторами), тогда их называют расходомерами со счетчиком. Такие расходомеры позволяют измерять одновременно расход и количество.

В зависимости от принятого метода измерения наиболее распространены расходомеры:

переменного перепада давлений, основанные на зависимости от расхода перепада давлений в сужающем устройстве вследствие частичного перехода потенциальной энергии потока в кинетическую;

скоростного напора для измерения расхода по динамическому напору потока с помощью пневмометрических трубок;

переменного уровня, основанные на зависимости от расхода высоты уровня жидкости в сосуде при свободном истечении ее через отверстие в дне или боковой стенке сосуда;

постоянного перепада давлений, основанные на зависимости от расхода вещества вертикального перемещения тела (поплавка),

изменяющего при этом площадь сечения проходного отверстия прибора таким образом, что перепад давлений по обе стороны поплавка остается постоянным;

бесконтактные.

Основные термины и определения даны по ГОСТ 15528—70 и ГОСТ 18083—72.

Глава 17

ИЗМЕРИТЕЛИ КОЛИЧЕСТВА ЖИДКОСТИ И ГАЗА

Счетчики для измерения количества жидкости по принципу действия делятся на объемные, весовые и скоростные. Преимущественно применяют объемные и скоростные счетчики. Для измерения количества газа используют объемный метод.

§ 17.1. ОБЪЕМНЫЕ СЧЕТЧИКИ ДЛЯ ЖИДКОСТЕЙ

Принцип действия объемных счетчиков основан на измерении объема жидкости, вытесняемой из измерительной камеры под действием разности давлений, и суммировании результатов этих измерений. Объемные счетчики в основном предназначены для измерения количества чистых жидкостей без механических примесей (бензина, масел, конденсата и т. п.). Основное преимущество объемных счетчиков — малая погрешность и сравнительно широкий диапазон измерений.

В основном применяют счетчики с овальными зубчатыми колесами (рис. 17.1). Проходя через счетчик, поток жидкости теряет часть своей энергии на вращение овальных колес. В зависимости от расположения колес относительно входа потока жидкости каждое из них является поочередно то ведущим, то ведомым. При

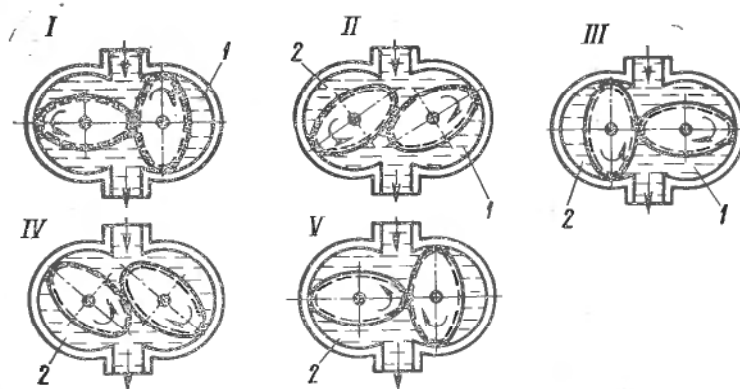


Рис. 17.1. Схема счетчика с овальными колесами

вращении овальных колес периодически отсекается определенный объем жидкости, ограниченный овалом колеса и стенкой измерительной камеры. За один оборот колес отсекается четыре определенных объема жидкости, которые в сумме равны свободному объему измерительной камеры счетчика.

Количество жидкости, прошедшей через счетчик, определяют по числу оборотов овальных колес. В положении *I* жидкость вращает правое колесо по часовой стрелке, а правое колесо вращает левое против часовой стрелки. В этом положении правое колесо отсекает определенный объем жидкости *1*. В положении *II* левое колесо заканчивает отсекание нового объема жидкости *2*, а правое выталкивает ранее отсеченный его объем жидкости *1* в выходной патрубок счетчика. В этом положении крутящий момент передается на оба колеса. В положении *III* ведущим является левое колесо, которое к этому времени уже отсекло объем *2*. Оно вращает правое колесо по часовой стрелке. Дальнейшее вращение колес происходит аналогично (положения *IV* и *V*).

Для измерения объемов очень вязких жидкостей (мазут и др.) в счетчиках предусматривают паровую рубашку. Счетчики с овальными колесами выпускаются отечественной промышленностью для различных диаметров трубопроводов при рабочем давлении до 1,57 МПа. Потеря напора от установки счетчика составляет примерно 0,02 МПа. Погрешность показаний этих приборов $\pm 0,5\%$.

§ 17.2. СКОРОСТНЫЕ СЧЕТЧИКИ ДЛЯ ЖИДКОСТЕЙ

Скоростные счетчики для измерения количества жидкостей работают по принципу измерения средней скорости движущегося потока. Объемный расход Q жидкости связан со средней скоростью движущегося потока соотношением

$$Q = v_{\text{ср}}s, \quad (17.1)$$

где $v_{\text{ср}}$ — средняя скорость движения вещества, м/с; s — площадь поперечного сечения потока, м².

Количество жидкости, прошедшей через прибор, пропорционально частоте вращения лопастной турбинки, расположенной на пути потока. Считают, что частота вращения турбинки пропорциональна средней скорости потока: $n = cs_{\text{ср}}$. Учитывая уравнение (17.1), получим

$$n = cQ/s,$$

где n — частота вращения турбинки; c — коэффициент пропорциональности, характеризующий механические и гидравлические свойства прибора.

Отсюда следует, что частота вращения турбинки также пропорциональна расходу жидкости. Однако при малых расходах эта зависимость не соблюдается из-за утечки жидкости через зазоры между лопастями турбинки и корпусом счетчика, а также

из-за трения в опорах подвижной системы. Для уменьшения силы трения турбинку и ее ось изготавливают из легких материалов. Частота вращения турбинки счетчика заметно зависит от характера протекающего потока. Для успокоения потока перед турбинкой со стороны входа жидкости устанавливают струевыпрямитель; участки трубопровода до счетчика и после него делают прямыми.

По форме турбинки скоростные счетчики разделяются на две группы: с винтовой и крыльчатой турбинкой.

Винтовые турбинки располагают параллельно измеряемому потоку, крыльчатые — перпендикулярно ему.

Частота вращения винтовой турбинки пропорциональна средней скорости потока жидкости и обратно пропорциональна шагу лопастей $n \approx kv_{ср}/l$ или $n = kQ/(ls)$, где k — постоянная прибора; l — шаг лопастей турбинки, м.

На рис. 17.2 показан скоростной счетчик с винтовой турбинкой, закрепленной на горизонтальной оси. В корпусе 1 с фланцами для присоединения к трубопроводу установлена турбинка 2 с лопастями, изогнутыми по винтовой линии. Турбинку изготавливают из пластмассы (при температуре измеряемой жидкости до 30 °С) или из латуни (при более высоких температурах жидкости). Ось и тело турбинки выполняют полыми для уменьшения силы тяжести и давления на цапфы. На оси турбинки перед задним подшипником 3, закрепленным на крестовине 4, насажена червячная пара, передающая вращение редуктору 5. От механизма движение передается осью, проходящей через сальник 6, счетному механизму 7. Счетный механизм герметически изолирован от корпуса прибора.

Перед турбинкой со стороны входа жидкости установлен струевыпрямитель, состоящий из нескольких радиально закреп-

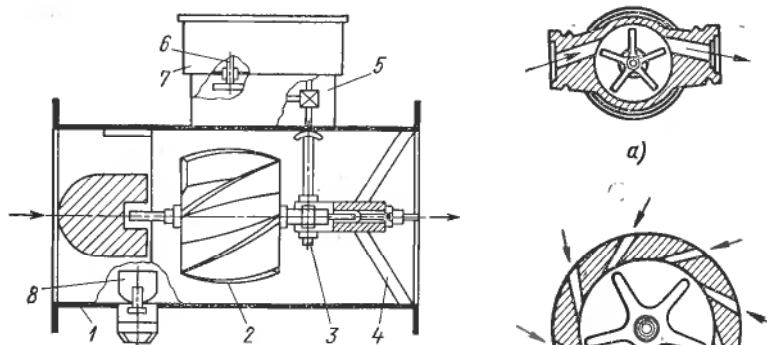


Рис. 17.2. Схема скоростного счетчика жидкости с винтовой вертушкой

Рис. 17.3. Схемы движения жидкости в одноструйном (а) и многоструйном (б) счетчиках

ленных прямых пластин. Конец одной из пластин струевыпрямителя поворачивается вокруг вертикальной оси, образуя лопасть δ , служащую для регулирования счетчика через рычажный привод.

Для каждого счетчика существует определенный минимальный расход, ниже которого точность измерения становится весьма низкой. Точная работа счетчика возможна в том случае, когда распределение скоростей по сечению потока соответствует градуировочному распределению. Наличие местных сопротивлений (вентилей, колен, задвижек) вблизи прибора вызывает появление дополнительных погрешностей; поэтому при установке прибора необходимо предусматривать перед ним прямой участок трубопровода длиной $(8-10) D$, а после него — длиной не менее $5D$ (где D — внутренний диаметр трубопровода).

В зависимости от способа подвода жидкости к турбинке счетчики с крыльчатой турбинкой подразделяются на одноструйные (рис. 17.3, а) и многоструйные (рис. 17.3, б). В обоих случаях жидкость подводится тангенциально к лопастям турбинки.

Счетчики с крыльчатой турбинкой устанавливают на горизонтальных участках трубопроводов. Из-за недостаточно развитой поверхности струевыпрямителя перед счетчиком и за ним должны быть прямые участки трубы длиной соответственно $30D$ и $15D$. Калибр счетчика может быть меньше диаметра трубопровода. В этом случае счетчики устанавливают с коническим переходом. Скоростные счетчики рассчитаны на рабочее давление жидкости до $0,98$ МПа и температуру до 40 °С. Погрешность счетчиков в зависимости от расхода $\pm 2-5$ %.

§ 17.3. СЧЕТЧИКИ КОЛИЧЕСТВА ГАЗОВ

Из счетчиков для газов наиболее распространены ротационные счетчики (рис. 17.4). Они предназначены для измерения больших количеств газа. Счетчик состоит из кожуха 2, внутри которого вращаются на параллельных горизонтальных валах роторы 1. Валы роторов связаны зубчатыми колесами, находящимися вне кожуха. От одного из валов вращение передается счетному механизму. Шарико- или роликоподшипники валов, а также зубчатые колеса находятся в масляных ваннах и заключены в картеры. Тонкий валик, соединяющий вал ротора со счетным механизмом, проходит через сальник в стенке картера. Зазор между роторами и кожухом очень мал (порядка $0,12$ мм).

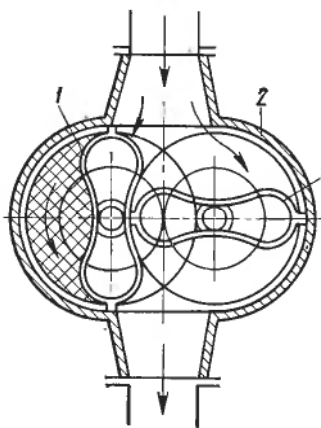


Рис. 17.4. Принципиальная схема ротационного счетчика

В положении, изображенном на схеме, правый ротор не вращается под действием газа (давления на обе стороны ротора одинаковые). На верхнюю часть левого ротора действует газ с более высоким давлением, чем на нижнюю; левый ротор поворачивается, увлекая за собой правый. Когда правый ротор стоит вертикально (а левый горизонтально), то он поворачивает левый. За один оборот обоих роторов объем газа, прошедшего через прибор, равен объему измерительной камеры счетчика.

Перепад давлений газа в счетчике контролируется дифференциальным манометром.

Ротационные счетчики применяют для измерения расхода газа от 40 до 10 000 м³/ч. Погрешность измерений составляет ± 2 — 3 %. Счетчик допускает кратковременную перегрузку до 30 %.

Глава 18

РАСХОДОМЕРЫ ПЕРЕМЕННОГО ПЕРЕПАДА ДАВЛЕНИЙ

§ 18.1. ОСНОВЫ ТЕОРИИ

Наиболее распространенным методом измерения расхода жидкости, пара и газа является метод переменного перепада давлений. Измерение расхода по этому методу основано на изменении потенциальной энергии (статического давления) вещества, протекающего через местное сужение в трубопроводе. В измерительной технике в качестве сужающих устройств (первичных преобразователей) используют диафрагмы, сопла и сопла Вентури.

Диафрагма (рис. 18.1) представляет собой тонкий диск, установленный в трубопроводе так, чтобы отверстие в диске было концентрично внутреннему контуру сечения трубопровода.

Сужение потока начинается до диафрагмы; затем на некотором расстоянии за ней благодаря действию сил инерции поток сужается до минимального сечения (диаметр d_2), а далее постепенно расширяется до полного сечения трубопровода. Перед диафрагмой и за ней образуются зоны с вихревым движением, причем зона вихрей за диафрагмой больше, чем перед ней.

Давление потока около стенки трубопровода несколько возрастает из-за подпора перед диафрагмой и снижается до минимума за диафрагмой в наиболее узком сечении потока. Далее по мере расширения струи давление потока около стенки снова повышается, но не достигает прежнего значения. Потеря части давления p_{Γ} определяется главным образом потерей энергии на трение и завихрения.

Изменение давления потока по оси трубопровода практически совпадает с изменением давления около его стенки, за исключе-

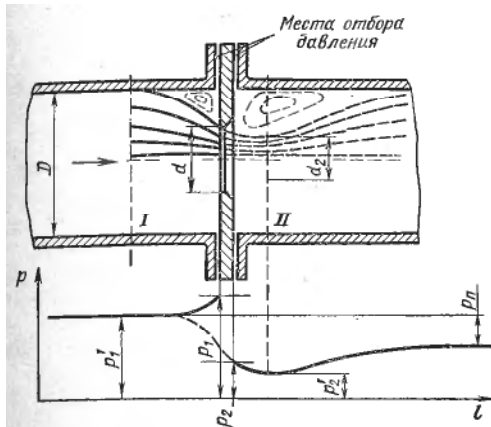


Рис. 18.1. Характер потока и график распределения статического давления при установке сужающего устройства в трубопроводе

нием участка перед диафрагмой и непосредственно в ней, где давление потока по оси трубы снижается (штриховая линия). Разность давлений $p_1 - p_2$ является перепадом, зависящим от расхода протекающей через трубопровод среды.

Характер потока и распределение давления одинаковые во всех типах сужающих устройств. Так как струя, протекающая через сопло, почти не отрывается от его профилированной части, потери на завихрения возникают в основном за соплом, поэтому остаточная потеря давления p_{II} в сопле меньше, чем в диафрагме. Еще меньше потери давления p_{II} в сопле Вентури, профиль которого близок к сечению потока, проходящего через сужение.

Из трех типов сужающих устройств наиболее часто применяют диафрагму.

При измерении расхода по методу переменного перепада давлений протекающее вещество должно полностью заполнять все сечение трубопровода и сужающего устройства; поток в трубопроводе должен быть практически установившимся; фазовое состояние веществ не должно изменяться при прохождении их через сужающее устройство (жидкость не должна испаряться, пар должен оставаться перегретым и т. п.).

Теория и основные уравнения метода переменного перепада давлений одинаковы для сужающих устройств всех видов; различаются лишь некоторые коэффициенты в уравнениях, определяемые опытным путем.

Выведем уравнение расхода для случая, когда в трубопроводе установлена диафрагма, и по трубопроводу протекает несжимаемая жидкость, плотность которой до и после сужения остается неизменной.

Выделим в трубопроводе два сечения (рис. 18.1): *I* — сечение, в котором еще нет влияния сужающего устройства на характер потока в трубопроводе; *II* — в месте наибольшего сжатия струи на некотором расстоянии за диафрагмой. Обозначим: s_1, s_0, s_2 — площади поперечного сечения соответственно трубопровода, отверстия диафрагмы и наиболее суженного места струи, m^2 ; p_1, p_0, p_2 — абсолютные давления жидкости в соответствующих сечениях потока, Па; v_1, v_0, v_2 — средние скорости в указанных сечениях потока, м/с.

Из условия неразрывности струи следует $s_1 v_1 = s_0 v_0 = s_2 v_2$ или $s_0/s_1 = v_1/v_0$ и $s_2/s_0 = v_0/v_2$.

Отношение $s_0/s_1 = m$ согласно ГОСТ 18083—72 называется относительной площадью сужающего устройства (модуль сужающего устройства), а отношение $s_2/s_0 = \mu$ — коэффициентом сужения струи; тогда $v_1/v_0 = m$ и $v_0/v_2 = \mu$. Из этих отношений находим

$$v_1 = m v_0 \text{ и } v_0 = \mu v_2. \quad (18.1)$$

Для несжимаемой жидкости при постоянной плотности и отсутствии обмена энергии с окружающей средой с учетом потерь и неравномерности распределения скоростей для сечений *I* и *II* горизонтального трубопровода напишем уравнение Бернулли:

$$p'_1/\rho + k_1 v_1^2/2 = p'_2/\rho + k_2 v_2^2/2 + \xi v_2^2/2, \quad (18.2)$$

где p/ρ — статический напор, соответствующий потенциальной энергии; $v^2/2$ — скоростной напор, соответствующий кинетической энергии; ρ — плотность жидкости, кг/м³; $\xi v_2^2/2$ — потери кинетической энергии на участке *I—II*; ξ — коэффициент сопротивления на участке *I—II*; k_1 и k_2 — поправочные коэффициенты на неравномерность распределения скоростей в сечениях *I* и *II*.

Подставив в уравнение (18.2) значение v_1 из уравнения (18.1) и решив уравнение (18.2) относительно v_2 , получим

$$v_2 = \frac{1}{\sqrt{\xi + k_2 - k_1 m^2 \mu^2}} \sqrt{\frac{2}{\rho} (p'_1 - p'_2)}.$$

При выводе этого уравнения абсолютные давления p'_1 и p'_2 соответствуют площадям сечений s_1 и s_2 ; в действительности же p'_1 и p'_2 замеряют непосредственно у стенки трубопровода до и после сужающего устройства и они соответствуют давлениям p_1 и p_2 .

Обозначив $\psi = (p'_1 - p'_2)/(p_1 - p_2)$, получим

$$v_2 = \frac{\sqrt{\psi}}{\sqrt{\xi + k_2 - k_1 m^2 \mu^2}} \sqrt{\frac{2}{\rho} (p_1 - p_2)}.$$

С учетом уравнения объемного расхода для несжимаемой жидкости $Q = v_2 s_2 = v_2 \mu s_0$, где Q — в м³/с, получим

$$Q = \frac{\mu \sqrt{\psi}}{\sqrt{\xi + k_2 - k_1 m^2 \mu^2}} s_0 \sqrt{\frac{2}{\rho} (p_1 - p_2)}.$$

Безразмерное выражение $\alpha = \mu \sqrt{\psi} / \sqrt{\xi + k_2 - k_1 m^2 \mu^2}$ называют коэффициентом расхода. Коэффициент расхода учитывает неравномерное распределение скоростей по сечению потока, обусловленное вязкостью жидкости и трением о стенки трубопровода, измерение давления не в центре потока, а у стенок трубопровода и введение в уравнение расхода сечения s_0 вместо определенного наименьшего сечения струи s_2 . Коэффициент рас-

хода для сужающих устройств различных типов определяют опытным путем.

Уравнения расхода для несжимаемой жидкости в объемных ($\text{м}^3/\text{с}$) и массовых ($\text{кг}/\text{с}$) единицах имеют вид соответственно

$$Q = \alpha s_0 \sqrt{\frac{2}{\rho} (p_1 - p_2)}; \quad (18.3)$$

$$Q_m = \alpha s_0 \sqrt{2\rho (p_1 - p_2)}. \quad (18.4)$$

При измерении расхода сжимаемых сред (газов и паров), особенно при больших перепадах давления в сужающем устройстве, необходимо учитывать уменьшение плотности ρ вследствие понижения давления при прохождении через сужающее устройство, в результате чего массовый расход (а также объемный, отнесенный к начальному значению ρ) несколько уменьшается.

Время прохождения газов и паров через сужающее устройство настолько незначительно, что их сжатие и последующее расширение происходят практически без обмена теплотой с окружающей средой, т. е. адиабатически. Для адиабатического процесса справедливо соотношение

$$\rho_2/\rho_1 = (p_2/p_1)^{\frac{1}{k}}, \quad (18.5)$$

где k — показатель адиабаты.

Для газов и паров уравнения Бернулли и неразрывности потока запишем в виде

$$\frac{p'_1}{\rho_1} + k_1 \frac{v_1^2}{2} = \frac{p'_2}{\rho_2} + k_2 \frac{v_2^2}{2} + \xi \frac{v_2^2}{2}; \quad (18.6)$$

$$v_1 s_1 \rho_1 = v_2 \mu_k s_0 \rho_2, \quad (18.7)$$

где μ_k — коэффициент сужения потока для газов и паров, зависящий от отношения давлений p'_1/p'_2 .

Решив совместно уравнения (18.6) и (18.7) с учетом выражения (18.5), получим уравнения расхода для газов и паров в объемных ($\text{м}^3/\text{с}$) и массовых ($\text{кг}/\text{с}$) единицах соответственно

$$Q = \alpha \epsilon s_0 \sqrt{\frac{2}{\rho_1} (p_1 - p_2)}; \quad (18.8)$$

$$Q_m = \alpha \epsilon s_0 \sqrt{2\rho_1 (p_1 - p_2)}, \quad (18.9)$$

где ϵ — поправочный множитель на расширение измеряемой среды, называемый коэффициентом расширения; ρ_1 — плотность среды перед входом потока в отверстие диафрагмы.

Уравнения (18.8) и (18.9) действительны только при условии, что скорость потока в сужающем устройстве меньше критической скорости, т. е. меньше скорости звука в данной среде.

Уравнения расхода для газов и паров отличаются от уравнений расхода для несжимаемой жидкости только поправочным множи-

телем ϵ . Следовательно, уравнения (18.8) и (18.9) являются общими и пригодны также для несжимаемой жидкости, если принять $\epsilon = 1$.

Коэффициент расширения $\epsilon = f\left(\frac{p_1 - p_2}{p_1}, m, k\right)$.

Для сопел и сопел Вентури сечение наиболее суженной части потока практически можно принять равным сечению цилиндрической части сопла и сопла Вентури, поэтому

$\mu = 1$ и $\alpha = \sqrt{\psi/\xi + k_2 - k_1 m}$.

Расчетные формулы. Для удобства расчета в формулах расхода (18.8) и (18.9) площадь сечения отверстия сужающего устройства s_0 заменяют диаметром отверстия d , выраженным в миллиметрах. В практике удобнее пользоваться часовым, а не секундным расходом.

Если заменить $s_0 = \pi d^2/4$, то формулы расхода можно переписать в виде

$$Q = \frac{3600\pi\sqrt{2}}{4} \alpha \epsilon d^2 \sqrt{\frac{p_1 - p_2}{\rho}} = 3,9986 \cdot 10^3 \alpha \epsilon d^2 \sqrt{\frac{p_1 - p_2}{\rho}} \approx$$

$$\approx 4 \cdot 10^3 \alpha \epsilon d^2 \sqrt{\frac{p_1 - p_2}{\rho}}; \quad (18.10)$$

$$Q_m \approx 4 \cdot 10^3 \alpha \epsilon d^2 \sqrt{\rho(p_1 - p_2)}; \quad (18.11)$$

здесь Q и Q_m — соответственно в м³/ч и кг/ч.

Обозначив внутренний диаметр трубопровода через D , с учетом, что $d^2/D^2 = m$, уравнения (18.10) и (18.11) можно переписать в виде

$$Q = 4 \cdot 10^3 \alpha \epsilon m D^2 \sqrt{(p_1 - p_2)/\rho}; \quad (18.12)$$

$$Q_m = 4 \cdot 10^3 \alpha \epsilon m D^2 \sqrt{\rho(p_1 - p_2)}. \quad (18.13)$$

Так как дифманометры, работающие совместно с сужающими устройствами, в соответствии с Правилами 28—64 градуируют в кгс/м² или в кгс/см², преобразуем уравнения расхода, чтобы перепад давления в них был выражен в кгс/м². Для этого уравнения (18.12) и (18.13) надо умножить на $\sqrt{9,81}$. С учетом, что $4 \cdot 10^{-3} \sqrt{9,81} = 0,01252$, получим

$$Q = 0,01252 \alpha \epsilon d^2 \sqrt{(p_1 - p_2)/\rho}; \quad (18.14)$$

$$Q_m = 0,01252 \alpha \epsilon d^2 \sqrt{\rho(p_1 - p_2)}. \quad (18.15)$$

Последние формулы являются основными при расчете сужающих устройств; в них d в мм; ρ в кг/м³ и $(p_1 - p_2)$ в кгс/м².

При измерении расхода газа часто необходимо приводить состояние газа к нормальным условиям. Объемный расход в м³/ч

сухого газа, приведенного к нормальным условиям, подсчитывают по формуле

$$Q_n = 0,01252 \alpha \varepsilon d^2 \sqrt{\frac{p_1 T_n \Delta p}{\rho_n T K \rho_n}}. \quad (18.16)$$

Приведенный к нормальным условиям объемный расход влажного газа определяют по формуле

$$Q_n = 0,01252 \alpha \varepsilon d^2 \frac{p_1 - \varphi p_{\text{вп}}}{p_1} \sqrt{\frac{p_1 T_n \Delta p}{\rho_n \rho_n T K}}.$$

Из уравнений (18.8) и (18.9) следует, что для однозначной зависимости расхода от перепада давления на сужающем устройстве необходимо постоянство всех остальных величин, входящих в эти уравнения.

Величина ε_0 постоянна для каждого конкретного случая.

Коэффициент расхода α зависит от геометрической формы сужающего устройства и физических свойств потока измеряемой среды. Для определения коэффициента расхода используют теорию подобия, так как для всего многообразия потоков определить α экспериментально практически очень трудно.

Из теории подобия следует, что если потоки геометрически подобны, то при разных числах Рейнольдса для этих потоков коэффициенты расхода равны. Для перенесения результатов измерения одного потока на другой должно быть соблюдено геометрическое и гидродинамическое подобие. Для однотипных сужающих устройств геометрическое подобие достигается равенством величины m и одинаковым соотношением размеров поверхностей, ограничивающих рассматриваемые потоки. Гидродинамическое подобие потоков достигается равенством чисел Рейнольдса. В общем случае коэффициент расхода для сужающих устройств выражается зависимостью $\alpha = f(\text{Re}, m)$.

Экспериментально установлено, что коэффициент расхода зависит от характера движения только до определенного значения числа Рейнольдса, выше которого он определяется только величиной m .

На рис. 18.2 и 18.3 приведены диаграммы для определения исходного коэффициента расхода α_n диафрагм и сопел при различных значениях m и числа Рейнольдса.

На рис. 18.4 и 18.5 приведены зависимости исходного коэффициента расхода сужающих устройств от величины m для гладких труб. Для шероховатых труб коэффициент расхода обычно увеличивается и в значение α_n необходимо вносить поправку. Если входная кромка диафрагмы закруглена или скошена, то коэффициент расхода также увеличивается.

В общем случае к исходному коэффициенту расхода вносят две поправки — на шероховатость трубы и на затупление входной кромки:

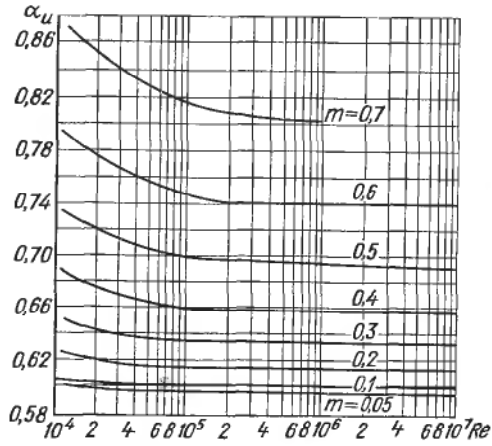


Рис. 18.2. Зависимость исходного коэффициента расхода для диафрагм от числа Рейнольдса

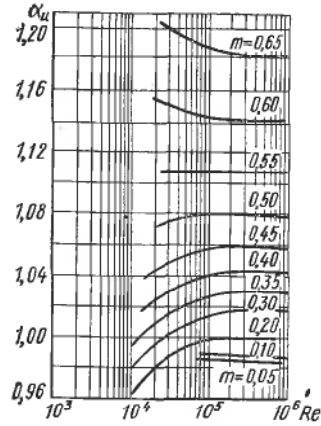


Рис. 18.3. Зависимость исходного коэффициента расхода сопла и сопла Вентури от числа Рейнольдса

для диафрагм

$$\alpha = \alpha_u K_2 K_3; \quad (18.17)$$

для сопел и сопел Вентури

$$\alpha = \alpha_u K_2, \quad (18.18)$$

где K_2 — множитель, учитывающий влияние шероховатости внутренней поверхности трубопровода; K_3 — множитель, учитывающий притупление входной кромки диафрагмы.

В общем случае шероховатость повышает коэффициент расхода; влияние этой поправки возрастает с уменьшением диаметра трубы.

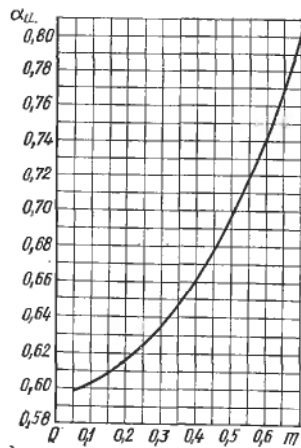


Рис. 18.4. Зависимость исходного коэффициента расхода диафрагм от m

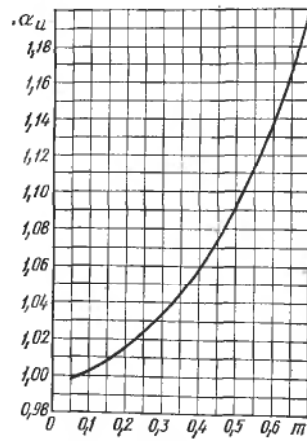


Рис. 18.5. Зависимость исходного коэффициента расхода сопел и сопел Вентури от m

На рис. 18.6 и 18.7 приведены значения поправочного множителя K_2 , учитывающего влияние шероховатости стенок трубопровода, для диафрагм, сопел и сопел Вентури. Как видно из графиков, влияние шероховатости следует учитывать только для труб диаметром менее 300 мм.

Поправочный множитель на затупление входной кромки диафрагмы определяют по графику, приведенному на рис. 18.8; для сопел и сопел Вентури $K_3 = 1$, так как их входные отверстия имеют обтекаемую форму.

Поправочный множитель ε , учитывающий изменение плотности среды (газа или пара) при прохождении через сужающее устройство, определяют по экспериментальным формулам:

для диафрагм

$$\varepsilon = 1 - (0,3707 + 0,3184m^2) \left[1 - \left(1 - \frac{\Delta p}{p_1} \right)^{\frac{1}{k}} \right]^{0,985}; \quad (18.19)$$

для сопел

$$\varepsilon = \left[\left(1 - \frac{\Delta p}{p_1} \right)^{\frac{2}{k}} \frac{k}{k-1} \cdot \frac{1 - \left(1 - \frac{\Delta p}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}}{\frac{\Delta p}{p_1}} \times \right. \\ \left. \times \frac{1 - m^2}{1 - m^2 \left(1 - \frac{\Delta p}{p_1} \right)^{\frac{2}{k}}} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (18.20)$$

По уравнениям (18.19) и (18.20) построены номограммы, которые приведены в Правилах 28—64. В номограммах штриховыми ломаными линиями проиллюстрирован метод нахождения ε в зависимости от $\Delta p/p_1$, m и показателя адиабаты k .

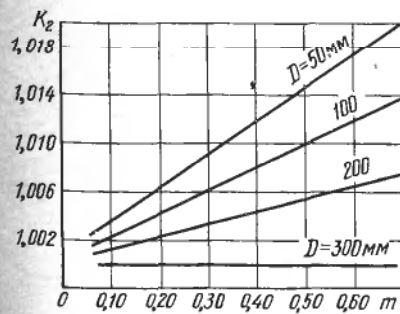


Рис. 18.6. Зависимость поправочного множителя K_2 от m для диафрагм

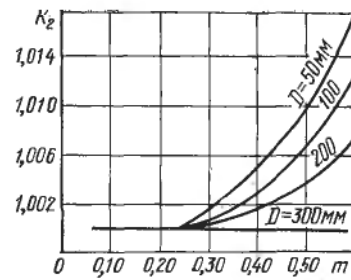


Рис. 18.7. Зависимость поправочного множителя K_2 от m для сопел и сопел Вентури

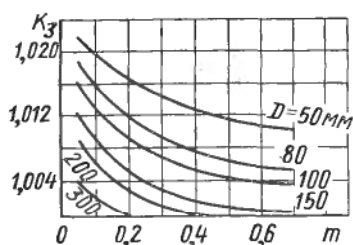


Рис. 18.8. Зависимость поправочного множителя, учитывающего затупление входной кромки диафрагмы от m

Показатель адиабаты реальных газов зависит от температуры и давления. Значения показателя адиабаты в зависимости от температуры и давления имеются в справочной литературе.

По номограммам поправочный коэффициент ϵ дается для отдельных значений $\Delta p/p_1$. Практически при измерении расхода это отношение изменяется в определенных пределах; поэтому при расчете сужающего устройства приходится использовать некоторое среднее значение $\Delta p_{\text{ср}}/p_1$, которое соответствует среднему расходу $Q_{\text{ср}}$.

Среднее значение перепада подсчитывают по формуле

$$\frac{\Delta p_{\text{ср}}}{p_1} = \frac{10^{-4} \Delta p}{p_1} \left(\frac{Q_{\text{ср}}}{Q_{\text{п}}} \right)^2,$$

где $Q_{\text{п}}$ — верхний предел измерений дифманометра.

Для всех значений $Q \neq Q_{\text{ср}}$ возникает дополнительная погрешность, обусловленная отклонением действительных значений ϵ от расчетного значения $\epsilon_{\text{ср}}$.

При расчетах, связанных с измерением расхода сужающими устройствами, обычно приходится решать две задачи.

1. Известны диаметр трубопровода D , диаметр отверстия сужающего устройства d и перепад давления. Требуется определить расход протекающего вещества, параметры которого также известны. Таким образом, часть величин, входящих в расчетные формулы, задана, а остальные легко определить по соответствующим таблицам и графикам. В этом случае расход рассчитывают по основным формулам.

2. Заданы максимальный и минимальный ожидаемые расходы, параметры контролируемой среды, действительный внутренний диаметр трубопровода и его материал, длина прямого участка трубопровода и вид местных сопротивлений до и после сужающего устройства. Требуется определить диаметр сужающего устройства.

Обычно приходится решать именно вторую более трудную задачу. Затруднения объясняются тем, что в формулы расхода, кроме диаметра d , входит коэффициент расхода α , значение которого является функцией искомого диаметра отверстия сужающего устройства. Зависимость между d и α или между m и α задают графически, поэтому и расчет наиболее целесообразно вести графоаналитическим путем.

Для расчета сужающего устройства необходимо предварительно выбрать расчетный перепад давлений. Расчетный перепад должен быть таким, чтобы вычисленное значение m для выбранного типа сужающего устройства не выходило за пределы, уста-

новленные для этого устройства экспериментально. При выборе расчетного перепада давлений на сужающем устройстве необходимо учитывать, что с уменьшением расхода до минимального ошибка измерения не должна возрастать. Желательно выбирать наибольшие перепады, так как при этом уменьшается m (при заданном расходе). Уменьшение m повышает точность измерений, снижает отрицательное влияние местных сопротивлений в трубопроводе (уменьшаются необходимые прямые участки трубопровода до и после сужающего устройства).

Наряду с перечисленными условиями, согласно которым целесообразно выбирать большие значения перепадов давлений из числа стандартных для выбранного типа дифманометра, необходимо учитывать остаточную потерю давления, которая зависит от типа сужающего устройства. На рис. 18.9 и 18.10 приведены экспериментальные кривые для сужающих устройств, характеризующие остаточную потерю давления $p_{\Pi}/\Delta p$ для различных значений m . Из приведенных кривых видно, что при одном и том же значении m остаточная потеря давления в диафрагмах больше, чем в соплах Вентури. Из кривых видно также, что потеря давления у всех сужающих устройств увеличивается с возрастанием перепада давлений и с уменьшением m . Для получения оптимальных условий измерения расчетное значение перепада давлений следует выбирать из условий, удовлетворяющих приведенным противоречивым требованиям.

В случаях, когда напор измеряемой среды достаточно высок, и потеря давления в сужающем устройстве не имеет решающего значения, перепад давлений Δp_{\max} целесообразно выбирать таким, чтобы m было близко к 0,2. Дальнейшее уменьшение m мало повышает точность измерений.

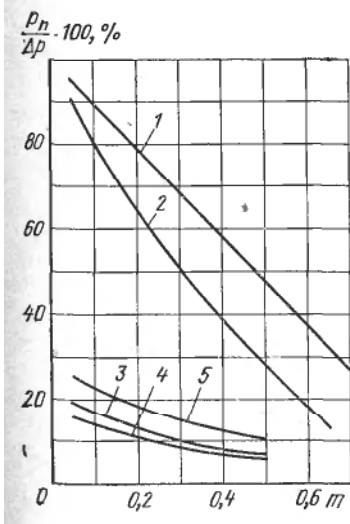


Рис. 18.9. Зависимость потерь давления от m в различных сужающих устройствах:

1 — диафрагма; 2 — сопло; 3 — короткое сопло Вентури; 4 — длинное сопло Вентури ($\varphi \approx 5 \dots 7^\circ$); 5 — длинное сопло Вентури ($\varphi \approx 14 \dots 15^\circ$)

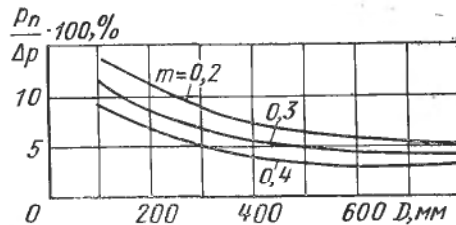


Рис. 18.10. Зависимость $p_{\Pi}/\Delta p$ от D для труб Вентури (при $\varphi = 7^\circ$)

С другой стороны, следует учитывать, что при значительном Δp_{\max} может увеличиться отношение $\Delta p/p_1$, а это вызовет увеличение погрешности при определении коэффициента ϵ . Следует стремиться к тому, чтобы отношение $\Delta p/p_1$ для диафрагм при измерении расхода газа было меньше 0,2, а при измерении расхода пара — меньше 0,03. В этом случае погрешность в определении ϵ не будет превышать $\pm 0,5\%$. При измерении расхода пара соплами погрешность определения ϵ равна нулю, если $\Delta p/p_1 < (0,1 \dots 0,2)$; поэтому измерение расхода пара соплами целесообразнее, чем диафрагмами.

Согласно ГОСТ 18140—77 дифманометры отечественного производства изготавливают на предельные перепады давлений, соответствующие следующему ряду: 10; 16; 25; 40; 63; 100; 160; 250; 400; 630; 1000; 1600; 2500; 4000; 6300; 10 000; 16 000 и 25 000 Па и 0,04; 0,063; 0,1; 0,16; 0,25; 0,4 и 0,63 МПа. Верхний предел измерения дифманометра должен соответствовать заданному максимальному расходу. За максимальный расход принимают не случайный пиковый расход, а наибольший, который может наблюдаться более или менее продолжительное время. При выборе максимального расхода надо учитывать, что он согласно ГОСТ 18140—77 должен соответствовать значению из следующего ряда: 1,0; 1,25; 1,6; 2,0; 2,5; 3,2; 4,0; 5,0; 6,3; 8,0; 10 и т. д. Из приведенного ряда следует выбрать ближайшее число больше заданного расхода и принимать его при расчете за максимальный расход.

Сужающие устройства рассчитывают согласно правилам 28—64.

§ 18.2. СТАНДАРТНЫЕ СУЖАЮЩИЕ УСТРОЙСТВА

Для всех стандартных сужающих устройств коэффициенты расхода в широком диапазоне достаточно достоверны и воспроизводимы; поэтому указанные устройства можно применять без индивидуальной градуировки.

Стандартная диафрагма — наиболее простое и распространенное сужающее устройство. Ее применяют без индивидуальной градуировки для трубопроводов $D \geq 50$ мм при условии, что $0,05 \leq t \leq 0,7$. Диафрагма представляет собой тонкий диск с круглым концентрическим отверстием (рис. 18.11), которое имеет со стороны входа острую цилиндрическую кромку, а далее расточено под углом $\varphi = 30 \dots 45^\circ$. Входная кромка диафрагмы не должна иметь закруглений, вмятин, зазубрин, заусенцев.

Толщина диафрагмы E не должна превышать $0,05D_{20}$ (где D_{20} — диаметр трубопровода при температуре 20°C). Длина цилиндрического отверстия должна быть в пределах $0,005D_{20} \leq e \leq 0,02D_{20}$. У диафрагм толщиной более $0,02D_{20}$ цилиндрическое отверстие должно переходить в коническую выходную часть. Для точной работы необходима строгая концентричность отверстия диафрагмы со стенками трубопровода. Отклонение дей-

Рис. 18.11. Диафрагма (стрелкой показано направление потока)

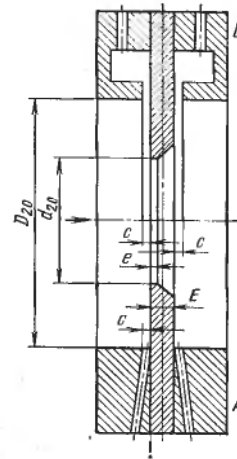
ствительного диаметра отверстия от среднего значения, определенное не менее чем в четырех равноотстоящих одно от другого диаметральных направлениях, не должно превышать 0,05 %.

Диафрагму можно изготавливать из любых материалов, при выборе которых следует учитывать свойства контролируемой среды. Разъединение (притупление) острой кромки диафрагмы резко изменяет коэффициент расхода α , измерения становятся неточными. В связи с этим для рабочей части диафрагмы необходимо выбирать материал, химически устойчивый в среде и стойкий против механического износа. Наиболее подходящие материалы — стали 12Х17 (для среды с температурой до 400 °С) и 12Х18Н9Т (для среды с температурой выше 400 °С). При измерении расхода агрессивных жидкостей и газов следует применять кислотоупорные и жаростойкие стали различных марок, эбонит, винипласт, сплав свинца с сурьмой и др.

Измерение перепада давлений в сужающем устройстве обычно выполняют через отдельные цилиндрические отверстия (рис. 18.11 — нижняя часть А) или через две кольцевые камеры (камерная диафрагма), каждая из которых соединяется с внутренней полостью трубопровода кольцевой щелью (рис. 18.11 — верхняя часть Б). Отверстия должны выполняться таким образом, чтобы края их были гладкими, без заусенцев. Кольцевые камеры обеспечивают выравнивание давления, что позволяет более точно измерять перепад давлений при небольших прямых участках трубопровода до и после диафрагмы.

При небольших давлениях в трубопроводах диаметром более 400 мм кольцевая камера может быть образована полостью трубки, согнутой вокруг трубопровода в кольцо (рис. 18.12) или прямоугольник. При этом число отверстий, соединяющих камеру с полостью трубопровода, должно быть не менее 4.

Размер c (см. рис. 18.11) (диаметр отверстия или ширина кольцевой щели, соединяющей камеру с трубопроводом) при $m \leq 0,45$ не должен превышать $0,03D_{20}$, а при $m > 0,45$ должен быть в пределах $0,01D_{20} \leq c \leq 0,02D_{20}$. Одновременно должны соблюдаться следующие условия: для чистых жидкостей и газов $1 \text{ мм} \leq c \leq 10 \text{ мм}$; для паров, влажных газов и жидкостей, которые могут испаряться в соединительных линиях, при измерении перепада давлений через отдельные отверстия $4 \text{ мм} \leq c \leq 10 \text{ мм}$, через камеры — $1 \text{ мм} \leq c \leq 10 \text{ мм}$.



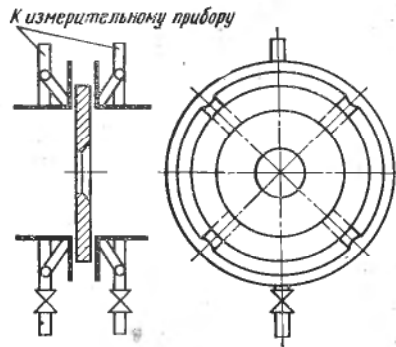


Рис. 18.12. Диафрагма с трубчатыми кольцевыми камерами

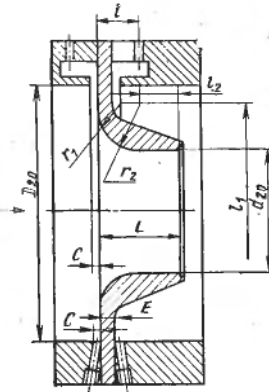


Рис. 18.13. Сопло для $m \leq 0,444$ (вверху — вариант измерения перепада через кольцевые камеры, внизу — через отдельные отверстия)

Стандартные сопла можно применять без индивидуальной градуировки в трубопроводах диаметром $D \geq 50$ мм при условии, что $0,05 < m \leq 0,65$ (рис. 18.13 и 18.14). Профильная часть отверстия сопла должна быть выполнена с плавным сопряжением дуг. Поверхность входной части сопла не должна быть шероховатой; для цилиндрической части отверстия исключается конусность. Выходная кромка цилиндрической части отверстия должна быть острой, без заусенцев, фаски или закругления. Для изготовления сопел обычно применяют те же материалы, что и для диафрагм.

Размер c принимают по тем же условиям, что и для диафрагм:

$$x = 0,2d_{20} - \sqrt{0,75d_{20}D_{20} - 0,25D_{20}^2 - 0,5225d_{20}^2};$$

$$r_1 = 0,2d_{20}; \quad r_2 = 0,333d_{20}; \quad l = 0,304d_{20};$$

$$l_1 = 1,5d_{20}; \quad l_2 = 0,3d_{20}; \quad E \leq 0,1D_{20};$$

$$L = 0,604d_{20}.$$

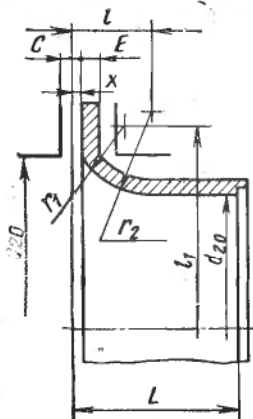


Рис. 18.14. Сопло для $m > 0,444$

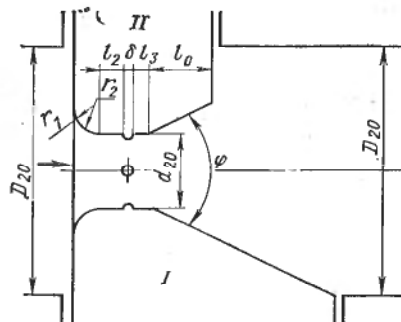


Рис. 18.15. Длинное (I) и короткое (II) сопло Вентури для $m \leq 0,444$

На выходе цилиндрическая часть отверстия сопла должна оканчиваться расточкой ($n \leq 0,03d_{20}$), предохраняющей выходную кромку от повреждений.

Сопла особенно удобны при измерении расхода газов и перегретого пара, если $\Delta p/p_1 \leq 0,1$, а также при измерении расхода пара высокого давления в трубопроводах диаметром $D \leq 200$ мм. По сравнению с диафрагмами сопла менее чувствительны к коррозии, загрязнениям и обеспечивают несколько большую точность измерения.

Сопла Вентури можно применять без индивидуальной градуировки для трубопроводов диаметром $D \geq 50$ мм при одновременном соблюдении условия $0,05 \leq m \leq 0,6$. Профильную входную часть сопел Вентури выполняют такой же, как у обычного сопла (для $m \leq 0,444$ — по рис. 18.13, для $m > 0,444$ — по рис. 18.14). Цилиндрическая средняя часть без сопряжения переходит в конус.

Сопла Вентури могут быть длинными и короткими. Наибольший диаметр выходного конуса у длинного сопла Вентури равен диаметру трубопровода, а у короткого — меньше диаметра трубопровода (рис. 18.15). Длина конуса l_0 короткого сопла Вентури должна быть не менее d_{20} ; $l_2 = 0,3d_{20}$; $0,4d_{20} \geq l_3 \geq 0,2d_{20}$. Угол конуса должен удовлетворять условию $5^\circ \leq \varphi \leq 30^\circ$.

Перепад давлений измеряют через кольцевые камеры, причем задняя камера соединяется с цилиндрической частью сопла Вентури радиальными отверстиями, диаметр которых δ должен быть не более $0,13d_{20}$, но не менее 3 мм. Короткие сопла Вентури получили большее распространение, так как они дешевле в изготовлении и монтаже, а потеря давления в них почти такая же, как в длинных. Потеря давления в сопле Вентури возрастает с увеличением угла φ и уменьшением длины конуса. Сопло Вентури следует применять в случаях, когда потеря давления имеет решающее значение.

§ 18.3. ОСОБЫЕ СЛУЧАИ ИЗМЕРЕНИЯ РАСХОДА МЕТОДОМ ПЕРЕМЕННОГО ПЕРЕПАДА ДАВЛЕНИЙ

Измерение расхода при малых числах Рейнольдса. В практике часто приходится измерять расход при малых числах Рейнольдса (вязкие жидкости, нагретые газы, небольшие расходы, газовые смеси с высоким содержанием водорода).

Из исследованных специальных сужающих устройств лучшие результаты дают сдвоенные диафрагмы, сопла с профилем в четверть круга и диафрагмы с двойным скосом.

Сдвоенная диафрагма (рис. 18.16) представляет собой две стандартные диафрагмы с различными диаметрами, причем $d_1 > d_2$.

Диафрагмы устанавливают обычно на расстоянии $(0,2—0,8) D$ (обычно $0,5D$) одна от другой. Основной диафрагмой, по диаметру которой рассчитывают расход, является вторая.

При определенном расстоянии между диафрагмами угол 2φ , характеризующий направляющее действие первой диафрагмы и определяющий характер движения потока через основную диафрагму, во всем диапазоне отношений d_1/D (от 0,35 до 0,75) должен сохранять приблизительно постоянное значение.

Сдвоенные диафрагмы можно применять при $m = 0,1 \dots 0,6$.

Сдвоенная диафрагма образует как бы сопло с жидкой стенкой, способствующее возникновению в сужающем устройстве турбулентного движения. Благодаря этому коэффициенты расхода сдвоенных диафрагм постоянны при значениях Re , значительно меньших, чем для стандартных диафрагм.

Для сдвоенной диафрагмы недостаточная острая входная кромка и шероховатость трубопровода практически не влияют на изменение коэффициента расхода. Остаточные потери давления для них несколько меньше, чем для стандартных одинарных диафрагм. Расход определяют по тем же формулам, что и для стандартной диафрагмы, по наименьшему диаметру d .

К недостаткам сдвоенных диафрагм следует отнести их громоздкость.

На рис. 18.17 приведены две разновидности сопла с профилем в четверть круга. Такие сопла дают постоянное значение коэффициента расхода в достаточно широком интервале изменения числа Рейнольдса только при некоторых определенных радиусах профиля r , зависящих от диаметра d отверстия сопла. Диафрагмы с двойным скосом, показанные на рис. 18.8, *а*, можно применять при $m = 0,16 \dots 0,25$, показанные на рис. 18.18, *б* — при $m = 0,06 \dots 0,12$. Для диафрагм с двойным скосом требования к обработке те же, что и для стандартных диафрагм.

Для рассмотренных специальных сужающих устройств значение коэффициента расхода следует определять индивидуальной

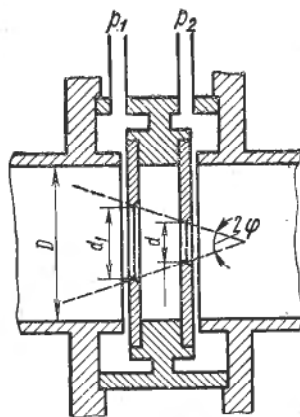


Рис. 18.16. Сдвоенная диафрагма

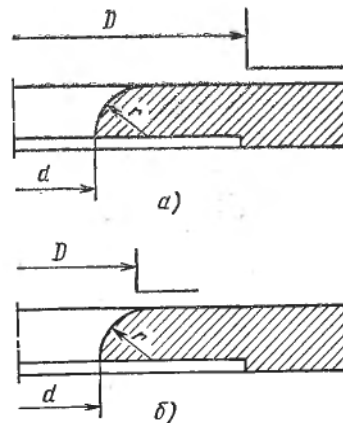


Рис. 18.17. Сопла с профилем в четверть круга:

а — для $m < 0,444$; *б* — для $m > 0,444$

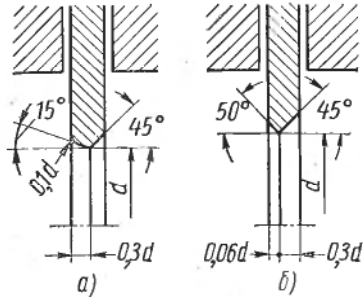


Рис. 18.18. Диафрагмы с двойным скосом

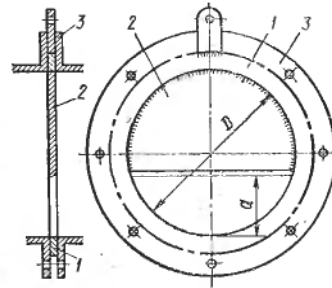


Рис. 18.19. Сегментная диафрагма

градуировкой при определенных числах Re . Градуировку целесообразно проводить вместе с отрезком трубы, который будет вмонтирован в линию. Такой метод градуировки позволяет учесть состояние трубы в непосредственной близости от сужающего устройства.

Измерение расхода влажных газов и загрязненных жидкостей. Для измерения расхода в указанных случаях (возможны осадки и отложения на горизонтальных и наклонных трубопроводах, и обычные сужающие устройства могут быстро засоряться) применяют сегментные диафрагмы (рис. 18.19).

Сегментная диафрагма представляет собой кольцо 1, в которое вварен диск 2 с вырезанным в его нижней части сегментом размером a . Кольцо зажато между фланцами 3 трубопровода диаметром D . При расположении отверстия внизу диафрагмы примеси и конденсат, содержащиеся в потоке, беспрепятственно проходят по трубопроводу и образования осадков и отложений перед диафрагмой не происходит. Требования к остроте и степени шероховатости поверхности входной кромки, выбор толщины сегментной диафрагмы и диаметра отверстий для измерения давления те же, что и для стандартных диафрагм. Давление до и после диафрагмы измеряют в верхней части трубопровода. При измерении расхода жидкостей, содержащих газ, диск устанавливают сегментом вверх; при этом давление измеряют в нижней части трубопровода.

Сегментную диафрагму рассчитывают по общим формулам расхода, преобразованным в соответствии с геометрической формой диафрагмы. Отношение $m = s/s_1$, где s — площадь живого сечения отверстия истечения; s_1 — площадь сечения трубопровода.

§ 18.4. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА СОЕДИНЕНИЯ СУЖАЮЩИХ УСТРОЙСТВ С ДИФФАНОМЕТРОМ

Дифманометр-расходомер и сужающее устройство связаны двумя соединительными трубами. Обычно применяют медные, алюминиевые, стальные и пластмассовые (из винилпласта или поли-

этилена) трубки. В трубках не должно быть горизонтальных участков, где могут накапливаться воздух, газы или влага, поэтому трубки прокладывают с уклоном.

Существенное значение имеют диаметр и длина соединительных трубок. При малых диаметрах трубки легко засоряются, в них образуются водяные пробки или воздушные пузыри. Вследствие повышенного сопротивления трубок увеличивается время запаздывания дифманометра. Слишком большие диаметры нежелательны из-за громоздкости проводки и увеличения расхода металла, а при измерении расхода газа также из-за увеличения времени запаздывания дифманометра. Рекомендуется применять трубки с внутренним диаметром 10—12 мм, но не менее 8 мм.

Длина соединительных трубок зависит от расстояния между сужающим устройством и дифманометром. С увеличением длины соединительных трубок возрастает запаздывание в передаче импульсов, усложняются поддержание герметичности и удаление воздуха или влаги из трубок. В связи с этим надо всегда стремиться укорачивать соединительные линии, применяя в необходимых случаях дифманометры с дистанционной передачей на вторичный прибор. Длина соединительных трубок не должна превышать 50 мм.

В процессе работы соединительные трубки необходимо периодически продувать для очистки и удаления из них воздуха (в случае измерения расхода пара) или влаги (при измерении расхода газа). Для этой цели у дифманометров рекомендуется устанавливать продувочные отводы с вентилями. Соединительные трубки должны быть защищены от действия источников теплоты и от возможного замерзания.

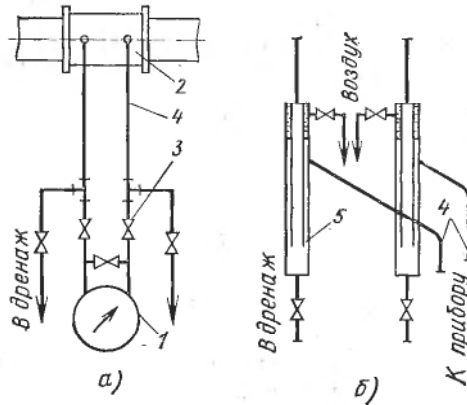
Трубки соединяют накидными гайками, резьбовыми муфтами и фланцами. Такие соединения допускают быструю разборку при чистке трубок. В длинных линиях необходимо иметь несколько разборных соединений, желательно вблизи мест изгибов, где чаще необходима чистка. Соединения пайкой трубок из цветных металлов и сваркой стальных трубок можно применять только в случае, если нет опасности засорения.

В частных случаях для обеспечения правильности измерения перепада давлений и создания условий, гарантирующих надежную и бесперебойную работу дифманометра, приходится вводить некоторые вспомогательные устройства, устанавливаемые обычно в соединительных трубках между сужающим устройством и дифманометром. Тип этих устройств зависит от рода измеряемой среды (жидкость, газ, пар), ее свойств и характеристик (агрессивность, загрязненность и т. п.).

При измерении расхода воды и неагрессивных, невязких жидкостей дифманометр рекомендуется устанавливать ниже сужающего устройства (рис. 18.20). Такой способ установки исключает возможность попадания воздуха или газа из протекающей по трубопроводу жидкости в соединительные трубки и дифманометр.

Рис. 18.20. Схемы соединения сужающего устройства с дифманометром при измерении расхода воды и неагрессивных жидкостей:

а — для чистой жидкости; *б* — для жидкости, содержащей взвешенные частицы; 1 — дифманометр; 2 — сужающее устройство; 3 — запорные вентили; 4 — соединительные трубки; 5 — отстойные сосуды



Если из измеряемой жидкости легко выпадают осадки, то перед дифманометром необходимо устанавливать отстойные сосуды.

Если необходимо располагать дифманометр выше сужающего устройства, то рекомендуется вначале направить трубки вниз (рис. 18.21), а затем вести их вверх. Направленные вниз U-образные вертикальные участки трубок предохраняют от попадания воздуха или газа в соединительные линии. Горизонтальные ветви обеих линий должны иметь уклон и располагаться на одном уровне, чтобы отрицательное давление, создаваемое столбами жидкости в вертикальных ветвях, было равно для обеих ветвей. В верхних точках системы необходимо устанавливать газосборники с вентилями для продувки.

При измерении расхода горячих жидкостей ($t > 120^\circ\text{C}$) необходимо включать в соединительные линии уравнивательные сосуды, заполненные водой. Оба сосуда и боковые отверстия в них должны находиться на одной высоте. Уравнивательные сосуды должны иметь достаточный объем, чтобы температура воды в них изменялась незначительно.

При измерении расхода агрессивных жидкостей для защиты дифманометра и соединительных трубок применяют мембранные устройства, разделительные сосуды и подают защитный газ через соединительные трубки. Такие схемы используют и при измерении расхода вязких жидкостей, загрязненных сред и т. п. Схема установки дифманометра с применением разделительных сосудов показана на рис. 18.22.

При непрерывной продувке газом (рис. 18.23) продуваемый газ (воздух, азот) должен иметь большее давление, чем в производственном трубопроводе. Через обе соединительные трубки должно проходить одинаковое количество газа. Скорость продувки газа контролируют по количеству пузырьков газа с помощью контрольных стеклянных стаканчиков (установленных в линиях соединительных трубок) или ротаметров. Оптимальный расход газа на продувку каждой трубки 50—200 л/ч (большие значения — для дифманометров большего измерительного объема).

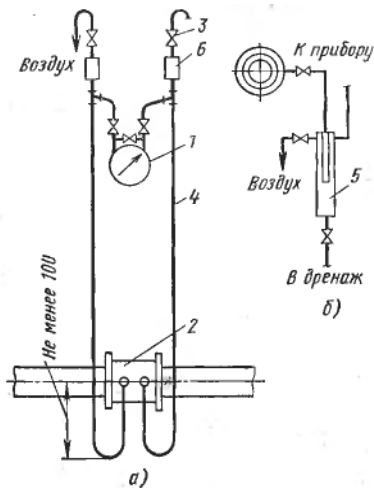


Рис. 18.21. Схемы соединения сужающего устройства с дифманометром при измерении расхода воды и неагрессивных жидкостей:

а — для чистой жидкости; б — для жидкости, содержащей взвешенные частицы; 1 — дифманометр; 2 — сужающее устройство; 3 — запорные вентили; 4 — соединительные трубки; 5 — отстойные сосуды; 6 — газосборники

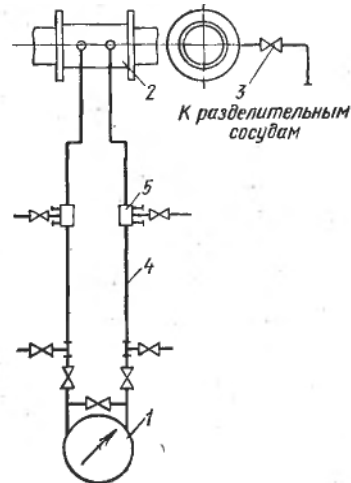


Рис. 18.22. Схема соединения сужающего устройства с дифманометром при измерении расхода агрессивных жидкостей:

1 — дифманометр; 2 — сужающее устройство; 3 — запорные вентили; 4 — соединительные трубки; 5 — разделительные сосуды

При измерении расхода воздуха или неагрессивного газа дифманометр рекомендуется устанавливать выше сужающего устройства; при этом конденсат, образовавшийся в соединительных трубках, стекает в трубопровод.

Если дифманометр приходится устанавливать ниже сужающего устройства (рис. 18.24, а), то в соединительных трубках накапливается конденсат, который может закупорить трубки и исказить результаты измерений. Чтобы избежать этого, необходимо в нижних точках соединительных линий устанавливать ловушки конденсата (рис. 18.24, б). Соединительные линии на всем протяжении должны иметь односторонний уклон, причем при установке дифманометра ниже сужающего устройства должен быть обеспечен уклон трубок к ловушкам со стороны и сужающего устройства, и дифманометра. При необходимости (при очень длинной трассе) устанавливают несколько ловушек. Ловушки изготовляют из отрезка трубы диаметром 50—100 мм, емкостью примерно 1000 см³; для периодического выпуска конденсата ловушки снабжают сливным отверстием, закрываемым пробкой или вентилем.

При измерении расхода агрессивных, загрязненных или пыльных газов необходимы также мембранные устройства или разделительные сосуды.

При измерении расхода пара для защиты дифманометра от действия высокой температуры соединительные трубки заполняют водой. Для этого в непосредственной близости от сужающего устройства устанавливают конденсационные (уравнительные) сосуды, которые вместе с участками соединительных линий между сосудами и дифманометром заполняют конденсатом (водой).

Схемы соединительных линий при измерении расхода пара с дифманометром, расположенным ниже и выше сужающего устройства, приведены на рис. 18.25 и 18.26.

Всегда, когда это возможно, дифманометр следует устанавливать ниже сужающего устройства, так как в этом случае отпадает необходимость в установке газосборников для удаления из трубок воздуха, выделившегося из паропровода или случайно попавшего в них. Оба конденсационных сосуда, а также боковые отверстия в них должны находиться на одной высоте. Давление у сужающего устройства целесообразно измерять на среднем диаметре трубопровода. В этом случае обеспечивается постоянство и равенство высот столбов конденсата в соединительных трубках до сужающего устройства и после него. Трубки, соединяю-

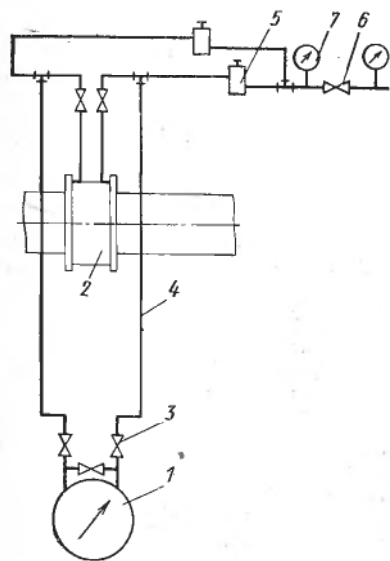


Рис. 18.23. Схема соединения сужающего устройства с дифманометром при измерении расхода агрессивной жидкости методом непрерывной продувки воздухом:

1 — дифманометр; 2 — сужающее устройство; 3 — запорные вентили; 4 — соединительные трубки; 5 — контрольные стаканчики или ротаметры; 6 — редуктор; 7 — манометры

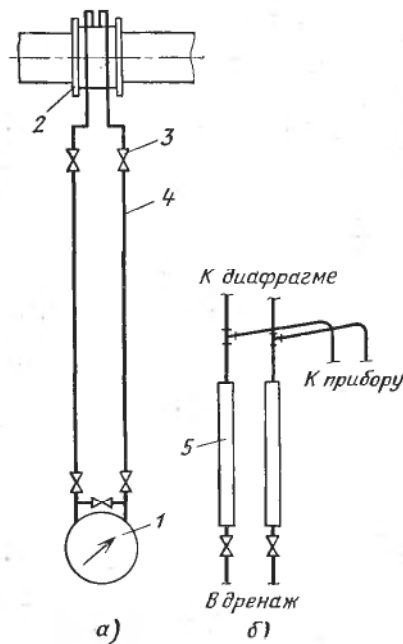


Рис. 18.24. Схема соединения сужающего устройства с дифманометром при измерении расхода воздуха или неагрессивного газа (дифманометр ниже сужающего устройства):

а — для сухого газа; б — для влажного газа; 1 — дифманометр; 2 — сужающее устройство; 3 — запорные вентили; 4 — соединительные трубки; 5 — ловушки конденсата

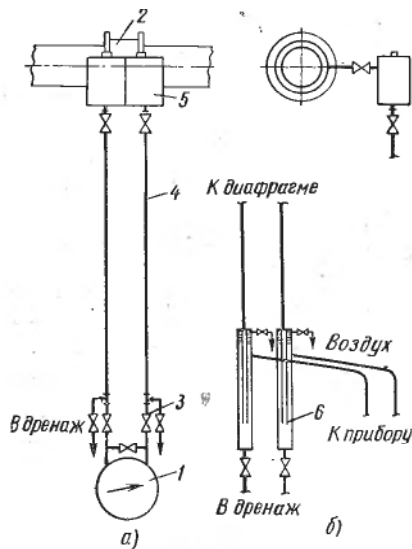


Рис. 18.25. Схема соединения сужающего устройства с дифманометром при измерении расхода пара (дифманометр ниже сужающего устройства):

а — без отстойных сосудов; б — с отстойными сосудами; 1 — дифманометр; 2 — сужающее устройство; 3 — запорные вентили; 4 — соединительные трубки; 5 — конденсационные сосуды; 6 — отстойные сосуды

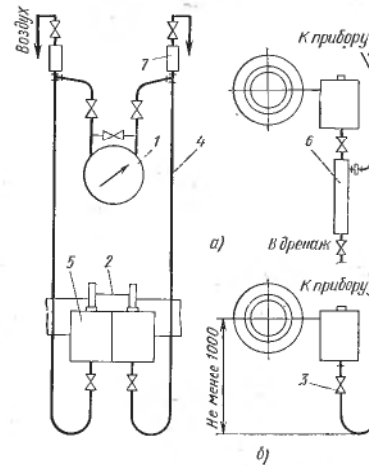


Рис. 18.26. Схема соединения сужающего устройства с дифманометром при измерении расхода пара (дифманометр выше сужающего устройства):

а — с продувкой в верхних и нижних точках; б — с продувкой в верхних точках; 1 — дифманометр; 2 — сужающее устройство; 3 — запорные вентили; 4 — соединительные трубки; 5 — конденсационные сосуды; 6 — отстойные сосуды; 7 — газосборники

щие сужающее устройство с конденсационными сосудами, на участках вблизи сосудов нужно располагать горизонтально и на одном уровне. Конденсационные сосуды должны иметь достаточный объем для того, чтобы при любом колебании расхода уровень конденсации всегда находился в пределах объема сосудов.

При необходимости установки дифманометра выше сужающего устройства в верхних точках системы устанавливают газосборники с продувочными вентилями для сбора и удаления воздуха, выделившегося в соединительных трубках.

При наличии взвешенных частиц в паре в нижних точках соединительных линий устанавливают отстойные сосуды.

Глава 19

РАСХОДОМЕРЫ ДИНАМИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ

Измерение расхода основано на зависимости динамического давления (напора) от скорости потока контролируемой среды.

Согласно уравнению Бернулли разность между полным и статическим давлением $p_{\text{п}} - p_{\text{с}} = v^2 \rho / 2$, откуда скорость, м/с,

$$v = \sqrt{2(p_{\text{п}} - p_{\text{с}}) / \rho} = \sqrt{2p_v / \rho}, \quad (19.1)$$

Рис. 19.1. Схема измерения динамического напора:

1 — напорная трубка; 2 — дифманометр; 3 — трубопровод; 4 — сальник

где $p_{\text{ш}}$, p_c и p_v — полное, статическое и динамическое давление, Па; v и ρ — скорость (м/с) и плотность (кг/м³) контролируемой среды.

Динамический напор, а следовательно, и скорость измеряют скоростными трубками в комплекте с дифференциальным манометром (рис. 19.1). По приведенной схеме левой трубкой измеряют статическое давление, а правой (изогнутой под углом) — полное давление. Дифференциальный манометр, соединяющий обе трубки, показывает разность между полным и статическим давлением, т. е. динамическое давление. Если при этом разность уровней рабочей жидкости в дифманометре равна h , то динамическое давление

$$p_c = p_{\text{ш}} - p_c = hg(\rho_1 - \rho), \quad (19.2)$$

где ρ_1 — плотность рабочей жидкости в дифманометре, кг/м³; g — ускорение свободного падения, м/с².

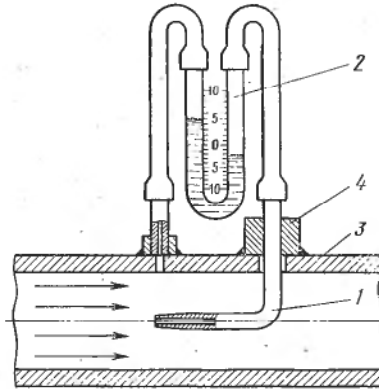
Подставляя значение p_c из формулы (19.2) в формулу (19.1), получим

$$v = \sqrt{\frac{2g}{\rho} h (\rho_1 - \rho)}. \quad (19.3)$$

Рассмотренный способ измерения одинарной напорной трубкой впервые применен в 1732 г. Пито для измерения скорости воды. Дальнейшее развитие этого способа привело к созданию двойных напорных трубок, в которых трубки для измерения полного и статического давлений соединены. Применяют ряд конструкций двойных напорных трубок, приспособленных как для лабораторных, так и для промышленных измерений расхода жидкостей и газов.

Наружный диаметр напорной трубки должен быть небольшим, чтобы не вызывать заметного сужения потока в месте установки трубки. Обычно наружный диаметр напорной трубки не превышает $\frac{1}{10}$ внутреннего диаметра трубопровода. Измеряемое динамическое давление обычно небольшое, поэтому при малых скоростях потоков применяют микроманометры с наклонной трубкой или чашечные.

Напорными трубками полное и статическое давление измеряют с некоторой погрешностью, зависящей от конструкции напорной



трубки. Это объясняется тем, что практически нельзя совместить в одной точке входные отверстия левой и правой трубок. Кроме того, эти отверстия не идентичны для всех напорных трубок, поэтому в формулу (19.3) вводят поправочный коэффициент ξ , учитывающий конструктивные особенности и неточности изготовления трубок. Коэффициент ξ для трубок различных конструкций определяют опытным путем.

В общем виде формула для определения скорости имеет вид

$$v = \xi \sqrt{\frac{2g}{\rho} h (\rho_1 - \rho)}. \quad (19.4)$$

Для тщательно выполненных трубок при $Re > 700$ коэффициент ξ близок к единице, при $Re < 700$ коэффициент ξ уменьшается и может значительно отличаться от единицы.

Из применяемых конструкций напорных трубок наиболее распространены нормализованные двойные трубки с полусферическим и коническим (острым) наконечником (рис. 19.2); для этих трубок коэффициент $\xi = 1$. Трубка состоит из измерительного цилиндра 1, имеющего центральное отверстие a для восприятия полного давления. На измерительном цилиндре имеются два или четыре отверстия b для замера статического давления. Один конец измерительного цилиндра закреплен на державке 2 овального сечения, несущей два штуцера 4 для присоединения к дифференциальному манометру. Центральное отверстие измерительного цилиндра сообщается сквозным каналом внутри измерительного цилиндра и металлической трубки 3, расположенной в державке, с штуцером трубки большего давления.

Статическое давление передается через кольцевую щель, соединенную со второй металлической трубкой 3 внутри державки.

Скоростную трубку устанавливают в отверстие, просверленное в стенке трубопровода, и закрепляют либо на фланце, либо в штуцере с сальниковым уплотнением. Во всех случаях желательно обеспечить возможность продольного перемещения трубки. Скоростные трубки устанавливают на прямых участках трубопроводов или после струевыпрямителей.

При определении расхода скоростными трубками должна быть измерена средняя по сечению трубопровода скорость потока. Наиболее простой способ определения средней скорости $v_{ср}$ в трубопроводах круглого сечения при ламинарном и турбулентном потоках основывается на использовании зависимости $v_{ср}/v_{max} = f(Re)$, где v_{max} — максимальная скорость потока по оси трубопровода; Re — число Рейнольдса, отнесенное к диаметру трубопровода.

На рис. 19.3 показана экспериментальная кривая, выражающая зависимость отношения $v_{ср}/v_{max}$ от числа Рейнольдса. Скоростную трубку устанавливают по оси трубопровода, измеряют v_{max} , по ней подсчитывают Re , а затем по графику (см. рис. 19.3) определяют среднюю скорость $v_{ср}$. Сечение трубопровода, в ко-

тором устанавливают трубку, должно быть расположено на расстоянии (40—50) D от входа.

Более точным, не зависящим от характера потока и формы сечения трубопровода, является способ разбивки сечения трубопровода на ряд участков с равными площадями и измерения скорости в определенной точке каждого участка. Среднюю скорость для полного сечения трубопровода можно определить как среднее арифметическое этих скоростей:

$$v_{\text{ср}} = \frac{1}{n} (v_1 + v_2 + \dots + v_n),$$

где v_1, v_2, \dots, v_n — скорости, измеренные в различных сечениях; n — число точек измерения.

Разность уровней, соответствующая средней скорости:

$$\sqrt{h_{\text{ср}}} = \frac{1}{n} (\sqrt{h_1} + \sqrt{h_2} + \dots + \sqrt{h_n}),$$

где h_1, h_2, \dots, h_n — разности уровней, соответствующие скоростям v_1, v_2, \dots, v_n .

Средняя скорость потока, м/с:

$$v_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{2g}{\rho} h_{\text{ср}} (\rho_1 - \rho)}.$$

Сечения круглых трубопроводов разбивают на n равновеликих по площади концентрических колец радиусами, проведенными из центра сечения. Динамическое давление следует измерять на каждом кольце в четырех точках, лежащих на двух взаимно перпендикулярных диаметрах.

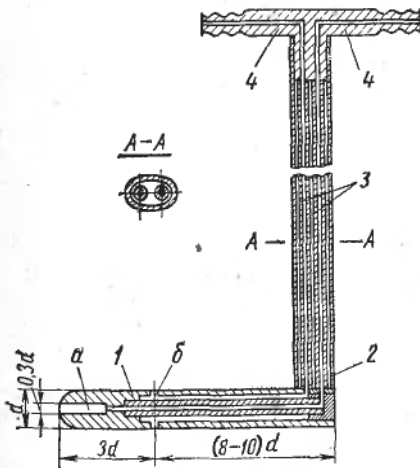


Рис. 19.2. Нормализованная двойная напорная трубка с полусферическим наконечником

Сечение прямоугольных трубопроводов с площадью сечения до $0,35 \text{ м}^2$ рекомендуется разбивать не менее чем на 16 равных по площади участков и измерять динамический напор

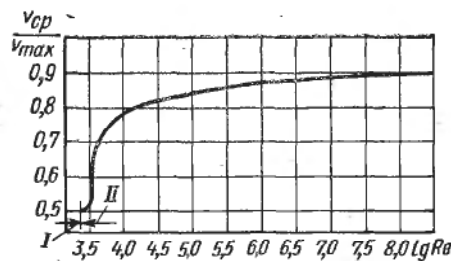


Рис. 19.3. Зависимость $v_{\text{ср}}/v_{\text{max}}$ от числа Рейнольдса (I — ламинарный режим; II — турбулентный режим)

в центре каждого участка. Для прямоугольных трубопроводов с большим сечением площадь каждого участка рекомендуется брать не более $0,025 \text{ м}^2$. Зная среднюю скорость потока и площадь поперечного сечения трубопровода, секундный расход ($\text{м}^3/\text{с}$) определяют по формуле $Q = sv_{\text{ср}}$.

При отклонении формы и размеров скоростных трубок от нормализованных в формулы расхода вводят поправочный коэффициент ξ , который определяют экспериментально.

Сложность измерения среднего динамического напора, возможность засорения отверстий скоростной трубки, необходимость применения чувствительных дифманометров при измерении расхода — все эти причины ограничивают область применения данного метода. Расходомеры динамического напора применяют преимущественно в лабораторных условиях и при экспериментальных работах для измерения расхода жидкостей и газов в трубопроводах больших диаметров и при больших скоростях потока, а также в трубопроводах некруглого сечения. Измеряемая среда должна быть чистой и не должна содержать твердых взвешенных частиц. При скоростных трубках заметных потерь напора не наблюдается, что является преимуществом этого метода.

Глава 20

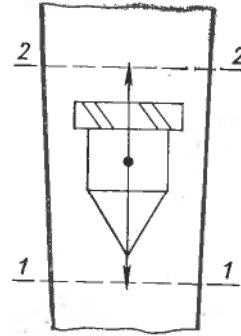
РАСХОДОМЕРЫ ПОСТОЯННОГО ПЕРЕПАДА ДАВЛЕНИЙ

К приборам постоянного перепада давлений относятся ротаметры, поплавковые и поршневые расходомеры. Наибольшее применение имеют ротаметры и поплавковые расходомеры, шкалы которых практически равномерны. Их можно использовать для измерения малых расходов; потери давления в них незначительны и не зависят от расхода. Ротаметры и поплавковые расходомеры имеют большой диапазон измерения ($Q_{\text{max}}/Q_{\text{min}} = 10 : 1$).

Проходящий через ротаметр (рис. 20.1) снизу поток жидкости или газа поднимает поплавок до тех пор, пока расширяющаяся кольцевая щель между телом поплавка и стенками конусной трубки не достигнет такой величины, при которой действующие на поплавок силы уравновешиваются. При равновесии сил поплавок устанавливается на некоторой высоте, зависящей от расхода.

На поплавок ротаметра сверху вниз действуют две силы: сила тяжести $G_{\text{п}}$ и сила от давления потока на верхнюю плоскость поплавка. Сила тяжести $G_{\text{п}} = V\rho_{\text{п}}g$, где V — объем поплавка; $\rho_{\text{п}}$ — плотность материала поплавка; g — ускорение свободного падения. Сила от давления потока на верхнюю плоскость поплавка равна p'_2s , где p'_2 — среднее давление потока на единицу площади

Рис. 20.1. Схема ротаметра



верхней поверхности поплавка; s — площадь наибольшего поперечного сечения поплавка.

Снизу вверх на поплавок действуют также две силы: сила от давления потока на нижнюю плоскость поплавка $p'_2 s$ и сила трения потоков о поплавок $k v_k^n s_b$, где k — коэффициент сопротивления, зависящий от числа Рейнольдса и степени шероховатости поверхности; v_k — средняя скорость потока в кольцевом канале, охватывающем боковую поверхность поплавка; s_b — площадь боковой поверхности поплавка; n — показатель, зависящий от скорости.

Поплавок уравновешен в случае, если соблюдается равенство

$$V \rho_{\text{пл}} g + p'_2 s = p'_1 s + k v_k^n s_b$$

или

$$p'_1 - p'_2 = \frac{V \rho_{\text{пл}} g}{s} - \frac{k v_k^n s_b}{s}. \quad (20.1)$$

Если допустить, что v_k при всех расходах — величина постоянная (с увеличением расхода увеличивается площадь кольцевого канала), то правая часть уравнения (20.1) будет постоянной, так как остальные величины для данного прибора неизменны. Следовательно, разность давлений на поплавок $p'_1 - p'_2 = \text{const}$, т. е. ротаметр является прибором постоянного перепада давления.

Разность статических давлений $p_1 - p_2$ изменяется, так как действует сила от динамического давления потока

$$F = \varphi \rho s v_1^2 / 2,$$

где φ — коэффициент сопротивления поплавка, зависящий от его формы; v_1 — средняя скорость потока в сечении 1—1; ρ — плотность вещества, протекающего через ротаметр.

С увеличением расхода возрастает скорость v_1 , а следовательно, и величина F ; тогда разность статических давлений $p_1 - p_2$ должна уменьшаться (гидростатическое давление на поплавок, т. е. архимедова сила, уже учтено в разности статических давлений $p_1 - p_2$, действующих на поплавок).

Уравнение Бернулли для сечений 1—1 и 2—2 (рис. 20.1)

$$\frac{p_{1.0}}{\rho g} + \frac{k_1 v_1^2}{2g} + L_1 = \frac{p_{2.0}}{\rho g} + \frac{k_2 v_2^2}{2g} + L_2 + \zeta \frac{v_2^2}{2g}, \quad (20.2)$$

где $p_{1.0}$ — среднее статическое давление в сечении 1—1, начиная с которого сказывается возмущающее воздействие поплавка на поток; $p_{2.0}$ — среднее статическое давление в сечении 2—2, совпа-

дающем с самым узким местом струи после прохода ее через кольцевое отверстие; v_1 и v_2 — средние скорости потока в сечениях 1—1 и 2—2; k_1 и k_2 — коэффициенты неравномерности распределения скорости в сечениях 1—1 и 2—2; L_1 и L_2 — высота сечений 1—1 и 2—2 над некоторым начальным уровнем; ξ — коэффициент потерь энергии на участке между сечениями 1—1 и 2—2.

Согласно условию неразрывности струи для сечений 1—1 и 2—2 справедливо равенство

$$Q = v_1 s_1 = v_2 s_2 = v_2 \mu s_k, \quad (20.3)$$

где Q — объемный расход жидкости; s_1 и s_2 — площади сечения потока в сечениях 1—1 и 2—2; $\mu = s_2/s_k$ — коэффициент сужения струи; s_k — площадь кольцевого отверстия, образованного конусной трубкой и верхней частью поплавка.

Совместным решением уравнений (20.2) и (20.3) получим уравнение расхода

$$Q = \alpha s_k \sqrt{\frac{2}{\rho} (p_1 - p_2) - 2gl}, \quad (20.4)$$

где $\alpha = \mu \sqrt{\psi / (\xi + k_2 - k_1 \mu^2 (s_k/s_1)^2)}$ — коэффициент расхода; $p_1 - p_2$ — разность статических давлений, действующих на поплавки; $l = (L_1 - L_2)/\psi \approx (L_1 - L_2)$; $\psi = (p_{1.0} - p_{2.0})/(p_1 - p_2)$.

Если учесть динамическое давление потока на поплавки, то разность статических давлений

$$p_1 - p_2 = \frac{V \rho_{пг}}{s} - k v_k^n \frac{s_6}{s} - \varphi \rho \frac{v_1^2}{2}. \quad (20.5)$$

Подставив в уравнение (20.4) разность $p_1 - p_2$ из уравнения (20.5), получим

$$Q = \alpha s_k = \sqrt{\frac{2}{\rho} \left(\frac{V \rho_{пг}}{s} - k v_k^n \frac{s_6}{s} - \varphi \rho \frac{v_1^2}{2} - 2gl \right)}. \quad (20.6)$$

Уравнение (20.6) можно представить в виде

$$Q = \alpha_1 s_k \sqrt{\frac{2gV(\rho_{п} - \rho)}{\rho s}}, \quad (20.7)$$

где

$$\alpha_1 = \alpha \sqrt{\frac{g(V\rho_{п} - sl\rho) - ks_6 v_k - \varphi \rho v_1/2}{gV(\rho_{п} - \rho)}}.$$

Так как величины под корнем в уравнении (20.7) практически постоянны, то их можно заменить коэффициентом k . Тогда $Q = \alpha_1 s_k k$. Эта зависимость линейна, поэтому шкала ротаметра равномерная.

Уравнения расхода получены для несжимаемой жидкости, для которой $\rho = \text{const}$. При измерении расхода газа следовало бы в уравнение расхода ввести поправочный коэффициент ϵ . Однако,

если учесть, что в ротаметрах перепады давлений не превышают 0,005 МПа, то можно считать $\varepsilon = 1$.

Коэффициент расхода α_1 для ротаметров зависит от большого числа величин, которые, как правило, не поддаются аналитическому определению, поэтому ротаметры градуируют экспериментально. Для экспериментальной градуировки ротаметров, предназначенных для измерения расхода жидкостей или газов, применяют в качестве градуировочной среды воду или воздух (ГОСТ 13045—81). Экспериментальная градуировка шкалы ротаметра точна лишь в том случае, если при эксплуатации значения всех величин, входящих в уравнение расхода, соответствуют градуировочным условиям. Изменение температуры потока меняет плотность среды и ее вязкость, а следовательно, и коэффициент расхода. В еще большей степени будут изменяться величины, входящие в уравнение расхода, в случае, если ротаметр применяют для измерения расхода среды, отличающейся от градуировочной. В обоих случаях показания прибора необходимо умножать на поправочный коэффициент

$$k = \frac{\alpha_1 \sqrt{(\rho_{II} - \rho) \rho_1}}{\alpha_1' \sqrt{(\rho_{II} - \rho_1) \rho}}, \quad (20.8)$$

где α_1' и ρ_1 — коэффициент расхода и плотность среды, соответствующие градуировочным данным; α_1 и ρ — действительные коэффициент расхода и плотность контролируемой среды.

Однако использовать формулу (20.8) практически невозможно, так как неизвестно значение коэффициента расхода α_1 . Только в случаях, когда вязкость среды очень мала и коэффициент расхода α_1 незначительно меняется с изменением температуры и давления, можно использовать поправочный коэффициент в форме $k = \sqrt{(\rho_{II} - \rho) \rho_1 / ((\rho_{II} - \rho_1) \rho)}$. Для газов, у которых ρ пренебрежимо мало по сравнению с ρ_{II} , эта формула принимает вид $k = \sqrt{\rho_1 / \rho}$.

Ротаметр со стеклянной трубкой (рис. 20.2) состоит из конической трубки 1, закрепленной в двух металлических головках 2 и 3, снабженных сальниками и фланцами для монтажа в вертикальном трубопроводе. Головки соединены несколькими тягами 4, образующими вместе с поперечинами 5 защитную решетку вокруг стеклянной трубки. Внутри трубки 1 свободно перемещается поплавок 6, имеющий форму волчка. В нижней головке имеется седло, на которое опускается поплавок при прекращении потока. Верхняя головка снабжена ограничителем хода поплавка. Седло и ограничитель хода не позволяют поплавку выйти за пределы стеклянной трубки. Шкала 7 прибора вытравлена на поверхности стеклянной трубки; отсчет ведут по верхней горизонтальной плоскости поплавка.

В верхней части поплавка иногда делают косые прорезы (см. рис. 20.1), благодаря чему поплавок вращается вокруг вертикаль-

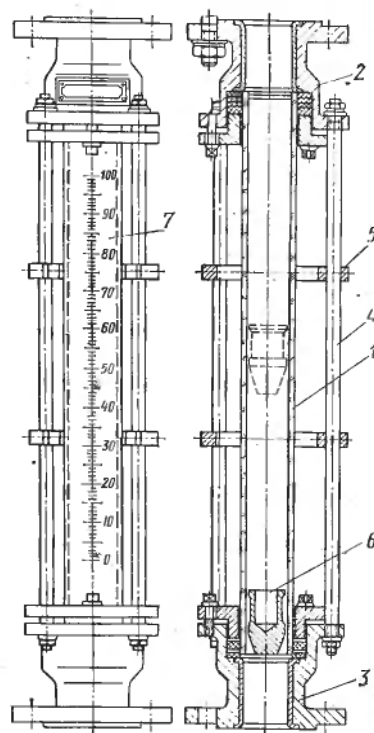


Рис. 20.2. Ротаметр со стеклянной конусной трубкой

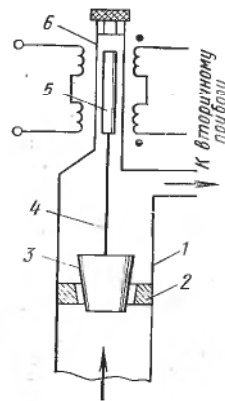


Рис. 20.3. Схема поплавкового расходомера с дифференциально-трансформаторным датчиком

ной оси. При вращении поплавков центрируется внутри трубки, не соприкасаясь со стенками; его чувствительность повышается. По вращению поплавка можно определить состояние прибора (отсутствие трения и засорения).

Ротаметры со стеклянной трубкой изготовляют на давление жидкости или газа не более 0,58 МПа. При более высоких давлениях жидкости или газа, а также для измерения расхода пара применяют ротаметры с металлической конусной трубкой. Показания такого прибора снимают при помощи указателя, соединенного с поплавком стержнем.

Рассмотренные ротаметры имеют недостатки: невозможность регистрации показаний и передачи их на расстояние; недостаточная четкость шкал приборов.

Приборы с металлической трубкой с электрической или пневматической передачей показаний на расстояние не имеют этих недостатков. Измерительное устройство поплавкового расходомера не отличается от описанных измерительных устройств показывающих ротаметров.

На рис. 20.3 приведена принципиальная схема поплавкового расходомера с электрической дифференциально-трансформаторной передачей показаний на расстояние. Измерительная часть

расходомера состоит из цилиндрического металлического корпуса 1 (сталь 12Х18Н9Т) с диафрагмой 2. Внутри диафрагмы перемещается конусный поплавок 3, жестко насаженный на шток 4. На верхнем конце штока укреплен сердечник 5 дифференциально-трансформаторного датчика. Сердечник помещается внутри разделительной трубки 6, снаружи которой находится катушка датчика.

В другой модели расходомера поплавок перемещается внутри конической трубки. Бесшкальные расходомеры работают в комплекте с показывающим или регистрирующим вторичным дифференциально-трансформаторным прибором.

Поплавковые расходомеры рассчитаны на рабочее давление до 6,27 МПа.

Для измерения расхода во взрыво- и пожароопасных условиях применяют расходомеры с пневматической дистанционной передачей (рис. 20.4). Прибор состоит из двух основных частей: собственно поплавкового расходомера и механизма пневматической дистанционной передачи.

Собственно расходомер состоит из конического поплавка 3, диафрагмы 2 и цилиндрической металлической трубки 1 (сталь 12Х18Н9Т); имеются модели расходомеров с поплавком, перемещающимся внутри конусной трубки. На штоке 4 закреплены два цилиндрических постоянных магнита 5, обращенные один к другому одноименными полюсами. Магниты перемещаются вместе с поплавком внутри трубки 6, выполненной из немагнитного материала. Снаружи трубку 6 охватывает вилка, составленная из двух плоских магнитов 7, укрепленных на рычаге 8.

Перемещение поплавка с помощью магнитной муфты, образованной внутренними 5 и наружными 7 магнитами, передается

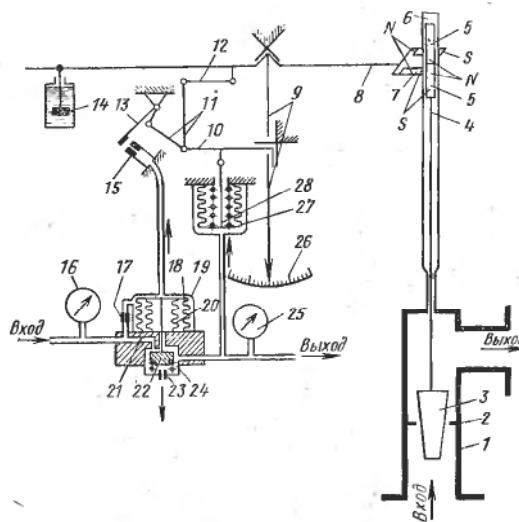


Рис. 20.4. Схема поплавкового расходомера с пневматической дистанционной передачей:

- 1 — металлическая трубка;
- 2 — диафрагма; 3 — поплавок;
- 4, 28 — штоки;
- 5, 7 — магниты; 6 — трубка из немагнитного материала;
- 8, 10 — рычаги;
- 9 — стрелка; 11 — угловой рычаг;
- 12 — тяга; 13, 22 — заслонки; 14 — демпфер;
- 15 — сопло; 16, 25 — манометры;
- 17 — дроссель постоянного сечения; 18, 20, 27 — сильфоны;
- 19 — кожух; 21 и 23 — входное и выходное сопло;
- 24 — камера; 26 — шкала

через рычаг 8 стрелке 9, показывающей величину расхода на шкале 26. Следовательно, поплавковый расходомер без пневматического преобразователя представляет собой показывающий прибор со шкальным отсчетным устройством, предназначенный для местного измерения.

Механизм пневматической дистанционной передачи состоит из пневмообразователя, работающего по схеме компенсации перемещений, и вторичного усилительного пневмореле (см. рис. 10.4).

Серийные модели поплавковых расходомеров рассчитаны на рабочее давление до 6,27 МПа. Основная допустимая погрешность комплекта (датчика и вторичного прибора) 2,5—3 % от верхнего предела измерения.

Глава 21

РАСХОДОМЕРЫ ПЕРЕМЕННОГО УРОВНЯ

Расходомеры переменного уровня основаны на зависимости уровня от расхода жидкости, поступающей в сосуд. В химической промышленности эти приборы применяют для измерения расхода особенно химически активных жидкостей, а также пульсирующих потоков и жидкостей, смешанных с газом. Обычно расход жидкости измеряется расходомерами переменного уровня при атмосферном давлении, что в значительной степени ограничивает их применение.

Расходомер переменного уровня включает в себя приемную емкость (сосуд) с отверстием истечения той или иной формы и измеритель уровня жидкости. В качестве измерителей уровня можно применять любые стандартные приборы. Приемными емкостями служат цилиндрические или прямоугольные сосуды с круглым (диафрагма) или щелевым отверстием истечения. Диафрагма может быть расположена как в дне сосуда, так и в боковой стенке, причем уровень жидкости в сосуде должен быть выше отверстия истечения. Щелевые отверстия располагают только в боковой стенке приемного сосуда; в этом случае уровень жидкости в сосуде должен быть не выше верхнего края щелевого отверстия.

Расходомеры с круглым отверстием истечения. Расходомер переменного уровня (рис. 21.1) с нормальной диафрагмой, установленной в дне цилиндрического сосуда, состоит из цилиндрического сосуда 4 с подводным жидкостью патрубком 2. Внутри сосуда установлены сетчатые перегородки 3, которые выполняют роль фильтра, предотвращающего засорение диафрагмы, а также успокоителя потока жидкости. В дне сосуда 4 установлена нормальная диафрагма 5, через которую жидкость может свободно вытекать в отводящий трубопровод. По уровню жидкости в сосуде 1 определяют уровень жидкости в сосуде (можно применять и дру-

гие уровнемерные устройства). Заменяв диафрагму, можно менять пределы измерения (в широком диапазоне).

При свободном истечении расход ($\text{м}^3/\text{с}$) определяют по ранее выведенному уравнению (18.3) для сужающего устройства в трубопроводе

$$Q = \alpha s_0 \sqrt{\frac{2}{\rho} (p_1 - p_2)}.$$

В данном случае разность давлений (в Па) $p_1 - p_2 = H\rho g$, следовательно, уравнение расхода примет вид

$$Q = \alpha s_0 \sqrt{2gH} = 4,43\alpha s_0 \sqrt{H}, \quad (21.1)$$

где Q — в $\text{м}^3/\text{с}$; α — коэффициент расхода диафрагмы; s_0 — площадь сечения отверстия диафрагмы, м^2 ; H — высота столба жидкости над отверстием диафрагмы, м.

Из уравнения (21.1) следует, что объемный расход жидкости определяется высотой уровня жидкости H , а изменение плотности жидкости не влияет на показания прибора.

Расходомеры переменного уровня применяют для измерения небольших расходов. При больших расходах слишком увеличивается высота приемных емкостей (сосудов), которая обычно не должна превышать 1000—1500 мм, и уменьшается скорость истечения.

Диаметр отверстия истечения у расходомеров переменного уровня обычно небольшой, поэтому притупление входной кромки диафрагмы существенно искажает результаты.

Если диафрагму устанавливают в боковой стенке сосуда, то в формулу (21.1) следует подставлять высоту уровня H , считая от центра отверстия диафрагмы.

Расходомеры со щелевым отверстием истечения. В сосуде со щелевым отверстием истечения расход определяется высотой уровня жидкости над нижней кромкой отверстия.

Расходомер (рис. 21.2) представляет собой прямоугольный корпус 2 с двумя штуцерами: боковым — для ввода измеряемой жидкости и нижним — для слива жидкости в открытый приемник. Внутри корпус разделен глухой перегородкой, к которой герметично прикреплен щит с профилированной щелью. В зависимости от характера контролируемой жидкости корпус изготавливают из различных материалов: стали 12Х18Н9Т, стали, футерованной свинцом, фаяолита и т. д. В данном случае уровень жидкости измеряют пьезометрическим методом. В сосуд перед сливной щелью

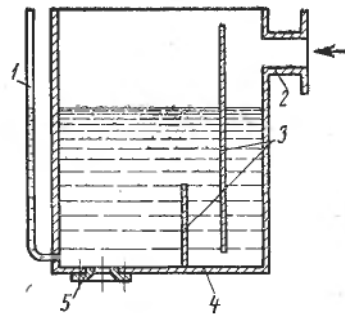


Рис. 21.1. Расходомер переменного уровня с нормальной диафрагмой

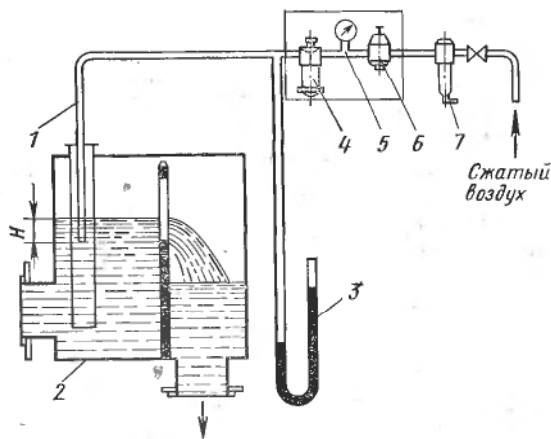


Рис. 21.2. Схема расходомера со щелевым отверстием истечения

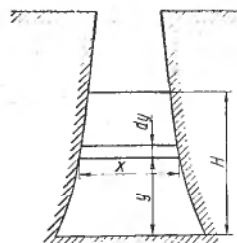


Рис. 21.3. Отверстие истечения типа водослива

в защитном чехле погружена пьезометрическая трубка 1; через которую непрерывно продувается воздух. Количество продуваемого воздуха контролируют с помощью контрольного стаканчика 4, а давление воздуха поддерживают постоянным с помощью редуктора 6, контролируя манометром 5. Для очистки воздуха служит фильтр 7. Аппаратура регулирования и дозирования сжатого воздуха смонтирована на специальной панели, называемой блоком питания воздуха.

Давление в пьезометрической трубке однозначно связано с плотностью и высотой столба жидкости перед щелью, а следовательно, и с массовым расходом жидкости. Для измерения гидростатического напора в пьезометрической трубке предназначен вторичный прибор — дифманометр 3.

Характерной особенностью расходомера, показанного на рис. 21.2, является равномерная шкала вторичного прибора.

Выведем зависимость между Q и H для отверстия произвольной формы (рис. 21.3). Для элементарной площадки ds шириной x и высотой dy можно применять основное уравнение расхода (21.1) в дифференциальной форме:

$$dQ = \alpha ds \sqrt{2g(H-y)} = \alpha x \sqrt{2g(H-y)} dy. \quad (21.2)$$

Проинтегрировав уравнение (21.2) в пределах от 0 до H , получим полный расход

$$Q = \sqrt{2g} \int_0^H \alpha x \sqrt{H-y} dy. \quad (21.3)$$

Для решения уравнения (21.3) необходимо знать зависимость между x и y .

Для получения равномерной шкалы прибора между Q и H должна быть линейная зависимость, т. е.

$$Q = kH, \quad (21.4)$$

где k — коэффициент пропорциональности, определяемый из условия $k = Q_{\max}/H_{\max}$.

Подставив значение Q из уравнения (21.4) в уравнение (21.3), получим

$$\int_0^H \alpha x \sqrt{H-y} dy = \frac{k}{\sqrt{2g}} H. \quad (21.5)$$

Это уравнение и определяет искомую зависимость профиля отверстия $x = f(y)$. Величина x должна убывать с ростом y , поэтому уравнение (21.5) удовлетворяется гиперболической зависимостью между x и y вида

$$x = C/\sqrt{y}, \quad (21.6)$$

где C — некоторая постоянная величина.

Если коэффициент расхода α постоянный, то уравнение (21.5) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \frac{k}{\alpha C \sqrt{2g}} H &= \int_0^H \sqrt{\frac{H-y}{y}} dy = \left| \sqrt{y(H-y)} + \right. \\ &+ H \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{H}{H-y}} \Big|_0^H = \frac{\pi}{2} H. \end{aligned}$$

Таким образом, гиперболическая зависимость вида (21.6) действительно удовлетворяет уравнению (21.5) и обеспечивает равномерную шкалу. Значение постоянной определяется выражением

$$C = 2k/(\alpha \pi \sqrt{2g}) = \sqrt{2} Q_{\max}/(\alpha \pi \sqrt{g} H_{\max}).$$

Форма отверстия истечения, соответствующая зависимости (21.6), показана на рис. 21.4. Как следует из уравнения (21.6), при $y \rightarrow 0$ ширина отверстия $x \rightarrow \infty$. Следовательно, нельзя получить равномерную шкалу на всем диапазоне высоты от 0 до H_{\max} ; поэтому практически начальную часть отверстия истечения выполняют прямоугольной формы с шириной x_1 . Этот начальный участок с неравно-

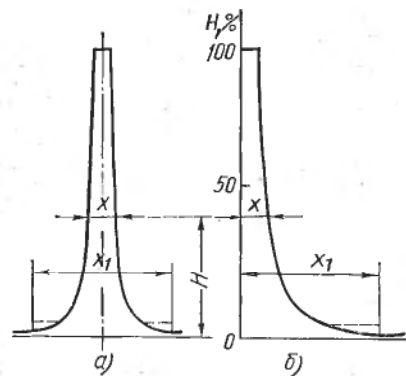


Рис. 21.4. Форма отверстия истечения симметричного (а) и несимметричного (б), обеспечивающая пропорциональность между расходом и² высотой уровня жидкости в приемном сосуде

мерной шкалой составляет небольшую величину порядка (5—10 %) Q_{\max} .

Коэффициент расхода щелевого расходомера зависит от геометрической формы щели и особенно от остроты входной кромки щелевого отверстия. При ориентировочных расчетах коэффициент расхода α принимают равным 0,6. Точное значение коэффициента расхода определяют индивидуальной градуировкой прибора.

В щелевых расходомерах измерителями давления обычно служат дифманометры с вялой мембраной и соответствующими вторичными приборами. Длина пневматических линий до дифманометра не должна превышать 35 м; длина соединительных проводов между дифманометром и вторичным прибором не должна превышать 500 м.

Глава 22

• БЕСКОНТАКТНЫЕ РАСХОДОМЕРЫ

Рассмотренные методы и приборы для измерения расхода жидкостей, паров и газов обладают рядом существенных недостатков, из которых основным является наличие контакта чувствительного элемента с контролируемой средой и обусловленная этим потеря давления потока измеряемой среды. Существующие приборы для измерения расхода часто также недостаточно точны, не удовлетворяют повышающимся требованиям к стабильности показаний, надежности в работе и простоте обслуживания.

Специфические особенности процессов химической технологии определяют необходимость применения вспомогательной аппаратуры для защиты приборов от коррозии, отделения их от взрывоопасных и токсичных сред. Применение разделительных сосудов, продувка нейтральным газом, изготовление сужающих устройств из специальных материалов и применение других специальных защитных устройств — все это в значительной степени снижает точность и надежность работы приборов.

В последнее время создан ряд бесконтактных методов и приборов для измерения расхода.

§ 22.1. ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ РАСХОДОМЕРЫ

Принцип действия электромагнитных расходомеров (ЭМР) основан на измерении ЭДС, индуктируемой в потоке электропроводной жидкости (кислоты, щелочи, соли) под действием внешнего магнитного поля.

Принципиальная схема электромагнитного расходомера приведена на рис. 22.1. Трубопровод 1 из немагнитного материала

(фторопласта, эбонита и др.) с перемещающейся в нем жидкостью расположен между полюсами 2 и 3 магнита перпендикулярно направлению силовых линий магнитного поля. В стенки трубопровода диаметрально противоположно (заподлицо с внутренней поверхностью трубы) заделаны измерительные электроды. Под действием магнитного поля ионы, находящиеся в жидкости, перемещаются и отдают свои заряды измерительным электродам, создавая в них ЭДС E , пропорциональную скорости течения жидкости. К электродам подключен измерительный прибор 4, шкала которого отградуирована в единицах расхода.

Величина ЭДС в случае постоянного магнитного поля определяется основным уравнением электромагнитной индукции

$$E = Bdv_{ср},$$

где B — магнитная индукция в зазоре между полюсами магнита; d — внутренний диаметр трубопровода (длина проводника); $v_{ср}$ — средняя скорость потока жидкости.

Выразив скорость через объемный расход Q , получим (для трубопровода круглого сечения) $E = 4BQ/(\pi d)$. Из этой формулы следует, что при однородном магнитном поле ЭДС прямо пропорциональна объемному расходу.

В настоящее время электромагнитные расходомеры применяют лишь для жидкостей с электрической проводимостью не ниже 10^{-3} — 10^{-5} См/м.

Существенные и основные недостатки электромагнитных расходомеров с постоянным магнитным полем: возникновение на электродах гальванической ЭДС и ЭДС поляризации (см. с. 215) затрудняют или делают невозможным правильное измерение ЭДС, индуктируемой магнитным полем в движущейся жидкости. Другим недостатком расходомеров с постоянным магнитным полем является трудность усиления напряжения постоянного тока. В связи с этим расходомеры с постоянным магнитным полем применяют лишь при измерении расхода жидких металлов, пульсирующих потоков жидкости и при кратковременных измерениях, когда поляризация не успевает оказать заметного влияния.

В настоящее время в подавляющем большинстве электро-

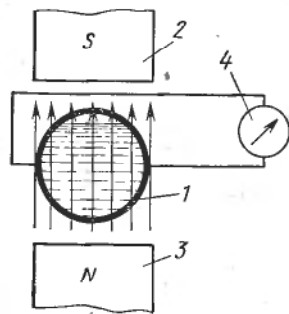


Рис. 22.1. Схема электромагнитного расходомера

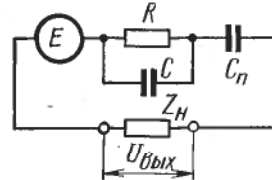


Рис. 22.2. Эквивалентная схема преобразователя электромагнитного расходомера

магнитных расходомеров применяют переменное магнитное поле. Если магнитное поле изменяется во времени t с частотой f , то для трубопроводов круглого сечения ЭДС $E = B_{\max} dv_{\text{ср}} \sin \omega t$ или $E = \frac{4Q}{\pi d} B_{\max} \sin \omega t$,

где $B_{\max} = B/(\sin \omega t)$ — амплитудное значение магнитной индукции; $\omega = 2\pi f$ — круговая частота.

При переменном магнитном поле электрохимические процессы оказывают меньшее влияние, чем при постоянном.

На рис. 22.2 приведена эквивалентная схема преобразователя расходомера с переменным магнитным полем. Преобразователь расхода в этой схеме заменен эквивалентным генератором — E ; R ; $C_{\text{п}}$; C . Емкость $C_{\text{п}}$ учитывает процесс поляризации электродов, который все же проявляется на промышленной частоте, используемой в расходомерах.

Зависимость между напряжением U , измеряемым прибором и ЭДС, развиваемой преобразователем, имеет вид $U = E/(1 + \frac{Z}{Z_{\text{н}}})$, где Z — внутреннее сопротивление преобразователя; $Z_{\text{н}}$ — сопротивление нагрузки (измерительного прибора и соединительных проводов). Для уменьшения влияния эффекта поляризации необходимо, чтобы $Z_{\text{н}} \gg Z$. В электромагнитных расходомерах обычно $Z_{\text{н}} > (100...150) Z$. Уменьшения Z достигают увеличением частоты переменного магнитного поля и увеличением емкости $C_{\text{п}}$.

В современных электромагнитных расходомерах для усиления сигнала, снимаемого с преобразователя, используют электронный усилитель с большим входным сопротивлением. При этом условии в большинстве случаев изменение сопротивления преобразователя при изменении параметров контролируемой среды не сказывается на показаниях. Это важное преимущество электромагнитных расходомеров.

В расходомерах с переменным магнитным полем возникают помехи как в преобразователе, так и вне его. В основном на погрешность измерения влияют помехи: паразитные от внешних цепей; емкостные от переменного тока, питающего электромагнит; индукционные («трансформаторные») от магнитного поля преобразователя. Первые две помехи удается устранить экранированием прибора.

В преобразователе ЭМР столб жидкости между электродами и выводы электродов, замкнутые через измерительный прибор, образуют контур, в котором, как в обмотке трансформатора, переменное магнитное поле наводит трансформаторную ЭДС, не зависящую от скорости движения жидкости (расхода). Эта ЭДС $E_{\text{т}} = S2\pi f B_{\max} \cos(2\pi f t)$, где S — площадь контура, перпендикулярного магнитному полю. Из последнего выражения видно, что трансформаторная ЭДС пропорциональна частоте тока и сдвинута по фазе относительно полезного сигнала на угол 90° . При снижении частоты до 10 Гц трансформаторную ЭДС удается

свести к минимуму. Однако снижение частоты значительно усложняет прибор. Получили распространение ЭМР, работающие на промышленной частоте (50 Гц).

Для исключения трансформаторной ЭДС используют различные способы.

Один из способов (рис. 22.3, а) заключается в применении двух индукционных преобразователей (с самостоятельными магнитами), включенных таким образом, что магнитные поля в них направлены в противоположные стороны. Дополнительные ЭДС взаимной индукции при этом (как равные по величине и по фазе, но противоположные по направлению) взаимно уничтожаются в первичной обмотке выходного трансформатора.

На рис. 22.3, б показан способ компенсации трансформаторной ЭДС с использованием фазовращателя и делителя напряжения. Изменяя сопротивление резистора R_p , включенного в одно из плеч фазовращателя, добиваются совпадения фаз трансформаторной ЭДС и напряжения, подаваемого на делитель R_d . С делителя снимается напряжение, равное по величине и фазе, на противоположное по направлению трансформаторной ЭДС.

Комплект общепромышленного ЭМР состоит из преобразователя расхода и измерительного блока. Конструктивно преобразователь включает два узла — трубу и электромагнит. Преобразователь содержит также контур для уменьшения трансформаторной ЭДС.

Усиление и унифицирование электрических сигналов, поступающих с преобразователя расходомера, осуществляется в измерительном блоке. Наличие унифицированного электрического выходного сигнала позволяет применять различные вторичные приборы контроля.

Электромагнитные расходомеры имеют ряд преимуществ. Прежде всего они практически безынерционны, что очень важно при измерении быстро меняющихся расходов и при использовании в системах автоматического регулирования. На результат изме-

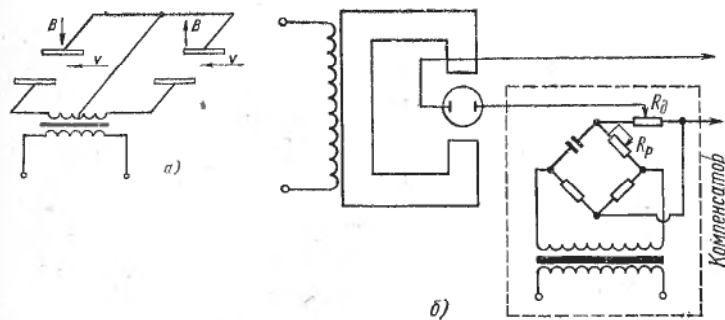


Рис. 22.3. Схемы компенсации трансформаторной ЭДС:
а — с двумя индукционными преобразователями; б — с фазовращателем и делителем напряжения

рения не влияет наличие взвешенных частиц в жидкости и пузырьков газа. Показания расходомера не зависят от свойств контролируемой жидкости (вязкость, плотность) и характера потока (ламинарный, турбулентный).

При соответствующем подборе материала при применении антикоррозионных и других покрытий электромагнитные расходомеры можно применять для измерения расхода агрессивных жидкостей, а также жидкостей и паст с абразивными свойствами. Вследствие линейной зависимости возникающей ЭДС от расхода шкала вторичного прибора линейная.

Электромагнитные расходомеры обеспечивают измерение расхода в диапазоне 1—2500 м³/ч при трубопроводах с внутренним диаметром от 3 мм до 1 м и более, линейной скорости движения $v_{ср}$ от 0,6 до 10 м/с. Погрешность электромагнитных расходомеров $\pm 1,0$ —1,5 %.

§ 22.2. УЛЬТРАЗВУКОВЫЕ РАСХОДОМЕРЫ

Ультразвуковой (частота более 20 кГц) метод измерения расхода основан на явлении смещения звукового колебания движущейся жидкой средой.

Для измерения расхода в основном используют два метода. Один метод основан на измерении разности фазовых сдвигов двух ультразвуковых колебаний, направленных по потоку и против него. Приборы измерения этим методом называются фазовыми расходомерами.

Другой метод основан на измерении разности частот повторения коротких импульсов или пакетов ультразвуковых колебаний, направленных одновременно по потоку и против него. Эти приборы называются частотными расходомерами.

Фазовые расходомеры. Если колебания распространяются в направлении скорости потока, то они проходят расстояние L (рис. 22.4) за время

$$\tau_1 = \frac{L}{a+v} = \frac{L}{a} \frac{1}{1+v/a}, \quad (22.1)$$

где a — скорость звука в данной среде; v — скорость потока.

При распространении колебаний против скорости потока время

$$\tau_2 = \frac{L}{a-v} = \frac{L}{a} \frac{1}{1-v/a}. \quad (22.2)$$

Отношение v/a весьма мало по сравнению с единицей (для жидкостей $a \approx 1000 \dots 1500$ м/с; $v \approx 3 \dots 4$ м/с), поэтому с большой степенью точности можно принять

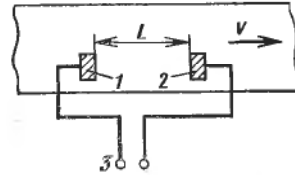
$$\tau_1 = \frac{L}{a} \left(1 - \frac{v}{a}\right) = \frac{L}{a} - \frac{Lv}{a^2}; \quad (22.3)$$

$$\tau_2 = \frac{L}{a} \left(1 + \frac{v}{a}\right) = \frac{L}{a} + \frac{Lv}{a^2}. \quad (22.4)$$

Рис. 22.4. Схема фазового расходомера

В фазовых расходомерах фиксируется разность времени $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$. Из уравнений (22.3) и (22.4)

$$\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1 = 2Lv/a^2.$$

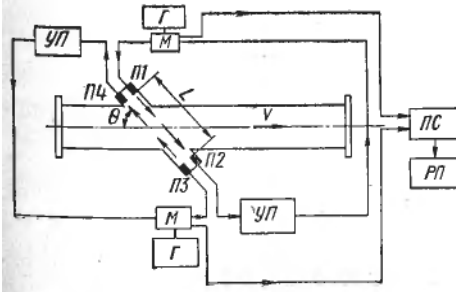


На поверхности трубопровода (см. рис. 22.4) расположены два пьезоэлектрических элемента 1 и 2. В качестве пьезоэлектрических элементов используют пластины титаната бария, обладающие наиболее высоким пьезомодулем по сравнению с другими пьезоэлектриками. Пьезоэлемент 1 механическим переключателем 3 подключен к генератору высокочастотных синусоидальных электрических колебаний. Пьезоэлемент преобразует электрические колебания в ультразвуковые, которые направляются в контролируемую среду через стенки трубопровода. Пьезоэлемент 2 воспринимает ультразвуковые колебания, прошедшие в жидкости расстояние L , и преобразует их в выходные электрические колебания.

Наличие в схеме механического переключателя ограничивает возможность измерения быстро меняющихся расходов вследствие небольшой частоты переключений (порядка 10 Гц). Это можно исключить, если в трубопроводе установить две пары пьезоэлементов так, чтобы в одной паре излучатель непрерывно создавал колебания, направленные по потоку, а в другой — против потока. В таком расходомере на фазометр будут непрерывно поступать два синусоидальных колебания, фазовый сдвиг между которыми пропорционален скорости потока.

Частотно-пакетные расходомеры. Принцип действия этих расходомеров основан на измерении частот импульсно-модулированных ультразвуковых колебаний, направляемых одновременно по потоку жидкости и против него.

Структурная схема частотно-пакетного расходомера приведена на рис. 22.5. Генераторы Γ создают синусоидальные колебания высокой частоты (10 МГц) и подают их через модуляторы M на излучающие пьезоэлементы $\Pi 1$ и $\Pi 3$. Пьезоэлемент $\Pi 1$ создает



направленные ультразвуковые излучения (с частотой 10 МГц), которые воспринимаются пьезоэлементом $\Pi 2$. При неподвижной жидкости время распространения излучений при расстоянии L

Рис. 22.5. Структурная схема частотно-пакетного расходомера

между пьезоэлементами $\tau_1 = L/a$. Если жидкость перемещается по трубе со скоростью v , то составляющая скорости в направлении движения ультразвуковых колебаний равна $v \cos \theta$, следовательно, время перемещения колебаний между пьезоэлементами $П1$ и $П2$ по потоку жидкости $\tau_1 = L/(a + v \cos \theta)$. Соответственно время перемещения колебаний между пьезоэлементами $П3$ и $П4$ против направления потока $\tau_2 = L/(a - v \cos \theta)$.

Модулятор совместно с двумя пьезоэлементами и усилителем-преобразователем $УП$ включены в схему периодического модулирования. Как только первые колебания, поступающие на приемные пьезоэлементы $П2$ и $П4$, достигнут модуляторов, работающих в триггерном режиме, произойдет отключение генераторов от пьезоэлементов $П1$ и $П3$, и излучение ультразвуковых колебаний прекращается. Оно возобновляется в те моменты, когда последние ультразвуковые колебания первых пакетов достигнут приемных пьезопреобразователей и генерация последними электрических колебаний прекратится. В эти моменты модуляторы вновь пропускают электрические колебания от генератора к приемным пьезоэлементам и процесс повторяется. Частота модулирования сигналов зависит от скорости потока и направления ультразвуковых колебаний (по потоку или против него).

Разность частот, определяемая пересчетной схемой $ПС$, пропорциональна скорости движения жидкости:

$$f_1 - f_2 = \frac{a + v \cos \theta}{2L} - \frac{a - v \cos \theta}{2L} = \frac{v \cos \theta}{L}.$$

Для конкретной конструкции прибора $\cos \theta$ и L постоянны, поэтому $\Delta f = f_1 - f_2 = kv$. Разность Δf регистрируется прибором $РП$.

Разность частот прямо пропорциональна скорости v и не зависит от скорости распространения звука в среде. Это является преимуществом частотного метода, так как исключается воздействие физических параметров среды (плотность, температура) на показания прибора. Диапазон измерения расхода приборами данного типа теоретически неограничен. Погрешность ультразвуковых расходомеров примерно $\pm 2\%$.

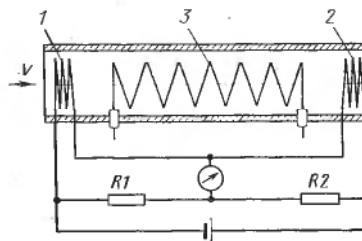
§ 22.3. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ РАСХОДОМЕРЫ

Принцип действия калориметрических расходомеров основан на нагреве потока жидкости или газа посторонним источником энергии, создающим в потоке разность температур, зависящую от скорости потока и расхода теплоты в нагревателе.

Если пренебречь теплотой, отдаваемой потоком в окружающую среду, то уравнение теплового баланса имеет вид

$$q_t = kQ_m c_p \Delta t, \quad (22.5)$$

Рис. 22.6. Калориметрический расходомер:
1 и 2 — термометры сопротивления; 3 — электрический нагреватель



где q_t — количество теплоты, отдаваемой нагревателем жидкости или газу; k — поправочный коэффициент на неравномерность распределения температур по сечению трубы; Q_m — массовый расход жидкости или газа; c_p — удельная массовая теплоемкость (для газа при постоянном давлении) при температуре $t = (t_1 + t_2)/2$; Δt — разность температур нагреваемой среды до и после нагревателя.

В калориметрических расходомерах теплота к потоку подводится обычно электронагревателем. В этом случае

$$q_t = 0,24 I^2 R. \quad (22.6)$$

На основании выражений (22.5) и (22.6) можно определить массовый расход

$$Q_m = 0,24 I^2 R / (k c_p \Delta t).$$

Калориметрические расходомеры разделяются на две группы. В одной из них расход определяют по мощности, потребляемой нагревателем и обеспечивающей постоянную разность температур Δt . В приборах другой группы расход определяют по разности температур Δt при постоянной мощности, подводимой к нагревателю. Разность температур Δt обычно измеряют с помощью термоэлектрических термометров или термометров сопротивления. Последние обладают тем преимуществом, что их можно выполнить в виде равномерной сетки, перекрывающей все сечение потока, и, таким образом, измерять среднюю по сечению температуру. Контролируемая среда обычно нагревается на 1—3 °С, поэтому даже при измерении значительных расходов потребляемая прибором мощность невелика.

Преимущественно применяют расходомеры второй группы. В корпус расходомера (рис. 22.6) вмонтированы два термометра сопротивления 1 и 2, включенных последовательно. Такая схема включения обеспечивает равенство сил тока в термометрах, что позволяет градуировать их непосредственно по разности температур до и после нагревателя 3. Термометры сопротивления включают в плечи моста, два плеча которого составляют резисторы постоянного сопротивления $R1$ и $R2$.

В последнее время разработаны калориметрические расходомеры, предназначенные для измерения малых расходов газов в трубках диаметром 2—3 мм. Газ движется внутри трубки. Отличительной особенностью таких расходомеров является то, что снаружи на трубку навит электронагреватель и с обеих сторон от

нагревателя на трубку навиты платиновые термометры сопротивления. Термометры сопротивления также включены в плечи мостовой схемы.

К преимуществам калориметрических расходомеров следует отнести высокую точность (погрешность $\pm 0,5—1\%$), большой диапазон измерения (10 : 1), возможность измерения пульсирующих и малых расходов. Их недостатки — некоторая сложность устройств для автоматического поддержания заданной разности температур и постоянного расхода электроэнергии на нагрев потока.

Калориметрические расходомеры применяют преимущественно для измерения расхода газа.

Раздел шестой

ИЗМЕРЕНИЕ УРОВНЯ ЖИДКОСТЕЙ И СЫПУЧИХ ТЕЛ

Измерение уровня жидкостей и сыпучих тел состоит в определении по уровню количества вещества в емкости и контроле положения уровня в производственном аппарате при осуществлении технологического процесса.

Технические средства, применяемые для измерения уровня, называются уровнемерами. Приборы, предназначенные для сигнализации предельного уровня, называются сигнализаторами уровня.

В ряде химических производств аппаратура работает в условиях высоких температур и давлений, а контролируемые среды обладают коррозионной активностью, токсичностью, большой вязкостью, что усложняет измерение уровня.

Глава 23

УРОВНЕМЕРЫ ДЛЯ ЖИДКОСТЕЙ И СЫПУЧИХ ТЕЛ

Для измерения уровня жидкости наиболее распространены указательные стекла, поплавковые, гидростатические, электрические, ультразвуковые и акустические уровнемеры.

§ 23.1. УКАЗАТЕЛЬНЫЕ СТЕКЛА

Работа указательных стекол для жидкостей основана на принципе сообщающихся сосудов. Указательное стекло соединяют с сосудом нижним концом (для открытых сосудов) или обоими концами (для сосудов с избыточным давлением или разрежением). Наблюдая за положением уровня жидкости в стеклянной трубке, можно судить об изменении уровня в сосуде.

Указательные стекла снабжают вентилями или кранами для отключения их от сосуда и для продувки системы. В арматуру указательных стекол сосудов, работающих под давлением, обычно вводят предохранительные устройства, автоматически закрывающие каналы в головках при случайной поломке стекла.

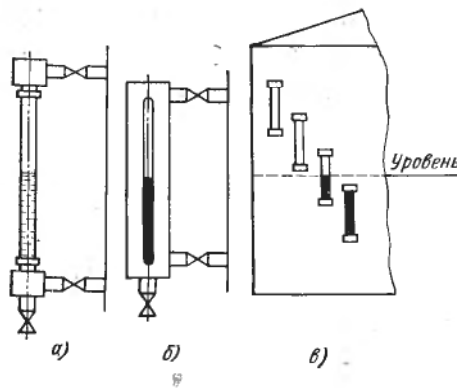


Рис. 23.1. Указательные стекла:
 а — проходящего света; б — отраженного света; в — схема установки нескольких указательных стекол на высоких резервуарах

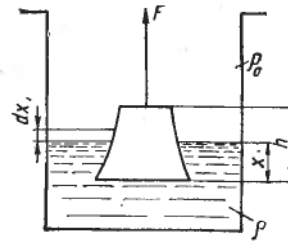


Рис. 23.2. Схема перемещения поплавка

Существуют указательные стекла проходящего (рис. 23.1, а) и отраженного (рис. 23, б) света. Указательное стекло отраженного света представляет собой толстую стеклянную пластину, на поверхности которой, обращенной к жидкости, нанесены параллельные канавки. Лучи света, попадая на стекло, отражаются от наклонных граней канавок в газовой области и проходят внутрь, в область заполнения жидкостью. При этом часть стекла, соприкасающегося с жидкостью, кажется темной, а часть стекла, соприкасающегося с парами или газом, — серебристо-белой. Плоские указательные стекла рассчитаны на давление до 2,94 МПа и температуру до 300 °С.

Указательные стекла не рекомендуется выполнять длиной более 0,5 м, поэтому при контроле уровня, изменяющегося больше чем на 0,5 м, устанавливают несколько стекол (рис. 23.1, в) так, чтобы они перекрывали одно другое.

§ 23.2. ПОПЛАВКОВЫЕ УРОВНЕМЕРЫ

В поплавковом уровнемере перемещение поплавка на поверхности жидкости передается на показывающее устройство или преобразователь для преобразования перемещения или силы в выходной сигнал.

Подъемная (выталкивающая) сила, действующая на поплавок произвольной формы, по закону Архимеда (рис. 23.2)

$$F(x) = \rho_0 g \int_{h-x}^h S(x) dx + \rho g \int_0^x S(x) dx,$$

где ρ_0 — плотность среды над жидкостью; g — ускорение свободного падения; ρ — плотность жидкости, в которую погружена нижняя часть поплавка; S — площадь сечения поплавка.

Объем поплавка $V = \int_0^h S(x) dx$, где h — высота поплавка.

Тогда $F(x) = \rho_0 g V + (\rho - \rho_0) g \int_0^x S(x) dx$. Для поплавка постоянного сечения $F = Sh\rho_0 g + (\rho - \rho_0) g Sx$.

Если над жидкостью находится газ (воздух), то $\rho_0 = 0$. Тогда в общем случае $F = \rho g \int_0^x S(x) dx$. Для поплавка постоянного сечения $F = \rho g Sx$.

Возможны два принципа построения поплавковых уровнемеров.

В первом случае противодействующая сила создается силой тяжести поплавка G , т. е. $F = G = \text{const}$. Соответственно уровень погружения поплавка $x = G/(S\rho g) = \text{const}$, и поплавок повторяет изменение уровня жидкости, т. е. $x = f(H)$, где H — уровень жидкости.

Во втором случае противодействующая сила создается пружиной и изменяется при перемещении поплавка. При этом поплавок имеет форму длинного цилиндра (буйка) переменного погружения.

На рис. 23.3 показано простейшее устройство с поплавком постоянного погружения. Поплавок 1 подвешен на гибком тросе, перекинутом через ролики 2. На другом конце троса укреплен груз 3 для поддержания постоянного натяжения троса. На тросе закреплена стрелка, показывающая на шкале 4 уровень жидкости. Таким простым устройством можно измерять уровень с достаточной для большинства случаев точностью.

Недостатки простого поплавкового уровнемера — перевернутая шкала (с нулем у верхнего края бака), погрешность из-за изменения силы, натягивающей трос (при подъеме уровня к силе тяжести противовеса добавляется сила тяжести троса).

Недостатки простого поплавкового уровнемера устранены в поплавковом уровнемере, схема которого показана на рис. 23.4.

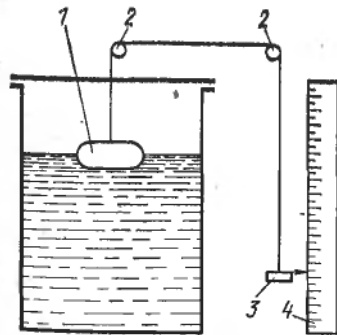


Рис. 23.3. Схема простейшего поплавкового измерителя уровня

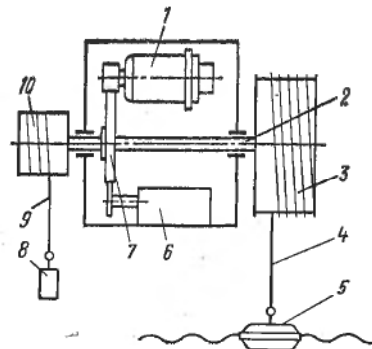


Рис. 23.4. Поплавковый уровнемер с сельсинным преобразователем

Поплавок 5 подвешен на тросе 4, навитом на барабан 3, один оборот которого соответствует перемещению поплавка на 0,5 м. На ось 2 барабана 3 насажено зубчатое колесо 7, соединяющееся с колесами сельсина 1 и счетчика 6. Натяжение троса обеспечивается противовесом 8, подвешенным на тросе 9 к барабану 10; последний установлен на общей оси с барабаном 3.

Вторичный прибор состоит из сельсина, кинематически связанного со счетным механизмом. При вращении ротора сельсина поворачиваются барабаны счетного механизма и в окошечках счетчика появляются цифры, соответствующие положению уровня. Во вторичном приборе имеются два контакта для сигнализации предельных положений уровня. Контакты могут быть настроены на любые точки в пределах шкалы прибора. Диапазон измерения уровня до 10 м.

На рис. 23.5 приведена схема перемещения цилиндрического поплавка переменного погружения.

Для положения, показанного на рис. 23.5, а, условие равновесия поплавка (буйка) имеет вид

$$Sl\rho_{\text{п}}g = LZ, \quad (23.1)$$

где S — площадь поперечного сечения поплавка; $\rho_{\text{п}}$ — плотность материала поплавка; g — ускорение свободного падения; Z — жесткость пружины.

Для положения, показанного на рис. 23.5, б, условие равновесия имеет вид

$$Sl\rho g - (H - x) S\rho g = (L - x) Z, \quad (23.2)$$

где ρ — плотность жидкости.

После вычитания из уравнения (23.1) уравнения (23.2) получим

$$(H - x) S\rho g = LZ - (L - x) Z, \quad (23.3)$$

откуда

$$x = H / \left(1 + \frac{Z}{S\rho g} \right).$$

Из выражения (23.3) следует, что перемещение поплавка пропорционально изменению уровня жидкости; коэффициент пропорциональности меньше единицы (равен единице при $Z = 0$) и зависит от жесткости пружины. С увеличением жесткости пружины относительное перемещение поплавка снижается.

Для дистанционного измерения уровня жидкости применяют буйковые уровнемеры с унифицированными выходными сигналами постоянного тока 0—5 и 0—20 мА (типа УБ-Э) или давления воздуха 0,002—0,1 МПа (тип УБ-П). Для преобразования перемещения буйка в унифицированный электрический или пневматический сигналы используют преобразователи, аналогичные показанным на рис. 9.7 и 10.3.

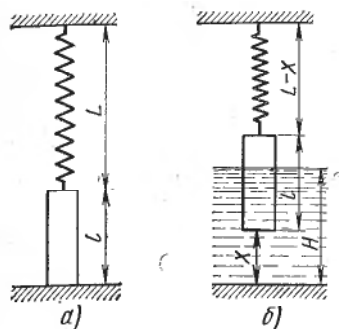


Рис. 23.5. Схема перемещения цилиндрического поплавка переменного погружения

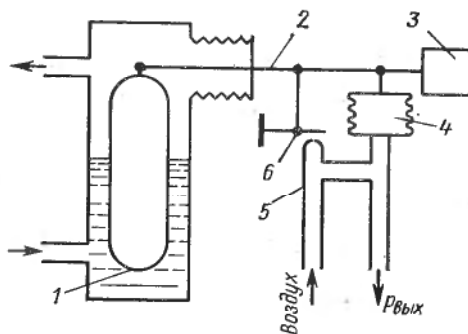


Рис. 23.6. Принципиальная схема поплавкового уровнемера с пневматической передачей показаний на расстояние (УБ-П)

На рис. 23.6 показана схема поплавкового (буйкового) уровнемера с пневматической передачей показаний на расстояние. Уровнемер присоединяют к объекту с помощью фланцев. Поплавок 1 подвешен к рычагу 2, на конце которого находится уравновешивающий груз 3. Этим грузом уравновешивается начальная сила тяжести поплавка, когда жидкости в резервуаре нет ($H = 0$ и $p_{\text{вых}} = 0,1$ МПа). Функции первичного преобразователя выполняют сопло 5 и заслонка 6. Сильфон 4 реализует обратную связь.

Для уровнемеров с пневматическим выходным сигналом применяют любые вторичные приборы, имеющие диапазон измерения $0,02—0,1$ МПа.

Уровнемеры типа УБ-Э могут работать в комплекте с любыми миллиамперметрами. Недостатки поплавковых уровнемеров: большая металлоемкость, недостаточные надежность и точность из-за наличия кинематических узлов.

§ 23.3. ГИДРОСТАТИЧЕСКИЕ УРОВНЕМЕРЫ

В этих приборах измерение уровня жидкости постоянной плотности сводится к измерению давления, создаваемого столбом жидкости, т. е. $p = H\rho g$. Существуют гидростатические уровнемеры с непрерывным продуванием воздуха или газа (пьезометрические уровнемеры) и с непосредственным измерением столба жидкости.

Пьезометрические уровнемеры (рис. 23.7) применяют для измерения уровня самых разнообразных, в том числе агрессивных и вязких жидкостей в открытых резервуарах и в сосудах под давлением. Сжатый воздух или газ, пройдя дроссель 1 и ротаметр 2, попадает в пьезометрическую трубку 3, находящуюся в резервуаре. Давление воздуха (газа), измеряемое манометром 4 любой системы, характеризует положение уровня жидкости в резервуаре. С начала

подачи воздуха давление будет повышаться до тех пор, пока не станет равным давлению столба жидкости высотой H . В момент выравнивания этих давлений из трубки в жидкость начнет выходить воздух, расход которого регулируют так, чтобы он пробулькивал отдельными пузырьками (примерно один пузырек в секунду). Расход воздуха устанавливают регулируемым дросселем 1 и контролируют ротаметром 2.

При измерении уровня жидкостей следует учитывать возможность образования при определенных условиях статического электричества. В связи с этим при контроле легко воспламеняющихся и взрывоопасных жидкостей (сероуглерода, бензола, масел и др.) в качестве сжатого газа применяют двуокись углерода, азот, дымовые газы или устанавливают специальные пьезометрические уровнемеры.

Другим видом гидростатических уровнемеров является дифманометр любой системы, измеряющий давление столба жидкости в сосуде. Дифманометрами можно измерять уровень в открытых и закрытых сосудах, т. е. в сосудах, находящихся под давлением и разрежением. На рис. 23.8, а показана схема при измерении уровня в открытом резервуаре и установке дифманометра ниже дна резервуара.

При использовании дифманометров для измерения уровня обязательно устанавливают уравнительный сосуд, наполненный до определенного уровня жидкостью, находящейся в резервуаре. Назначение уравнительного сосуда — обеспечение постоянного столба жидкости в одном из колен дифманометра. Высота столба жидкости во втором колене дифманометра меняется с изменением уровня в резервуаре. Каждому значению уровня в резервуаре соответствует определенный перепад давлений, что позволяет

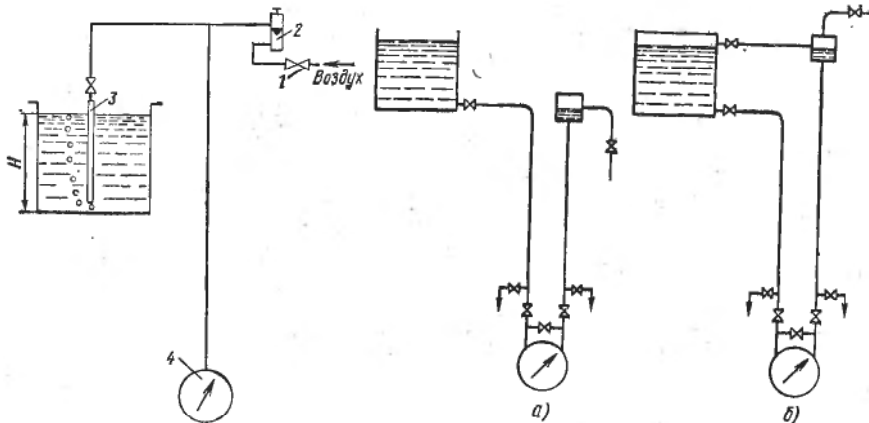


Рис. 23.7. Пьезометрический уровнемер с продуванием воздуха

Рис. 23.8. Гидростатические уровнемеры с непосредственным измерением столба жидкости: а — в открытом резервуаре; б — в резервуаре, находящемся под давлением

по величине перепада, показываемого дифманометром, судить об уровне жидкости в резервуаре.

На рис. 23.8, б показана схема измерения уровня жидкости в резервуаре, находящемся под давлением, при установке дифманометра ниже дна резервуара. В этом случае уравнивательный сосуд устанавливают на высоте максимального уровня и соединяют с контролируемым резервуаром.

При измерении уровня агрессивной жидкости дифманометр защищают от ее действия (см. стр. 168—169).

§ 23.4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ УРОВНЕМЕРЫ

В электрических уровнемерах положение уровня жидкости преобразуется в какой-либо электрический сигнал. Из электрических уровнемеров наиболее распространены емкостные и омические. В емкостных уровнемерах используются диэлектрические свойства контролируемых сред, в омических — свойство контролируемой среды проводить электрический ток.

Емкостный уровнемер. Преобразователь емкостного уровнемера является электрическим конденсатором, емкость которого зависит от уровня жидкости. Преобразователи емкостных уровнемеров выполняют цилиндрического и пластинчатого типов, а также в виде жесткого стержня.

Цилиндрический емкостной преобразователь (рис. 23.9, а) выполнен из двух или нескольких concentрично расположенных труб, а пластинчатый (рис. 23.9, б) — из двух или нескольких параллельных пластин, между которыми находится слой жидкости высотой h .

Емкость преобразователя равна сумме емкостей двух участков — погруженного в жидкость с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{ж}$ и находящегося в среде с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{ср}$ (для воздуха $\epsilon_{ср} = 1$).

Емкость цилиндрического емкостного преобразователя, пФ:

$$C = C_h + C_{H-h} = 0,24 \frac{\epsilon_{ж} h}{\lg(D/d)} + 0,24 \frac{\epsilon_{ср}(H-h)}{\lg(D/d)} = 0,24 \times \frac{\epsilon_{ж} h + \epsilon_{ср}(H-h)}{\lg(D/d)}.$$

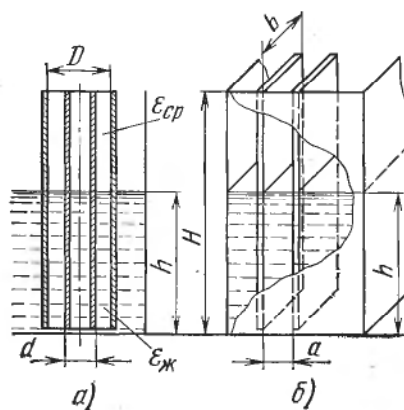


Рис. 23.9. Схема емкостных преобразователей (датчиков) уровнемеров:

а — цилиндрического; б — пластинчатого

Емкость пластинчатого емкостного преобразователя при параллельном расположении пластин, пФ:

$$C = 0,088 \frac{\epsilon_{ж}hb}{a} + 0,088 \cdot \frac{\epsilon_{ср} (H-h) b}{a} = \frac{0,088b}{a} [\epsilon_{ж}h + \epsilon_{ср} (H-h)].$$

В этих выражениях: h — измеряемая высота уровня, см; H — высота сосуда, см; D и d — наружный и внутренний диаметр труб преобразователя, см; a — расстояние между пластинами, см; b — ширина пластины преобразователя, см.

При измерении высоты уровня агрессивных, но неэлектропроводных жидкостей обкладки преобразователя выполняют из химически стойких сплавов или покрывают тонкой антикоррозионной пленкой (винилпластом или фторопластом), диэлектрические свойства которой учитывают при расчете. Покрытие обкладок тонкими пленками, обладающими высокими изолирующими свойствами, применяют также при измерении уровня электропроводной жидкости.

Электрическую емкость измеряют обычно с применением резонансных и мостовых схем. При резонансном методе конденсатор с контролируемой емкостью, включенный параллельно с катушкой индуктивности, образует резонансный контур, настроенный в резонанс с частотой питающего напряжения при определенной начальной емкости преобразователя, которая соответствует наличию или отсутствию контролируемого вещества на заданном уровне. Изменение емкости преобразователя приводит к изменению собственной частоты контура и срыву резонанса. Этот метод используют в большей части емкостных сигнализаторов уровня. Принципиальные резонансные и мостовые схемы — см. § 28.2.

Омические уровнемеры используют главным образом для сигнализации и поддержания в заданных пределах уровня электропроводных жидкостей (кислот, щелочей). Принцип действия омических сигнализаторов основан на замыкании электрической цепи источника питания через контролируемую среду, представляющую собой участок электрической цепи с определенным омическим сопротивлением. Практически омические сигнализаторы уровня можно применять для сред с проводимостью от $2 \cdot 10^{-3}$ См/см и более.

Прибор представляет собой электромагнитное реле, включаемое в цепь между электродом и контролируемым материалом. Схемы включения релейного сигнализатора уровня (рис. 23.10) могут быть различны в зависимости от типа объекта и числа контролируемых уровней. На рис. 23.10, *а* показана схема включения прибора в токопроводящий объект. В этом случае для контроля одного уровня $У$ можно использовать один электрод $Э$, одно реле P и один провод. При контроле двух или более уровней ($У1$ и $У2$ — рис. 23.10, *б*) требуется соответствующее число реле и электродов $P1, P2$ и $Э1, Э2$. На рис. 23.10, *в* показана схема,

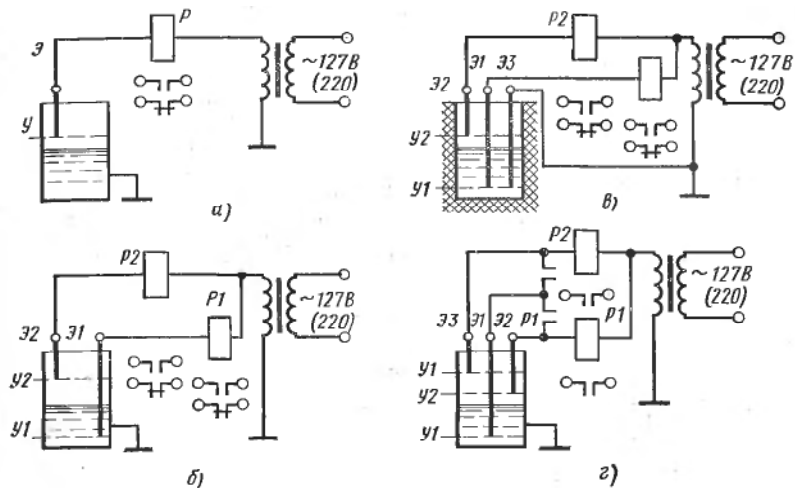


Рис. 23.10. Схемы включения омического релейного сигнализатора для контроля: а — одного уровня; б — двух уровней; в — двух уровней в емкости из изоляционного материала; г — трех уровней

применяемая, когда стенки емкости нельзя использовать в качестве второго электрода.

При необходимости сигнализации об аварийном уровне применяют схему, приведенную на рис. 23.10, г (например, управление насосом, откачивающим жидкость из резервуара). При заполнении резервуара до уровня У2 через электрод Э2 включается реле Р1 и своим контактом создает цепь питания через электрод Э1. При этом включается насос, который откачивает жидкость до тех пор, пока уровень не снизится до У1. Если уровень жидкости достигнет отметки У3, то через электрод Э3 будет включено реле Р2, включающее резервный насос в цепи аварийной сигнализации. Отключение резервного насоса и сигнализации произойдет при снижении уровня до отметки У1, так как реле Р2 своим контактом создает дополнительную электрическую цепь через электрод Э1.

В качестве электродов применяют металлические стержни или трубы и угольные электроды (агрессивные жидкости).

Основной недостаток всех электродных приборов — невозможность их применения в средах вязких, кристаллизующихся, образующих твердые осадки и налипающих на электроды преобразователей.

§ 23.5. РАДИОИЗОТОПНЫЕ УРОВНЕМЕРЫ

Положение уровня жидкостей или сыпучих материалов в закрытых емкостях можно контролировать с использованием проникающего γ -излучения. Измерение уровня основано на поглощении γ -лучей при прохождении их через слой вещества. Интен-

сивность γ -излучения при поглощении его веществом выражается экспоненциальной зависимостью

$$J_x = J_0 \exp(-\mu x), \quad (23.4)$$

где J_x — интенсивность γ -лучей после прохождения слоя вещества толщиной x ; J_0 — начальная интенсивность γ -излучения; μ — коэффициент ослабления γ -излучения, зависящий от природы и толщины слоя вещества.

Зависимость (23.4) справедлива для узкого пучка монохроматического излучения и однородного поглотителя. Если спектр γ -излучения состоит из нескольких линий, то ослабление выражается зависимостью

$$J_x = J_{1x} + J_{2x} + \dots = J_0 \exp(-\mu_1 x) + J_0 \exp(-\mu_2 x) + \dots,$$

где μ_1, μ_2 — коэффициенты поглощения для соответствующих групп γ -лучей.

Для поглотителя сложного химического состава коэффициент ослабления

$$\mu = q_1 \mu_1 / \rho_1 + q_2 \mu_2 / \rho_2 + \dots,$$

где q_1, q_2 — массовые доли составных частей вещества; ρ_1, ρ_2 — плотности составных частей вещества.

Наиболее употребительные изотопы, испускающие γ -лучи, — это ^{60}Co и ^{137}Cs .

Возможны три принципиальные схемы радиоактивных уровнемеров (рис. 23.11). Схемы на рис. 23.11, *а* и *б* применяют в случаях, когда излучатель нельзя поместить в сосуде. Схему, показанную на рис. 23.11, *а* можно применять в качестве сигнализатора максимального или минимального уровня (при неподвижных излучателе 1 и приемнике излучения 2) или для непрерывного измерения уровня (уровнемеры со следящей системой).

При небольшой высоте столба жидкости (для легких жидкостей до 1 м) можно применять схему, показанную на рис. 23.11, *б*. Схему, приведенную на рис. 23.11, *в*, целесообразно применять в случаях, когда в сосуд можно поместить поплавки.

Радиоизотопный уровнемер со следящей системой типа УР-8 (рис. 23.11, *а*) предназначен для непрерывного бесконтактного контроля границы раздела двух сред различной плотности: газ — жидкость, жидкость — жидкость, газ — твердое или сыпучее тело, жидкость — твердое или сыпучее тело, кипящая жидкость — пар (условный уровень).

Действие прибора основано на сравнении интенсивностей потоков γ -лучей, проходящих выше или ниже уровня раздела двух сред равной плотности.

Прибор состоит из трех блоков (рис. 23.12): преобразователя I, включающего источник и приемник излучения и устройство для перемещения системы источник — приемник; электронного блока II; вторичного прибора.

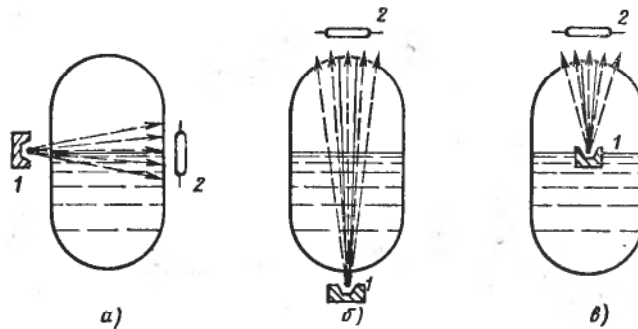


Рис. 23.11. Принципиальные схемы радионизотопных уровнемеров

Преобразователь I присоединяется фланцами 5 к вертикальным трубкам 3, установленным внутри объекта измерения. Расположенный в герметичном корпусе преобразователя реверсивный двигатель 7 через червячную передачу 9 вращает барабан 8, на котором укреплена стальная лента 4. На концах ленты закреплены источник излучения 2 и приемник излучения 13.

Электрический сигнал с приемника излучения через гибкий кабель 12, который при перемещении приемника фиксируется в определенном положении роликом 14 с грузом, передается на электронный блок. Лента 4 проходит через зубчатый ролик 10, на оси которого расположен первичный сельсин 11.

Вторичный сельсин находится во вторичном приборе. Ось вторичного сельсина через редуктор связана со стрелками вторичного прибора 15, который имеет две шкалы, градуированные в метрах и сантиметрах. Вторичный прибор снабжен преобразователем, преобразующим угловые перемещения оси вторичного сельсина, пропорциональные положению уровня, в стандартный пневматический сигнал. Вторичный прибор имеет также катушки индуктивности для связи с вторичным прибором дифференциально-трансформаторной системы.

Для обеспечения радиационной защиты персонала при транспортиро-

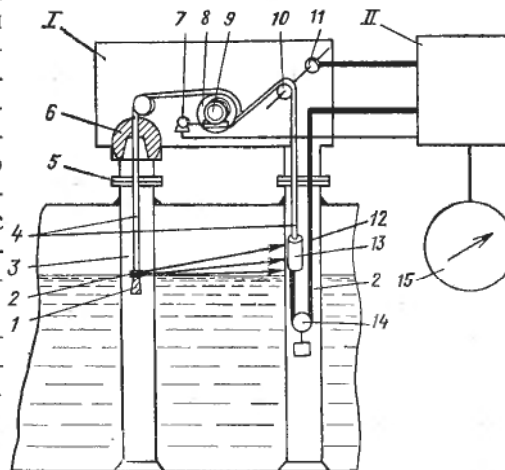


Рис. 23.12. Схема радионизотопного уровнемера со следящей системой

вании, монтаже, ремонтных работах внутри объекта измерения источник излучения автоматически перемещается в свинцовый контейнер 6. Отверстие в контейнере при этом закрывается свинцовой пробкой 1, жестко связанной с источником излучения. Диапазон измерения уровня до 10 м, основная погрешность измерения не превышает 1 см.

§ 23.6. УЛЬТРАЗВУКОВЫЕ И АКУСТИЧЕСКИЕ УРОВНЕМЕРЫ

Ультразвуковые и акустические уровнемеры позволяют измерять уровень при отсутствии контакта с контролируемой средой и в труднодоступных местах. В этих уровнемерах используется принцип отражения ультразвуковых колебаний от границы раздела двух сред с различными акустическими сопротивлениями. В ультразвуковых уровнемерах используется принцип отражения ультразвуковых колебаний со стороны жидкости, а в акустических — со стороны газовой среды.

На рис. 23.13 приведена структурная схема ультразвукового уровнемера, работающего на принципе отражения звука от границы сред. Прибор состоит из электронного блока ЭБ, пьезоэлектрического излучателя 3 (датчика) и вторичного прибора 6 (автоматического потенциометра). Электронный блок состоит из генератора 1, задающего частоту повторения импульсов, генератора 2 импульсов, посылаемых в контролируемую среду, приемного усилителя 4, измерителя времени 5. Генератор 1 управляет работой генератора 2 и схемой измерителя времени. Частота импульсов 300 Гц. Генератор 2 формирует короткие импульсы для возбуждения пьезоэлектрического излучателя 3. Электрический импульс, преобразованный в ультразвуковой пьезоэлектрическим излучателем, распространяется в жидкой среде, отражается от границы раздела жидкость — воздух, возвращается, воздействует спустя некоторое время на тот же излучатель и преобразуется в электрический. Оба импульса, посланный и отраженный, разделенные во времени, поступают на усилитель.

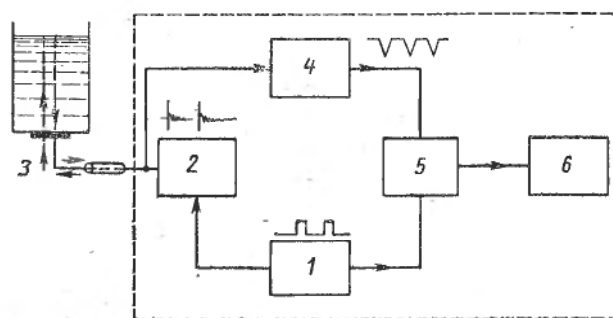


Рис. 23.13. Структурная схема ультразвукового уровнемера

Уровень жидкости в резервуаре определяют по времени запаздывания отраженного сигнала относительно посланного:

$$\tau = 2h/a,$$

где h — высота уровня жидкости; a — скорость распространения звука в жидкости.

Постоянное напряжение, пропорциональное времени запаздывания отраженного сигнала (уровню), получаемое в измерителе времени, подается на вторичный прибор.

Для акустического уровнемера время распространения ультразвуковых колебаний

$$\tau = 2(H - h)/a,$$

где H — полная высота сосуда; h — высота уровня жидкости; a — скорость распространения звука в газовой среде.

§ 23.7. УРОВНЕМЕРЫ ДЛЯ СЫПУЧИХ ТЕЛ

Для ряда технологических процессов в химической промышленности нередко возникает необходимость непрерывного измерения уровня сыпучих материалов в бункерах. Для этой цели наиболее часто применяют поплавковые, емкостные и весовые уровнемеры.

Работа поплавкового уровнемера с поплавком постоянного погружения основана на поддерживающей способности сыпучего тела, выражающейся в том, что опущенный на открытую поверхность поплавков прибора не проваливается в глубь сыпучего материала. Схема поплавкового уровнемера для измерения уровня сыпучих тел аналогична показанной на рис. 23.3.

Весовые уровнемеры сыпучего материала применяют в случаях, когда подвеска бункера не вызывает конструктивных осложнений,

а загрузка и выгрузка материала происходят не периодически, а равномерным потоком. В качестве преобразователей в этом случае можно использовать

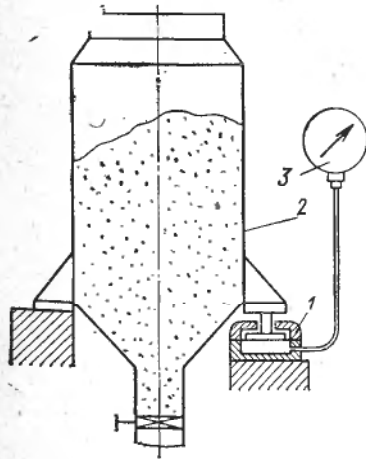


Рис. 23.14. Весовой уровнемер с динамометрическим датчиком

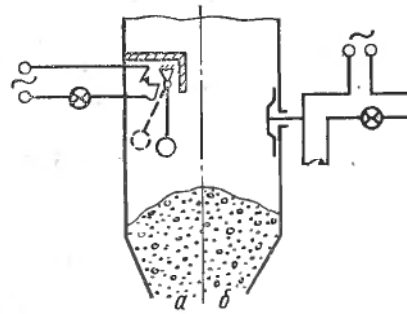


Рис. 23.15. Схема контактных сигнализаторов уровня сыпучих тел с маятниковым (а) и мембранным (б) устройством

различные весовые устройства. Так, в качестве преобразователя предельного уровня, если бункер покоится на опорных пружинах, можно применять конечные выключатели. При нагружении бункера происходят сжатие опорных пружин и линейное перемещение бункера по вертикали. Штанга, укрепленная на бункере, взаимодействуя с конечными выключателями, обеспечивает срабатывание при наполнении и опорожнении бункера.

В качестве преобразователей в весовых уровнемерах можно использовать динамометрические датчики (ДД) и тензометры (см. с. 137). В первом случае измеряют давление, передаваемое на опору бункера. Это давление является функцией степени наполнения бункера материалом. Во втором случае измеряют сопротивление проводника, пропорциональное уровню материала в бункере.

Схема установки показана на рис. 23.14. Комплект прибора состоит из гидравлического ДД 1, соединенного трубками с манометром 3, отградуированным в единицах массы или уровня. ДД, являющийся опорой одной из лап бункера 2, представляет собой металлический корпус с поршнем, герметизированным гибкой мембраной. ДД, соединительная трубка и пружина манометра заполнены жидкостью. Давление в системе ДД—манометр равно отношению силы тяжести бункера с заполняющим его материалом к площади поршня ДД.

В манометрах для этого уровнемера положение стрелки на начальной отметке шкалы (нуле) соответствует пустому бункеру. Таким образом показания шкалы соответствуют силе тяжести материала, заполняющего бункер.

На рис. 23.15 показаны принципиальные схемы сигнализаторов уровня сыпучих материалов, которые основаны на применении преобразователей, воспринимающих давление контролируемого вещества. На различной высоте в стенках бункера устанавливают мембраны или подвешивают на шарнирах маятники с пластинкой или шаром на конце. Под давлением сыпучего материала мембрана прогибается и перемещает за собой пружину, которая замыкает контакты. Последние обеспечивают подачу соответствующего электрического сигнала. При понижении уровня пружина возвращает мембрану и контакты в исходное положение.

Раздел седьмой

МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ ДЛЯ АНАЛИЗА СОСТАВА И ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ВЕЩЕСТВ

Глава 24

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ И ПРИБОРОВ ДЛЯ АНАЛИЗА СОСТАВА И ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ВЕЩЕСТВ

В ходе химико-технологических процессов изменяются химический состав перерабатываемых веществ и их свойства. Контроль этих параметров позволяет непосредственно судить о режиме процесса, так как они характеризуют качество получаемых продуктов; поэтому аналитический контроль является обязательным элементом любой системы управления химическим производством.

До недавнего времени для аналитического контроля в основном применяли методы лабораторного анализа периодически отбираемых проб анализируемых веществ. Однако широкое развитие автоматизации и особенно переход к комплексной автоматизации химической промышленности требует разработки методов и приборов, пригодных для автоматического анализа технологического потока. В связи с этим в последние годы происходит интенсивный рост аналитического приборостроения.

При контроле и автоматизации технологических процессов приходится анализировать главным образом жидкие и газообразные вещества. Большое многообразие анализируемых компонентов и еще большее многообразие анализируемых смесей, находящихся в самых различных условиях (температуры, давления и т. п.), определяют большое разнообразие номенклатуры аналитических приборов.

В общем случае под анализом состава вещества понимают определение их элементарного, функционального или молекулярного состава; в ряде случаев необходимо определять фазовый состав среды.

При контроле химико-технологических процессов чаще всего необходимо определять молекулярный состав. Задачи анализа веществ бывают связаны с определением содержания как одного какого-либо компонента анализируемой смеси, так и двух и более ее компонентов. Приборы для определения состава называются анализаторами. Анализаторы, предназначенные для определения содержания только одного компонента в смеси, называют иногда также концентромерами.

Строго говоря, состав веществ характеризуется числом частиц отдельных компонентов пробы и может быть выражен также числом молей, массой компонентов в граммах или других единиц массы. Однако для практических целей состав выражают через концентрации C компонентов: под концентрацией понимают отношение количества m определяемого компонента в пробе к общему количеству пробы $M : C = m/M$. Величины m и M могут быть определенным образом связаны с числами частиц компонентов. Наиболее распространены следующие единицы измерения концентрации: для жидкостей — мг/см³; г/см³; % по массе или объему; для газов — мг/м³; г/м³; % по объему.

Свойства веществ характеризуются численными значениями физических или физико-химических величин (например, плотности, вязкости, электрической проводимости и т. п.), поддающихся измерению.

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

$$y = f(C_1, C_2, \dots, C_i, \dots, C_n), \quad (24.1)$$

где y — измеряемый параметр анализируемого вещества; C_1, C_2, \dots, C_n — концентрации компонентов; n — общее число компонентов.

По виду измеряемого параметра аналитические методы (приборы) могут быть основаны на определении оптических, электрических, магнитных, тепловых, кинетических, а также механических свойств среды. В качестве измеряемых параметров используют, например, спектральные коэффициенты излучения, поглощения, рассеяния и отражения излучения, коэффициент преломления, диэлектрическую проницаемость и магнитную восприимчивость, плотность, вязкость и теплопроводность, давление и скорость распространения акустических колебаний и т. п. Совершенствование техники измерения позволяет добиться высокой точности определения величин этих параметров. Например, электрическую проводимость, плотность, показатель преломления удается измерить с точностью, достигающей 10^{-4} — 10^{-5} их значений.

Анализ состава основан на предположении, что для каждой анализируемой среды можно установить минимальное число независимых характеризующих ее параметров, позволяющих определить концентрации. Однако для реальных сред нахождение полной системы независимых параметров представляет собой весьма сложную задачу; поэтому в практике пользуются неполной системой измеряемых параметров и, следовательно, вычисляют концентрации с некоторой ошибкой.

Пусть, например, нужно определить концентрацию i -го компонента C_i . Поскольку при контроле и регулировании технологи-

ческих процессов изменения концентраций компонентов, как правило, малы, функцию f в уравнении (24.1) можно считать в первом приближении аддитивной. Тогда

$$\Delta y = k_i \Delta C_i + \sum_{l=1(l \neq i)}^n k_l \Delta C_l, \quad (24.2)$$

где $k_i = \partial f / \partial C_i = \text{const}$ при $C_i = C_i^0$; $k_l = \partial f / \partial C_l = \text{const}$ при $C_l = C_l^0$; C_i — концентрация определяемого компонента; C^0 — среднее содержание компонентов в анализируемой среде; ΔC — отклонение содержания соответствующих компонентов от среднего значения; Δy — изменение измеряемого параметра, вызванное изменением ΔC концентрации компонентов.

Из уравнения (24.2) можно определить искомую величину

$$\Delta C_i = \frac{\Delta y}{k_i} + \sum_{l=1(l \neq i)}^n \frac{k_l}{k_i} \Delta C_l.$$

Отсюда следует, что показания анализатора, определяющего концентрацию C_i одного компонента, зависят в определенной степени от изменения содержания C_l остальных компонентов среды. Чем слабее эта зависимость, т. е. чем меньше относительные

величины члена $\sum_{l=1(l \neq i)}^n \frac{k_l}{k_i} \Delta C_l$, тем выше избирательность определения концентрации C_i , и точность анализа.

Избирательность анализа — одна из важнейших характеристик автоматического анализатора.

Практически выбор аналитических методик, обеспечивающих избирательное определение компонента непосредственным измерением физических или физико-химических параметров пробы, весьма ограничен. Избирательность большей части используемых аналитических методик определяется тем, что анализируемую пробу подвергают предварительно активному воздействию, в ходе которого она качественно изменяется. Результатом воздействия на пробу может быть, например, изменение ее агрегатного или фазового состояния, ионизация, пространственное или пространственно-временное разделение пробы, обогащение, изменение ее состава. После преобразования пробы измеряют ее физические или физико-химические параметры. При этом измерение различных параметров пробы можно сочетать с одними и теми же видами ее предварительного преобразования. Например, при хроматографическом методе анализа разделяют анализируемую смесь на компоненты в хроматографической колонке, а затем определяют концентрации компонентов в газе-носителе по измерению либо плотности, либо теплопроводности, либо эффективности ионизации и т. д.

Для установления взаимосвязи между аналитическими методами (анализаторами) и определения их места в аналитическом

приборостроении используют различные варианты их классификаций. В зависимости от целей классификации аналитические приборы можно классифицировать, например, по следующим признакам: принципу действия (методу анализа); свойствам анализируемой среды; по числу определяемых компонентов; исполнению; способу унификации выходного сигнала; способу выдачи результатов измерения.

Возможны и другие признаки классификации. С учетом предварительного преобразования пробы представляется целесообразным классифицировать анализаторы по принципу действия в рамках двухмерного множества. При таком подходе аналитические методы и приборы можно характеризовать способом преобразования пробы и измеряемым физическим параметром, т. е. классификационная таблица должна иметь как бы две координатные оси: по одной располагают способы преобразования анализируемой пробы, а по другой — виды измеряемого физического параметра преобразованной пробы.

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

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

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

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

Дополнительное целенаправленное преобразование пробы при анализе позволяет обеспечить повышенную избирательность аналитического измерения. Для преобразования пробы можно исполь-

зовать как физические, так и химические методы. Если воздействие на пробу приводит к существенному изменению ее физических свойств при неизменном составе пробы, то такое преобразование будем называть физическим. Если же воздействие на пробу приводит к существенному изменению ее состава, то такое преобразование будем называть химическим.

К физическим методам преобразования, используемым в аналитическом приборостроении, относятся: ионизация (возбуждение), изменение агрегатного состояния, пространственное и (или) временное разделение, обогащение (сорбция, экстракция). Химическое преобразование пробы осуществляют на основе химических реакций. Например, предварительной ионизацией пробы можно связать состав с процессами, протекающими в ионизированном газе. Сочетание ионизации с последующим измерением проводимости ионизированного газа составляет основу ионизационных методов анализа, а сочетание ионизации с измерением оптических параметров — основу атомно-абсорбционной спектрофотометрии. На предварительном пространственном и временном разделении пробы на компоненты с последующим измерением теплопроводности, электрической проводимости или оптических параметров основаны методы хроматографии и масс-спектрометрии.

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

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

Для автоматического анализа газов: без предварительного преобразования пробы (классификация по ГОСТ 13320—81) — абсорбционно-оптические (инфракрасного и ультрафиолетового поглощения), термокондуктометрический, термомагнитный, пневматический; с предварительным преобразованием пробы — электрохимический (кондуктометрический, кулонометрический, полярографический, потенциометрический), термохимический, фотоколориметрический, пламенно-ионизационный, аэрозольно-иони-

зационный, хроматографический, масс-спектрометрический. В дальнейшем изложении принята приведенная классификация.

Из приведенной классификации выделены измерители влажности, объединенные в специальный раздел по назначению.

Глава 25

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

§ 25.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Метод измерения электрической проводимости растворов электролитов (кондуктометрия) широко используют в лабораторной и производственной практике для химического анализа, физико-химических исследований и автоматического контроля ряда технологических параметров.

При растворении электролиты диссоциируют с образованием ионов. Одной из количественных характеристик этого процесса является степень диссоциации α , которая определяется отношением числа молекул n , распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул (ионизированных n и неионизированных n_a): $\alpha = n/N = n/(n + n_a)$.

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

Способность вещества проводить электрический ток характеризуется его удельной электрической проводимостью κ_0 , численно равной проводимости слоя вещества, расположенного между противоположными гранями куба с ребром в 1 см. Удельная проводимость является индивидуальной характеристикой вещества и ее значения табулированы.

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

$$\kappa_0 = 1/\rho = \kappa l/s. \quad (25.1)$$

Для измерения проводимости обычно используют электролитическую измерительную ячейку (рис. 25.1), которая представляет собой сосуд, содержащий два или более электрода и заполненный анализируемым раствором.

В кондуктометрии отношение $l/s, \text{ см}^{-1}$, называют постоянной электролитической ячейки. Постоянная k ячейки определяется

эффективной площадью электродов $s_{эф}$ и эффективным расстоянием $l_{эф}$ между ними. Значение $k = (I/s)_{эф}$ существенным образом зависит от конфигурации сосуда ячейки и характера распределения силовых линий поля в ее межэлектродном пространстве. В связи с этим вычислить эффективные значения l и s практически не возможно, и значение k определяют обычно экспериментально по эталонным растворам. Для этого ячейку заполняют растворами с известной удельной проводимостью κ_0 , измеряют k и по уравнению (25.1) вычисляют среднее значение постоянной ячейки.

Для разбавленных бинарных водных растворов электролитов удельная электрическая проводимость

$$\kappa_0 = \alpha Cz (U_+^0 + U_-^0), \quad (25.2)$$

где C и z — концентрация и валентность растворенного вещества; U_+^0 и U_-^0 — подвижность соответственно катионов и анионов.

Подвижность иона U_i^0 представляет собой произведение его абсолютной скорости v_i^0 на число Фарадея F . Под абсолютной скоростью иона подразумевается скорость иона в стационарном состоянии при градиенте потенциала, равном единице.

В кондуктометрии часто оперируют понятием эквивалентной электрической проводимости λ , которая определяется как проводимость слоя электролита толщиной 1 см, помещенного между одинаковыми электродами такой площади, чтобы объем электролита, заключенный между ними, содержал 1 моль растворенного вещества. Эквивалентная и удельная электрические проводимости связаны соотношениями

$$\lambda = \kappa_0 / C \text{ или } \lambda = \kappa_0 V,$$

где C — концентрация электролита, моль/мл; V — объем электролита (мл), содержащий при данной концентрации 1 моль растворенного вещества.

Учитывая выражение (25.2), для эквивалентной проводимости имеем $\lambda = \alpha z (U_+^0 + U_-^0)$.

Для всех растворов электролитов эквивалентная проводимость растет с разбавлением вследствие увеличения степени диссоциации. Предельного значения λ достигает при полной диссоциации, т. е. при бесконечном разбавлении.

Наличие функциональной зависимости $\kappa_0 = f(C)$ обусловило широкое использование методов кондуктометрии для определения концентрации электролитов. Однако в широком диапазоне концентраций уравнение (25.2) перестает быть справедливым и зависимость $\kappa_0 = f(C)$ существенно усложняется. Характерные зависимости $\kappa_0 = f(C)$ для некоторых растворов электролитов

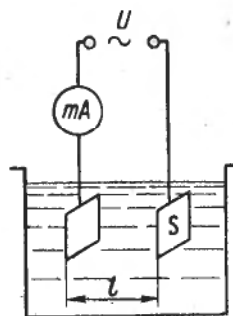


Рис. 25.1. Схема двухэлектродной электролитической ячейки

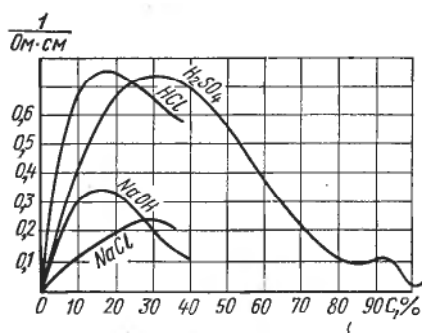


Рис. 25.2. Зависимость удельной электрической проводимости водных растворов от их концентрации при температуре 20 °С

(рис. 25.2) показывают, что однозначная зависимость между электропроводностью и концентрацией может быть получена в случае, если кондуктометрические измерения проводят в диапазоне концентраций, не охватывающих область экстремума зависимости $\kappa_0 = f(C)$.

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

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

где $\kappa_{0\text{см}}$ — удельная проводимость смеси, состоящей из n компонентов; κ_{0i} — удельная проводимость i -го компонента в смеси; b_i — относительная объемная концентрация i -го компонента в смеси.

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

Электрическая проводимость жидкости существенным образом зависит от температуры. Для водных растворов электролитов повышение температуры на 1 °С приводит к возрастанию электрической проводимости на 1—2,5 %; поэтому в кондуктометрических приборах предусматривают автоматическую температурную коррекцию показаний, либо исследуемый раствор в процессе измерений термостатируют.

Электрическая проводимость жидкости возрастает с температурой по экспоненциальному закону

$$\kappa = Ae^{-B/T},$$

где A и B — постоянные; T — абсолютная температура.

В узком температурном интервале справедливо линейное приближение

$$\kappa_t = \kappa_{t_0} [1 + \alpha(t - t_0)],$$

где κ_t и κ_{t_0} — электрическая проводимость при температуре соответственно t и $t_0 = 18$ °С; α — температурный коэффициент электрической проводимости.

При контактных кондуктометрических измерениях с использованием двухэлектродных электролитических ячеек на результат измерения проводимости существенно влияют процессы, протека-

ющие на межфазной поверхности электрод — раствор электролита. Электроды ячейки в рассматриваемом случае играют двойную роль; они служат для подвода рабочего тока и для снятия падения напряжения, создаваемого в анализируемом растворе. Из этого следует, что, используя закон Ома, надежные данные по электрической проводимости можно получить при неизменности амплитуды подводимого к ячейке тока, а также при зависимости падения напряжения на электродах ячейки только от свойств раствора. Протекание электродных процессов препятствует выполнению этих условий.

Известно, что при погружении металлического электрода в раствор своей соли на границе металл—раствор возникает скачок потенциала. Появление этого скачка объясняется тем, что из металла в раствор переходят положительные ионы металла, в результате чего на поверхности электрода накапливается отрицательный заряд. Через некоторое время между металлом и раствором устанавливается разность потенциалов, препятствующая дальнейшему переходу катионов металла в раствор. Это состояние нужно рассматривать как динамическое равновесие, при котором на электроде одновременно и с одинаковой скоростью идут процессы перехода ионов из металла в раствор и из раствора в металл.

Значение равновесного скачка потенциала E , зависящего от природы и активности катионов в растворе, для одного электрода определяется уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_M, \quad (25.3)$$

где E_0 — составляющая межфазной разности потенциалов, которая определяется свойствами электрода и не зависит от концентрации ионов в растворе; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; n — валентность металла; F — число Фарадея (заряд моля ионов); a_M — активная концентрация ионов металла в растворе.

При наложении разности потенциалов от внешнего источника равновесие на межфазной поверхности электрод — раствор нарушается. На одном электроде скорость разряда ионов становится больше скорости перехода ионов из металла в раствор, на другом, наоборот, скорость растворения металла превышает скорость разряда.

При протекании через электрод постоянного или переменного тока потенциал его изменяется. Процесс изменения потенциала электрода при прохождении через него тока называется *поляризацией*. Поляризация электрода имеет формальное сходство с процессом заряжения конденсатора, так как в обоих случаях изменение количества электричества приводит к изменению разности потенциалов. По аналогии с емкостью конденсатора вводят понятие о поляризационной емкости электрода. При поляризации

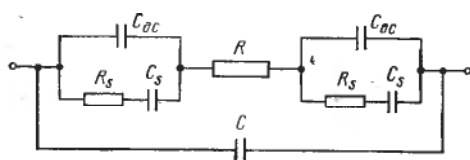


Рис. 25.3. Схема замещения двухэлектродной электролитической ячейки

различают два вида тока: стационарный ток, который поддерживает неравновесную разность потенциалов, и ток заряда, идущий на изменение зарядов двойного слоя. Ток заряда не является стационарным, так как он прекращается после изменения потенциала. Из этого следует, что поляризационная емкость в общем случае состоит из двух слагаемых: емкости двойного электрического слоя и так называемой псевдоемкости, обусловленной затратами количества электричества на поддержание неравновесного потенциала, т. е. на электрохимическую реакцию.

В соответствии с этим импеданс электрода принято представлять в виде параллельного соединения — импеданса двойного слоя и импеданса, обусловленного электрохимической реакцией (фарадеевский импеданс). На схеме замещения электрохимической ячейки (рис. 25.3): C_{oc} — емкость двойного электрического слоя; R_s — поляризационное сопротивление; C_s — псевдоемкость; C — емкость, обусловленная диэлектрическими свойствами раствора; R — омическое сопротивление раствора.

Емкость двойного электрического слоя не зависит от круговой частоты ω в широком диапазоне. Действительные и мнимые компоненты фарадеевского импеданса частотно-зависимы, и их значения убывают с частотой пропорционально $1/\sqrt{\omega}$. Таким образом, для ослабления влияния составляющих фарадеевского импеданса на результат определения электрической проводимости и целесообразно определять при повышенных частотах.

Полная проводимость ячейки состоит из действительной и мнимой, поэтому измерительная схема кондуктометра должна быть построена по принципу измерения активной составляющей, которая практически определяется значением κ .

На процессы протекания тока в электролитической ячейке существенно влияет соотношение между скоростью электрохимической реакции и скоростью перемещения элементов, участвующих в реакции, к поверхности электрода. При малой скорости концентрация ионов в приэлектродной области падает, что приводит согласно уравнению Нернста к изменению потенциала электрода. Такое отклонение потенциала электрода от равновесного значения, вызванное замедленностью транспортировки элементов электрохимической реакции, называется *концентрационной поляризацией*.

Общая величина электродной поляризации есть результат не только ограниченной скорости транспортировки вещества, но также и замедленного протекания других стадий электрохимиче-

ского процесса. Электродная поляризация, вызванная замедленностью разряда, называется *активационной* или *химической поляризацией*. Такой вид поляризации наиболее отчетливо проявляется при измерении электрической проводимости на постоянном токе.

В этом случае объемный заряд, образующийся в приэлектродной зоне, нейтрализует приложенную извне разность потенциалов и таким образом препятствует прохождению тока через раствор. Последнему обстоятельству способствует также накопление на электродах веществ электролизного происхождения (газовые пузырьки и пр.). Для ослабления этих эффектов снижают плотность тока на электродах и проводят измерения на повышенных частотах.

В зависимости от электрической проводимости анализируемой среды частотный диапазон в контактной кондуктометрии в пределах 50—3000 Гц. При измерении проводимости веществ с малой удельной электрической проводимостью удовлетворительные данные можно получить на постоянном токе.

Для уменьшения поляризации и связанных с ней погрешностей измерений используют, чаще всего совместно, различные методы: применяют переменный ток, устанавливают электроды с сильно развитой поверхностью из химически устойчивого материала (платина, графит), снижают силу тока и повышают частоту питающего ячееку напряжения.

У двухэлектродных ячеек электроды выполняют двойную роль: служат для подведения рабочего тока и отводят падение напряжения, создаваемое в исследуемом растворе. Это обстоятельство приводит к невозможности полного исключения поляризационных явлений на электродах при низких частотах и, следовательно, к понижению точности измерений. Этот недостаток устранен в четырехэлектродных ячейках, у которых указанные функции разделены.

По краям четырехэлектродной ячейки (рис. 25.4) расположены два токовых электрода A_1 и A_2 , которые служат для подведения переменного тока к ячейке. При наличии тока через ячейку на токовых электродах всегда происходят поляризационные явления, охватывающие область поверхности раздела электрод — раствор и приэлектродного слоя электролита. Таким образом, расстояние l между электродами A_1 и A_2 можно разделить на три области с различными падениями потенциала (рис. 25.5): две области AB и CD , находящиеся в непосредственной близости от токовых электродов, с сильным падением a напряжения и область BC , находящаяся в глубине раствора, с устойчивым падением b напряжения. В этой области располагаются измерительные или потенциальные электроды B_1 и B_2 (см. рис. 25.4).

На двухэлектродной ячейке, в отличие от четырехэлектродной, падение напряжения между точками A и D имеет иную величину. Точное измерение падения напряжения на участке BC при помощи

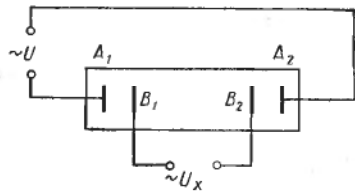


Рис. 25.4. Схема четырехэлектродной кондуктометрической ячейки

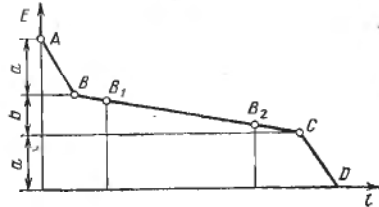


Рис. 25.5. Диаграмма изменения потенциала в межэлектродном пространстве

электродов B_1 и B_2 возможно при соблюдении трех основных условий: 1) ток, протекающий через ячейку, должен быть стабильным; 2) ток не должен вызывать значительного теплового эффекта; 3) измерительное устройство, подключаемое к электродам B_1 и B_2 , не должно потреблять тока, т. е. при измерении электроды B_1 и B_2 не должны поляризоваться. При современном состоянии измерительной техники эти условия полностью выполняются.

Измерительную ячейку включают в соответствующую измерительную схему, питаемую от источника постоянного или переменного напряжения. В соответствии с этим различают кондуктометрию на постоянном и переменном токе.

В практике измерений электрической проводимости применяют в основном кондуктометрические приборы следующих типов: контактные с двух- и четырехэлектродной измерительными ячейками; бесконтактные низкочастотные с измерительной ячейкой в виде «жидкостного витка»; бесконтактные высокочастотные с измерительными ячейками емкостного и индуктивного типов.

§ 25.2. КОНТАКТНЫЕ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

Измерительная схема двухэлектродной кондуктометрической ячейки (рис. 25.6) включает: R_1 , R_2 и R_3 — постоянные манганиновые резисторы; R_p — переменный компенсирующий резистор (КПР); R_x — сопротивление раствора кондуктометрической ячейки. При изменении концентрации контролируемого раствора меняется сопротивление R_x и на вершинах моста ab возникает разность потенциалов. Сигнал разбаланса, пропорциональный по величине изменению концентрации, усиливается электронным усилителем ЭУ и поступает на реверсивный двигатель РД, который перемещает движок КПР, стрелку и перо прибора. В плечо, смежное с R_x , включен параллельно постоянному резистору R_1 конденсатор C .

Для компенсации температурной погрешности в автоматических приборах используют обычно автоматические температурные компенсаторы электрического типа с использованием металлических термометров сопротивления (рис. 25.7). Для температурной компенсации необходимо обеспечить равенство температурных

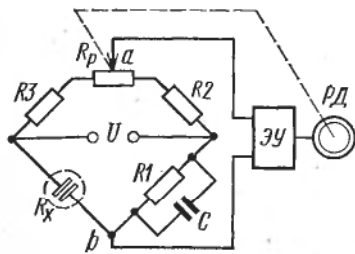


Рис. 25.6. Измерительная схема двух-электродной измерительной ячейки

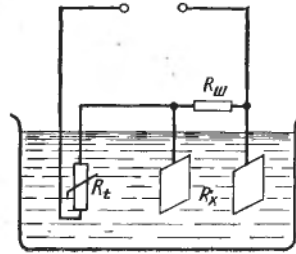


Рис. 25.7. Схема кондуктометрической ячейки с металлическим термометром сопротивления

коэффициентов сопротивления измерительной R_x ячейки (т. е. контролируемого раствора) и термометра сопротивления R_t . Для этого параллельно R_x включают шунтирующий резистор $R_{ш}$ с низким температурным коэффициентом (например, из манганиновой проволоки). Благодаря этому температурный коэффициент сопротивления параллельной цепи $R_x - R_{ш}$ значительно снижается по сравнению с температурным коэффициентом раствора и приближается к температурному коэффициенту термометра сопротивления R_t , но имеет противоположный знак. Таким образом, общее сопротивление всей цепи почти не изменяется при колебаниях температуры контролируемого раствора, так как изменение сопротивления цепи $R_x - R_{ш}$ компенсируется равным по величине и обратным по знаку изменением сопротивления R_t .

На рис. 25.8 показана схема кондуктометра с четырехэлектродной измерительной ячейкой. Ток в растворе протекает между двумя внешними электродами 1 и 4, подключенными к источнику напряжения U_1 . Благодаря большому ограничивающему сопротивлению резистора R сила тока I в цепи ячейки остается постоянной независимо от изменения сопротивления раствора. Два внутренних электрода 2 и 3 выполняют функции потенциометрических и предназначены для измерения падения напряжения в растворе:

$$\Delta U_{2,3} = IR_n,$$

где $R_n = k/\kappa_0$ — сопротивление раствора, заключенного между электродами 2 и 3 (k — константа четырехэлектродной измерительной ячейки, которая зависит от расстояния между электродами 2 и 3 и от площади их поверхности).

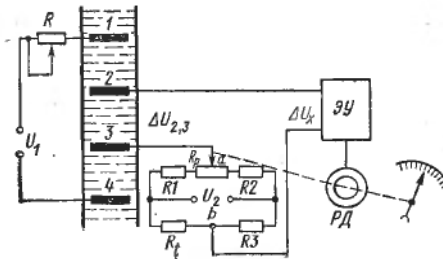


Рис. 25.8. Схема кондуктометра с четырехэлектродной измерительной ячейкой

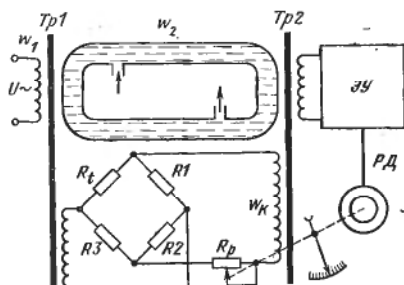


Рис. 25.9. Принципиальная схема кондуктометрического анализатора с жидкостным контуром связи

Следовательно,

$$\Delta U_{2,3} = kI/\kappa_0 = k'/\kappa_0,$$

где $k' = kI = \text{const}$.

Таким образом, разность потенциалов между электродами 2 и 3 однозначно определяется концентрацией контролируемого раствора.

Измеряемая величина $\Delta U_{2,3}$ сравнивается с разностью потенциалов U_{ab} на вершинах a и b уравновешивающего моста. Если $U_{ab} \neq \Delta U_{2,3}$, то на вход электронного усилителя ЭУ поступает сигнал разбаланса $\Delta U_x = \Delta U_{ab} - U_{2,3}$. В момент равновесия $U_{ab} = \Delta U_{2,3}$, при этом ток в цепи электродов 2 и 3 отсутствует.

Автоматическую компенсацию температурных погрешностей измерения осуществляет металлический термометр сопротивления R_t , включенный в одно из плеч уравновешивающего моста. При изменении температуры контролируемого раствора изменяется и сопротивление R_t , в результате чего разность потенциалов U_{ab} также меняется. Приращение $\Delta U_{ab}(\Delta t)$ при изменении R_t должно быть равно по величине и обратно по знаку приращению $\Delta U_{2,3}(\Delta t)$, вызванному изменением (Δt) температуры контролируемого раствора. Этого равенства достигают подбором параметров компенсационного моста (сопротивлений резисторов $R1, R2, R3$) и напряжения U_2 .

§ 25.3. БЕСКОНТАКТНАЯ НИЗКОЧАСТОТНАЯ КОНДУКТОМЕТРИЯ

Особенность приборов этого типа — отсутствие гальванического контакта электродов измерительной ячейки с анализируемой средой.

Физические основы низкочастотной бесконтактной кондуктометрии рассмотрим на примере схемы на рис. 25.9. Труба из диэлектрика образует замкнутый виток, который заполнен контролируемым раствором электролита. Снаружи на трубку намотаны обмотки двух трансформаторов — возбуждающего $Tr1$ и измерительного $Tr2$. Первичная обмотка трансформатора $Tr1$ присоединена к источнику переменного тока U . Замкнутый жидкостный виток, образованный раствором электролита в трубе, выполняет функцию вторичной обмотки трансформатора $Tr1$. В результате электромагнитного взаимодействия в жидкостном витке индуцируется ЭДС

$$E_p = U\omega_1/\omega_2,$$

где ω_1 — число витков первичной обмотки трансформатора $Tr1$; ω_2 — жидкостный виток (обычно $\omega_2 = 1$); U — напряжение, питающее первичную обмотку $Tr1$.

Сила тока, протекающего в жидкости под действием ЭДС E_p :

$$I_p = E_p/R = E_p \kappa/k_p = \kappa \omega_1 U / \omega_2 k_p, \quad (25.4)$$

где R — сопротивление жидкостного витка; k_p — константа низкочастотной бесконтактной кондуктометрической ячейки, равная отношению длины жидкостного витка к площади его проводящего сечения (обычно величину k_p определяют экспериментально).

В правой части уравнения (25.4) все величины, кроме κ , постоянны, поэтому сила тока I_p пропорциональна концентрации контролируемого раствора.

Измерение силы тока I_p производится вторым трансформатором $Tr2$, для которого жидкостный виток является первичной обмоткой. ЭДС E_n , наводимая во вторичной обмотке измерительного трансформатора $Tr2$, пропорциональна концентрации. В большинстве случаев для измерения ЭДС используют компенсационный метод, для чего вводят дополнительную обмотку ω_k трансформатора $Tr2$.

Условие компенсации имеет вид $I_k \omega_k = I_p \omega_2$. Поскольку $\omega_2 = 1$, то $I_k = I_p / \omega_k$. Для изменения силы тока, протекающего через компенсационную обмотку, используют реверсивный двигатель $РД$, который перемещает движок КИР R_p . Положение движка реохорда и связанной с ним стрелки прибора пропорционально концентрации контролируемого раствора. Для компенсации температурной погрешности измерений предназначен металлический термометр сопротивления R_t , который включен в мостовую корректирующую цепь $R_t - R1 - R2 - R3$ и находится в контролируемом растворе.

Бесконтактные низкочастотные кондуктометры (промышленной и звуковой частоты до 1000 Гц) можно использовать для измерения концентрации как сильных электролитов (соляная, серная и азотная кислоты, щелочи), так и слабых, если их удельная электрическая проводимость в пределах $1 - 10^{-6}$ См/см.

§ 25.4. БЕСКОНТАКТНАЯ ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ КОНДУКТОМЕТРИЯ

Метод бесконтактной кондуктометрии основан на взаимодействии электромагнитного поля высокой частоты (порядка $10^5 - 10^8$ Гц) с анализируемым проводящим раствором, находящимся в измерительной ячейке емкостного или индуктивного типа. В результате взаимодействия изменяется импеданс ячейки, который функционально связан с электрическими свойствами анализируемого раствора — электрической проводимостью κ и диэлектрической проницаемостью ϵ . По конструктивному исполнению измерительные ячейки подразделяют на проточные и погружные.

Аналитическое исследование электрических свойств ячеек проводят с помощью их эквивалентных электрических схем заме-

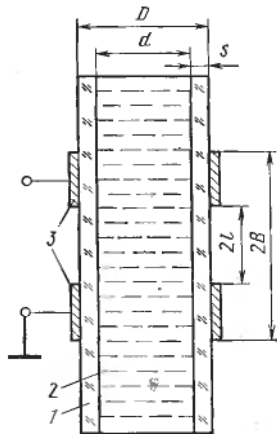


Рис. 25.10. Расчетная схема трубчатой ЕИЯ с кольцевыми электродами

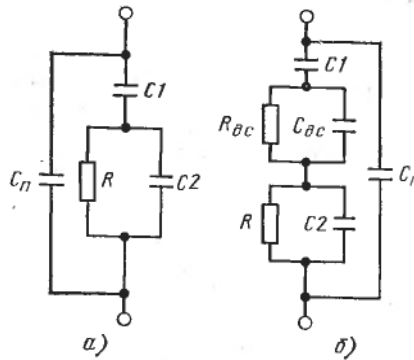


Рис. 25.11. Электрические модели ЕИЯ для относительных (а) и абсолютных (б) измерений κ

щения (электрические модели), поскольку в указанном диапазоне частот конденсатор или катушка индуктивности являются электрическими элементами с сосредоточенными параметрами.

Емкостные измерительные ячейки (ЕИЯ). Благодаря определенным эксплуатационным и конструктивным преимуществам широкое применение получили трубчатые (проточные) ЕИЯ с кольцевыми электродами (рис. 25.10). Корпус ячейки образует труба 1 из диэлектрика, внутренняя полость которой заполнена анализируемым веществом 2. На внешней поверхности трубы расположены металлические электроды 3, включенные в измерительную цепь высокой частоты.

Зависимость импеданса ЕИЯ от электрической проводимости κ анализируемого вещества, параметров ячейки и частоты переменного тока представляет собой статическую характеристику (СХ) ЕИЯ.

Физическую суть явлений в ЕИЯ отражает электрическая модель, приведенная на рис. 25.11. Здесь $C1$ и $C2$ — емкости, обусловленные диэлектрическими свойствами соответственно материала стенок ячейки и раствора; C_n — емкость рассеяния (паразитная емкость); $R = 1/\kappa$ — активное сопротивление раствора, измеренное на низкой частоте; D, d, s, l, B — геометрические параметры трубчатой ЕИЯ (см. рис. 25.10).

На результаты абсолютных измерений κ существенно влияют емкость C_{dc} (см. рис. 25.11, б) и сопротивление R_{dc} двойного электрического слоя границы раздела «диэлектрическая стенка ЕИЯ — анализируемое вещество».

На практике высокочастотные бесконтактные кондуктометры используют в основном для относительных измерений κ , поэтому

для анализа прибора общепринятой считают электрическую модель ЕИЯ, приведенную на рис. 25.11, а.

Полная проводимость Y данной модели ЕИЯ складывается из активной G_p и реактивной B_p проводимостей:

$$Y = G_p + jB_p,$$

где $j = \sqrt{-1}$.

Активная составляющая проводимости G_p ячейки обусловлена потерями высокочастотной энергии, подводимой к ее электродам. Основным фактором, определяющим G_p , является миграция ионов, вызываемая градиентом потенциала в растворе. Протекающий через ячейку активный ток, обусловленный наличием G_p , находится в фазе с приложенным напряжением.

Наличие реактивной составляющей проводимости B_p ячейки обусловлено мгновенным и релаксационным смещением зарядов в растворе и материале стенок ячейки. Эти заряды после снятия поля возвращаются в исходное состояние. Протекающий через ячейку реактивный ток, обусловленный B_p , опережает приложенное к электродам напряжение на 90° .

Для вывода формул, связывающих активную и реактивную составляющие проводимости ЕИЯ с проводимостью κ , обратимся к электрической модели ЕИЯ (см. рис. 25.11, а).

Проводимости элементов этой модели:

$$Y_{C1} = j\omega C_1; Y_{C2} = j\omega C_2;$$

$$\kappa = 1/R; Y_{Cп} = j\omega C_{п},$$

где $\omega = 2\pi f$ — круговая частота напряжения, питающего ЕИЯ.

Проводимости параллельно соединенных элементов модели складывают, поэтому $Y_2 = \kappa + j\omega C_2$.

Полная проводимость модели

$$Y = \frac{Y_{C1}Y_2}{Y_{C1} + Y_2} + Y_{Cп}. \quad (25.5)$$

Подставив в формулу (25.5) значения проводимостей Y_{C1} , Y_{C2} , $Y_{Cп}$, после разделения действительной и мнимой частей получим

$$G_p = \frac{\kappa\omega^2 C_1^2}{\kappa^2 + \omega^2 (C_1 + C_2)^2}; \quad (25.6)$$

$$B_p = \omega C_p = \frac{\kappa^2\omega C_1 + \omega^3 C_1 C_2 (C_1 + C_2)}{\kappa^2 + \omega^2 (C_1 + C_2)^2} + \omega C_{п},$$

где C_p — эквивалентная емкость ЕИЯ.

Анализ зависимости (25.6) показывает, что она имеет экстремум (максимум) при $\kappa = \kappa_{\max} = \omega (C_1 + C_2)$; при этом максимальное значение G_p :

$$G_p^{\max} = \omega C_1^2 / [2 (C_1 + C_2)].$$

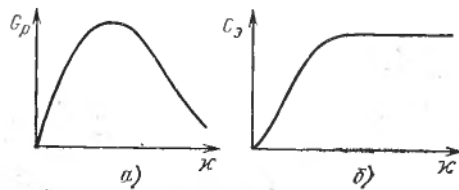


Рис. 25.12. Зависимости активной составляющей G_p полной проводимости ЕИЯ (а) и эквивалентной емкости C_3 (б) от электрической проводимости

Зависимости $G_p(\kappa)$ и $C_3(\kappa)$ приведены на рис. 25.12. Однако следует отметить, что анализ функций $Y(\kappa)$,

$G_p(\kappa)$ и $B_p(\kappa)$ не дает необходимых сведений о характеристиках высокочастотного бесконтактного кондуктора с ЕИЯ, так как необходимо учитывать саму измерительную схему, в которую включена измерительная ячейка.

Представление ЕИЯ в виде электрической модели (см. рис. 25.11) возможно при выполнении условия квазистационарности, которое сводится к следующему: эффективные размеры ЕИЯ с анализируемым проводящим раствором должны быть значительно меньше длины волны высокочастотного поля в растворе. Конкретные выражения данного условия зависят от конструкции ЕИЯ.

Параметры электрической модели ЕИЯ, которые в значительной степени определяют статическую характеристику (СХ) кондуктометра, рассчитывают, решая уравнения электромагнитного поля для данной ячейки. Такие задачи достаточно сложны и полностью решены только для ЕИЯ с плоскопараллельными электродами, которые не нашли широкого применения на практике.

Индуктивные измерительные ячейки (ИИЯ). В практике высокочастотной бесконтактной кондуктометрии для измерения высоких концентраций растворов получили распространение два типа ИИЯ: проточные, в которых анализируемый раствор электролита заполняет внутреннюю полость катушки индуктивности (индуктора), и погружные, индуктор которых окружен анализируемым раствором. В ИИЯ обоих типов индуктор, включенный в высокочастотную измерительную цепь, отдален от раствора диэлектрической перегородкой. При изменении κ раствора меняются потери энергии, рассеиваемой индуктором, что проявляется в изменении его полного сопротивления (импеданса) z . Задача расчета ИИЯ состоит в определении z в функции κ , а также физических, конструктивных и геометрических параметров ячейки.

Для ИИЯ невозможно составить электрическую модель на основании очевидной физической модели, как это удается сделать для ЕИЯ.

Схема реальной проточной ИИЯ (рис. 25.13) отличается от идеализированной наличием двух электростатических экранов 3 и 5; экран 3 предотвращает электростатическое взаимодействие реального индуктора 4 с анализируемым раствором 1 (находящимся в сосуде 2 из диэлектрика), а наружный — 5 экранирует

ИИЯ от внешних электромагнитных полей. Для расчета электрических параметров индуктора 4 обычно решают уравнения электромагнитного поля Максвелла, которые представляют сложную комбинацию функций Бесселя. При условиях $r_1/\overline{\omega\mu_0\kappa} < 1$ и $r_1\omega/\varepsilon_{тр}\mu_0 \ll 1$ (где $\varepsilon_{тр}$ — относительная диэлектрическая проницаемость материала трубы; μ_0 — магнитная постоянная) решение аппроксимируется простыми выражениями, причем импеданс z индуктора описывается уравнением

$$z = R_0 + R_1 + j\omega L; \quad (25.7)$$

здесь $R_0 = 6,25 \cdot 10^{-8} \frac{\omega r_1}{k} A \sqrt{f/\kappa_m} = \text{const}$ — постоянная часть активной составляющей, отражающая активные потери в металле индуктора; $R_1 = k\kappa = 12,2 \cdot 10^{-12} \omega^2 r_1^2 f A \kappa$ — переменная часть активной составляющей импеданса, пропорциональная κ ;

$L = \frac{\text{tg}(\omega l \sqrt{L_0 C_0})}{\omega} \cdot \sqrt{\frac{L_0}{C_0}} = \text{const}$ — индуктивность индуктора.

В выражениях для R_0 , R_1 и L : r_1 — средний радиус сосудодержайки; r_2 — средний радиус соленоида;

$$A = \frac{\text{tg}(\omega l \sqrt{L_0 C_0})}{\omega \sqrt{L_0 C_0}} + \frac{l}{\cos^2(\omega l \sqrt{L_0 C_0})};$$

$L_0 = 4 \cdot 10^{-6} \omega^2 r_1^2$ — индуктивность единицы длины ИИЯ без экрана; $C_0 = \frac{2\pi\varepsilon_1}{\ln \frac{r_1}{r_{э1}}} + \frac{2\pi\varepsilon_2}{\ln \frac{r_{э2}}{r_1}}$ — емкость единицы длины

ИИЯ с экранами; ω — число витков обмотки на единицу длины индуктора; $r_{э1}$ и $r_{э2}$ — радиусы внутреннего и наружного экранов; f — частота высокочастотного поля; κ_m — удельная электрическая проводимость материала обмотки индуктора; k — коэффициент, равный отношению ширины (или толщины) провода к шагу витка обмотки индуктора (коэффициент заполнения); l — длина ИИЯ; ε_1 и ε_2 — абсолютные диэлектрические проницаемости сред, запол-

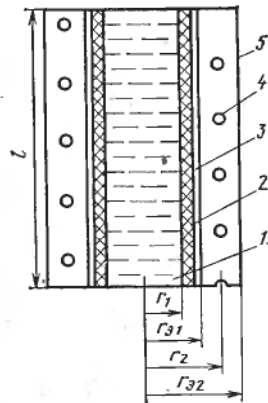


Рис. 25.13. Расчетная схема проточной ИИЯ

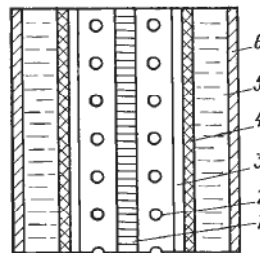


Рис. 25.14. Расчетная схема погружной ИИЯ

няющих зазоры между индуктором и соответственно внутренним и наружным экранами.

Расчетная схема погружной ИИЯ (рис. 25.14) отличается от идеализированной схемы наличием электростатического экрана 3 между анализируемым раствором 5 и индуктором 2. Кроме того, обычно для повышения чувствительности измерения в конструкцию ИИЯ вводят внешний электромагнитный экран 6, служащий для локализации потерь энергии электромагнитного поля индуктора в фиксированном объеме анализируемого раствора, ограниченного экраном, а во внутреннюю полость индуктора — сердечник 1 из магнетодиэлектрика. Индуктор 4 выполнен из диэлектрика.

Схема расчета погружной ИИЯ аналогична изложенной методике расчета поля проточной ИИЯ.

§ 25.5. ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ СХЕМЫ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ БЕСКОНТАКТНЫХ КОНДУКТОМЕТРОВ

Высокочастотные бесконтактные кондуктометры практически реализуют, как правило, на базе контурных и мостовых высокочастотных измерительных цепей. Сравнительный анализ в основном по оценке чувствительности измерения рассматриваемых цепей показывает преимущества приборов с контурной высокочастотной цепью.

Ранее указано, что применению высокочастотных кондуктометров предшествует построение СХ приборов. В общем виде СХ высокочастотного кондуктометра представляет собой зависимость выходного сигнала от κ анализируемого вещества, частоты f высокочастотного генератора, параметров измерительных ячеек и других параметров прибора. Если выходной сигнал контурного прибора определяется импедансом контурной схемы, то такой прибор называется Z -метрическим, а если выходной сигнал определяется действительной компонентой импеданса контура, то такие кондуктометры называются Q -метрическими.

На рис. 25.15 приведены типичные принципиальные схемы кондуктометров с контурными измерительными схемами при работе с параллельной (а) и последовательной (б) ЕИЯ

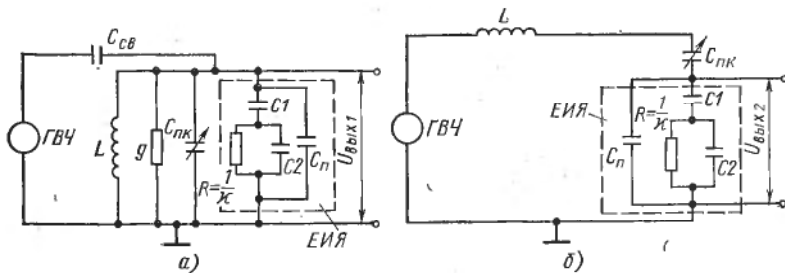


Рис. 25.15. Принципиальные схемы высокочастотных кондуктометров с контурными измерительными схемами при работе с параллельной (а) и последовательной (б) ЕИЯ

с ЕИЯ. На схемах: ГВЧ — генератор высокой частоты; $C_{св}$ — емкость связи; g — эквивалентная активная проводимость колебательного контура; L — катушка индуктивности; $C_{пк}$ — конденсатор переменной емкости; $U_{вых1}$, $U_{вых2}$ — выходные напряжения.

Перед началом измерений контурные схемы настраивают конденсатором $C_{пк}$ в резонанс при заполнении ЕИЯ средой с известным значением $\kappa = \kappa^*$. В этом случае кондуктометр пригоден к работе в качестве Z-метрического прибора. Для реализации Q-метрического режима колебательные контуры необходимо настраивать в резонанс при каждом изменении измеряемого параметра κ .

Аналитический вид СХ высокочастотных бесконтактных кондуктометров в большинстве случаев представляет собой сложные функциональные зависимости.

В связи с этим в настоящее время для решения задач анализа кондуктометров используют вычислительную технику, в основном цифровую (ЦВМ).

На рис. 25.16 приведена схема высокочастотного кондуктометра с контурной измерительной схемой при работе с погружной ИИЯ. Напряжение от ГВЧ с частотой ω подается на мост, образованный конденсаторами $C_{св}$, $C_{к}$, $C_{н}$ и ИИЯ. Конденсатор $C_{н}$ служит для компенсации индуктивности ИИЯ, а $C_{к}$ — для уравновешивания моста при максимальной электрической проводимости раствора. Модуль разности напряжений в точках a и b подается на вход дифференциального усилителя постоянного тока. Цепь из резистора R_t и шунта $R_{ш}$ на выходе усилителя компенсирует погрешность от изменения температуры раствора.

§ 25.6. ИНТЕГРАЛЬНЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ

При разработке кондуктометрических приборов практически всегда приходится решать вопросы исключения влияния температуры на показания приборов. Это объясняется, во-первых, значительным влиянием температуры на удельную электрическую проводимость, а во-вторых, сложностью и многообразием состава растворов. Правильность решения этой задачи во многом определяет достоверность показаний и точность кондуктометров. Термокompенсацию осуществляют двумя методами: термостатированием ячейки и введением в измерительную схему прибора различных корректирующих цепей, которые приводят показания прибора к заданной температуре. Термостатирование — наиболее распространенный прием при лабораторных исследованиях, а применение корректирующих цепей (наиболее распространенный прием при автоматическом контроле) не обладает высокой точностью. Это объясняется в основном нелинейным влиянием температуры на удельную проводимость.

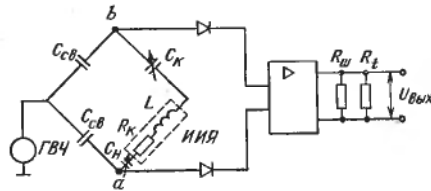


Рис. 25.16. Принципиальная схема высокочастотного бесконтактного кондуктометра с контурной измерительной схемой при работе с погружной ИИЯ

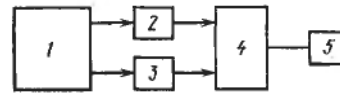


Рис. 25.17. Структурная схема кондуктометрического анализатора:
1 — объект измерения; 2 — кондуктометр; 3 — измеритель температуры; 4 — устройство переработки информации (УПИ); 5 — регистрирующее устройство

Характерная особенность кондуктометрических измерений — двухканальная передача информации об объекте измерения, поэтому структурную схему кондуктометрического анализатора можно представить в виде, показанном на рис. 25.17.

Поскольку одной из основных задач разработки средств автоматического контроля является повышение их точности, то алгоритм работы устройства переработки информации (УПИ) должен обеспечивать снижение уровня случайных шумов в выходном сигнале УПИ и исключение систематических погрешностей, в данном случае, обусловленных влиянием температуры на удельную электрическую проводимость. Этим требованиям удовлетворяет метод анализа электролитов по интегральному значению проводимости, который заключается в определении концентрации по величине функционала:

$$S = \int_{t_0}^{t_k} \kappa(t, C_1, C_2, \dots, C_n) dt. \quad (25.8)$$

Эта величина представляет собой площадь под температурной кривой удельной электрической проводимости. При измерении S необходимо учитывать, что температура является неизвестной функцией, поэтому найдем дифференциал

$$dt = (\partial t / \partial \tau) d\tau \quad (25.9)$$

и, подставив выражения (25.9) в (25.8), получим

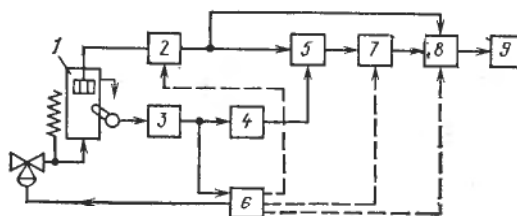
$$S = \int_{\tau(t_0)}^{\tau(t_k)} \kappa[\tau, C_1, C_2, \dots, C_n] \cdot \frac{\partial t}{\partial \tau} d\tau. \quad (25.10)$$

Функционал (25.10) и определяет алгоритм работы УПИ, для реализации которого необходимо менять температуру от начального t_0 до конечного t_k значения и интегрировать в определенных пределах по температуре произведение скорости изменения температуры на электрическую проводимость.

Структурная схема автоматического кондуктометрического анализатора показана на рис. 25.18.

Рис. 25.18. Структурная схема автоматического анализатора:

1 — измерительная ячейка (датчик); 2 — кондуктометр; 3 — измеритель температуры; 4 — дифференциатор; 5 — множительное устройство; 6 — блок управления; 7 — интегратор; 8 — вычислительное устройство; 9 — вторичный прибор



Процесс измерения происходит следующим образом. После заполнения датчика 1 очередной порцией раствора включается нагреватель и после достижения температуры, соответствующей нижнему пределу (t_0), блок управления 6 включает интегратор 7. Интегрирование происходит до температуры t_k , после чего включается память кондуктометра 2, отключается вход интегратора и вторичный прибор 9 регистрирует концентрации компонентов, определяемые вычислительным устройством 8. Блок управления 6 отключает нагреватель, открывает клапан на трубе подачи анализируемого раствора, включает память вторичного прибора 9 и осуществляет сброс интегратора. Цикл повторяется.

Основные преимущества такого метода измерения — возможность анализа концентрации электролитов с существенно нелинейными зависимостями электрической проводимости, возможность анализа тройных смесей и бинарных электролитов с экстремальными концентрационными зависимостями проводимости, высокая точность измерения, поскольку в измерительной схеме прибора отсутствует узел температурной компенсации, а интегратор снижает уровень случайных шумов.

Глава 26

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

§ 26.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

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

Потенциал E отдельного электрода определяют по уравнению Нернста через его стандартный (нормальный) потенциал E_0 и активность ионов a_+ , которые принимают участие в электродном процессе. Стандартным (нормальным) является потенциал, который возникает на электроде, когда активность $a_+ = 1$. У идеаль-

ных растворов коэффициент активности равен единице, поэтому активность и концентрация совпадают:

$$E = E_0 + \frac{\theta}{n} \lg a_+, \quad (26.1)$$

где $\theta = 2,3RT/F$ — константа; остальные обозначения — см. уравнение (25.3).

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

На границе между электродом из инертного металла и раствором, содержащим окислительно-восстановительную систему, также возникает скачок потенциала



где O_x — число ионов окисленной формы; R_d — число ионов восстановленной формы; n — число электронов, принимающих участие в реакции.

Скачок потенциала определяется динамическим равновесием, при котором переход электронов от восстановителя к электроду и от электрода к окислителю происходит с одинаковыми скоростями.

Скачок потенциала зависит от отношения активностей ионов окисленной (a_{Ox}) и восстановленной (a_{Rd}) форм:

$$E' = E'_0 + \frac{\theta}{n} \lg \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Rd}} \right), \quad (26.3)$$

где E'_0 — стандартный (нормальный) окислительно-восстановительный потенциал, т. е. потенциал при $a_{Ox}/a_{Rd} = 1$.

Таким образом, потенциометрический метод можно использовать для измерения активности различных ионов в растворах электролитов.

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

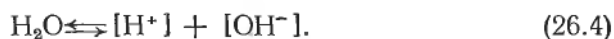
Электроды второго рода образуются из металла, его малорастворимой соли и раствора хорошо растворимой соли с тем же анионом, что у малорастворимой соли. Активность этих анионов в контролируемом растворе и определяет потенциал таких электро-

дов, поэтому их можно использовать для измерения активности анионов. Типичные примеры электродов второго рода — хлор-серебряный, сульфатно-ртутный, каломельный.

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

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

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



По закону действующих масс константа K равновесия реакции диссоциации воды $K = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]$.

Концентрация недиссоциированных молекул в воде настолько велика (55,5 M), что ее можно считать постоянной, поэтому уравнение (26.4) упрощают, вводя множитель $55,5 K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$,

где $K_{\text{H}_2\text{O}}$ — константа, называемая ионным произведением воды ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 55,5 K = 1,0 \cdot 10^{-14}$ при температуре 22 °C).

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

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-14}} = 10^{-7}. \quad (26.5)$$

Для более удобного выражения концентрации ионов водорода датский химик Зеренсен ввел понятие рН (р — начальная буква датского слова Potenz — степень, Н — химический символ водорода). В соответствии с определением, данным Зеренсеном, водородный показатель рН — десятичный логарифм концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком: $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$. Аналогично, концентрацию гидроксид-ионов, а также константу диссоциации можно выразить через соответствующий логарифмический показатель. Так, для ионов гидроксид-иона $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$, а для константы диссоциации $\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} = -\lg K_{\text{H}_2\text{O}}$. Например, для воды при температуре 22 °C $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$ или $\lg [\text{H}^+] + \lg [\text{OH}^-] = \lg K_{\text{H}_2\text{O}} = -\lg (10^{-14})$; $\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} = 14$. Для чистой воды при $t = 22$ °C $\text{pH} = -\lg (10^{-7}) = 7$.

Для измерения величины рН используют различные электроды, подчиняющиеся уравнению Нернста, в котором потенциал электрода является функцией не концентрации, а активности

ионов. В связи с этим в настоящее время применяют другое определение понятия рН — логарифм активности ионов водорода, взятый с обратным знаком: $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] f_{\text{H}^+} = -\lg a_{\text{H}^+}$, где f_{H^+} — коэффициент активности иона водорода.

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

На практике приходится иметь дело с достаточно концентрированными, чаще всего многокомпонентными, растворами электролитов, активности ионов которых заметно отличаются от концентрации; поэтому уравнение (26.4) неприменимо в большинстве практических случаев, так как оно не учитывает коэффициентов активности ионов. Истинное значение ионного произведения для водных растворов зависит от природы и концентрации электролита и может быть определено из выражения

$$K'_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] f_{\text{H}^+} f_{\text{OH}^-}, \quad (26.6)$$

где f_{H^+} и f_{OH^-} — коэффициенты активности ионов.

При растворении кислоты в воде концентрация ионов водорода в растворе возрастает, а ионов гидроксила соответственно уменьшается до величины, определяемой уравнениями (26.4) и (26.6). При растворении щелочи в воде происходит обратный процесс. Таким образом, активность ионов водорода может обобщенно характеризовать кислотные или щелочные свойства растворов.

При температуре 22 °С для нейтральных водных растворов $\text{pH} = 7$, для кислотных $\text{pH} < 7$, для щелочных $\text{pH} > 7$. Следует иметь в виду, что с изменением температуры меняется $K'_{\text{H}_2\text{O}}$ и соответственно меняется pH раствора. При температуре 0 °С для нейтрального раствора $\text{pH} = 7,97$, при 100 °С $\text{pH} = 6,12$.

Для измерения активности ионов водорода потенциометрическим методом можно использовать «водородный» измерительный электрод. Он представляет собой пластинку с пористой поверхностью (обычно губчатая платина), помещенную в контролируемый раствор, который непрерывно продувается газообразным водородом при атмосферном давлении. Водород адсорбируется поверхностью электрода, который благодаря этому приобретает свойства водородного, т. е. его потенциал определяется активностью ионов водорода в растворе в соответствии с уравнением Нернста. Подставив численные значения R , T и F при температуре 20 °С в уравнение Нернста, получим выражение для потенциала водородного электрода

$$E^{\text{H}} = E_0^{\text{H}} - 0,058 \lg a_{\text{H}^+}$$

где E_0^H — нормальный потенциал водородного электрода, т. е. его потенциал в растворе с активностью ионов водорода, равной единице.

Принято считать нормальный потенциал водородного электрода равным нулю при всех значениях температур. Потенциалы всех других электродов выражают по отношению к нормальному потенциалу водородного электрода. Потенциал водородного электрода изменяется на 58 мВ при изменении рН контролируемого раствора на единицу.

Водородный электрод пригоден для измерения рН в диапазоне от 0 до 14. Однако пользоваться им для производственных измерений неудобно (из-за необходимости насыщения водородом и возможности выхода электрода из строя вследствие адсорбции платиновой чернью некоторых составных частей раствора); поэтому приборы с водородными электродами применяют только для лабораторных измерений.

Производственные рН-метры имеют измерительные стеклянные электроды, аналогичные по свойствам водородному электроду.

§ 26.2. ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ ЯЧЕЙКА ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

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

$$E_{я} = E_{инд} + E_{всп} = E_0' + \frac{RT}{nF} \lg a, \quad (26.7)$$

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

Если известны нормальный потенциал индикаторного электрода E_0 и потенциал вспомогательного электрода $E_{всп}$, то формула (26.7) однозначно определяет активность ионов по измеренному значению ЭДС измерительной ячейки.

В качестве вспомогательных электродов обычно применяют хлорсеребряный и каломельный.

Хлорсеребряный электрод изготовляют из серебряного стержня, на поверхности которого осаждают слой малорастворимой соли AgCl . При погружении в раствор, содержащий ионы Cl , электрод приобретает потенциал, величина которого является функцией активности ионов хлора. Наиболее распространены хлорсеребряные электроды с 3,5 н. и с насыщенным раствором KCl .

Промышленный хлорсеребряный электрод (рис. 26.1) имеет пластмассовый корпус 1, в котором находится серебряный контакт 2. Полость вокруг контакта заполнена кристаллическим хлористым серебром. В качестве препятствия для диффузии хлористого серебра из электрода в раствор применена пористая перегородка в виде прокладки 3 из фильтровальной бумаги, зажатой капроновой шайбой 4. Хлорсеребряный электрод укреплен в дне сосуда для раствора хлористого калия. Во избежание высыхания электрода и попадания в него воздуха во время хранения и транспортирования в отверстие втулки 5, прижимающей шайбы 4, залит раствор хлористого калия и вставлена резиновая пробка 6. Электрод снабжен колпачком 7, в который также залит раствор хлористого калия.

Каломельный электрод (рис. 26.2) представляет собой сосуд 2, на дне которого находится слой 5 чистой металлической ртути, покрытой слоем 4 малорастворимой пасты каломели (Hg_2Cl_2). Остальная часть сосуда заполнена раствором 3 хлористого калия. Для контакта с ртутью в дно сосуда впаяна платиновая проволока 6. Равновесный потенциал этого электрода зависит только от активности ионов хлора в растворе, которая определяется главным образом концентрацией

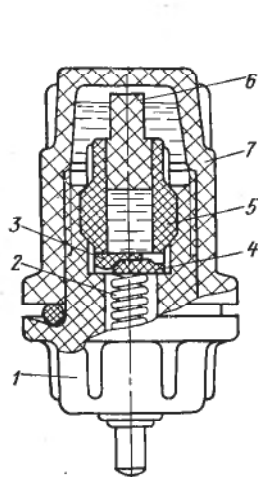


Рис. 26.1. Промышленный хлорсеребряный электрод

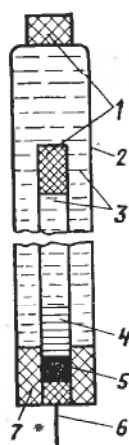


Рис. 26.2. Каломельный электрод

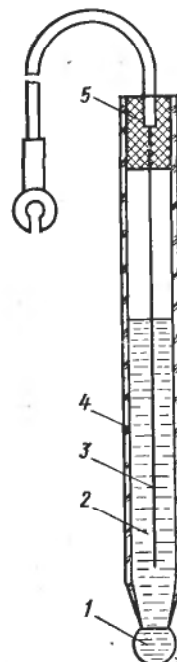


Рис. 26.3. Стекланный электрод

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

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

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

Стекланные электроды получили в настоящее время наибольшее распространение. Это объясняется их существенными метрологическими, конструктивными и эксплуатационными преимуществами перед другими типами индикаторных электродов. На стекланные электроды не влияет присутствие в контролируемом растворе окислителей и восстановителей, коллоидов, взвесей и других веществ, присутствие которых недопустимо для других электродов. Стекланные индикаторные электроды малоинерционны, обладают устойчивыми характеристиками, т. е. могут длительное время находиться в контролируемом растворе не изменяя своих свойств. Наряду с указанным стекланные электроды обладают и рядом серьезных недостатков: наличие потенциала асимметрии, ошибки при определении рН в сильно кислой и сильно щелочной областях, высокое внутреннее сопротивление, значительно повышающее требования к измерительной аппаратуре.

Стекланный электрод (рис. 26.3) представляет собой трубку 4 из обычного стекла, на конце которой напаяна чувствительная мембрана 1 (плоская, конусообразная или сферическая) из специального электродного стекла. Трубка закрыта пробкой 5. Стекланный электрод заполнен так называемой приэлектродной жидкостью 2 (например, раствором соляной кислоты), в которую погружен контактный вспомогательный электрод 3 (обычно хлорсеребряный, бромсеребряный или каломельный). Потенциал внутренней поверхности мембраны по отношению к приэлектродной жидкости зависит от величины рН этой жидкости, в то время как потенциал наружной поверхности мембраны определяется вели-

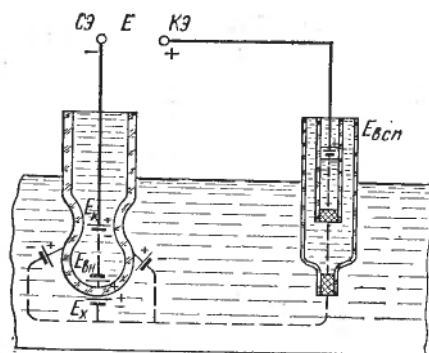


Рис. 26.4. Электрическая цепь измерительной ячейки рН-метра

чиной рН контролируемого раствора. Таким образом, потенциал стеклянного электрода является алгебраической суммой потенциалов внутренней и наружной поверхностей измерительной мембраны. При условии постоянства рН при электрод-

ной жидкости, результирующая ЭДС стеклянного электрода является функцией рН контролируемого раствора.

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

Экспериментально установлено, что свойства наружной и внутренней поверхностей чувствительной стеклянной мембраны не совсем одинаковы. Помещенные по обе стороны от мембраны одинаковые растворы вызывают появление разных скачков потенциала, разность между которыми получила название *потенциала асимметрии* стеклянного электрода. Несмотря на проведение многочисленных работ, посвященных указанному явлению, исчерпывающего объяснения этого явления не дано.

Известно, что потенциал асимметрии возрастает с увеличением толщины стенки мембраны и зависит от состава электродного стекла. Замечено, что с увеличением тугоплавкости стекла и его электрического сопротивления возрастает и потенциал асимметрии стеклянного электрода.

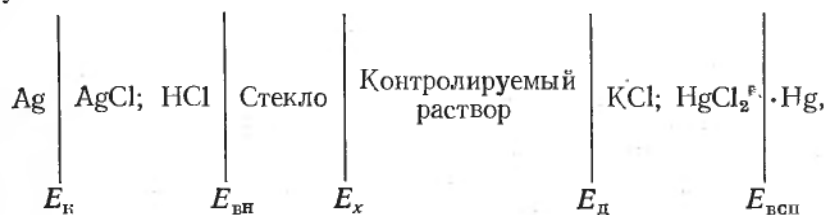
Потенциал асимметрии не зависит от рН растворов, но меняется при изменении температуры.

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

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

Электрическая цепь из стеклянного индикаторного СЭ и каломельного вспомогательного КЭ электродов показана на рис. 26.4. Внутри стеклянного электрода помещен вспомогательный кон-

тактный электрод, чаще всего хлорсеребряный, служащий для создания электрической цепи ячейки. Таким образом, электрическая цепь измерительной ячейки состоит из нескольких самостоятельных элементов, каждый из которых влияет на ее суммарную ЭДС.



где $E_{\text{к}}$ — разность потенциалов серебра и хлористого серебра у вспомогательного контактного электрода; $E_{\text{вн}}$ — разность потенциалов внутренней поверхности измерительной стеклянной мембраны и раствора соляной кислоты, залитого в корпус стеклянного электрода; E_x — разность потенциалов контролируемого раствора и наружной поверхности стеклянной мембраны электрода, являющаяся функцией измеряемой величины рН; $E_{\text{д}}$ — диффузионный потенциал на границе между контролируемым раствором и вспомогательным электродом; $E_{\text{всп}}$ — разность потенциалов на границе ртуть — каломель для вспомогательного каломельного электрода.

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

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

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

Диффузионный потенциал $E_{\text{д}}$ зависит от электрической проводимости контролируемого раствора и природы ионов, входящих в его состав. Диффузионный потенциал измерить невозможно. Расчеты показывают, что в большинстве случаев измерения рН на практике диффузионный потенциал не превышает 1—2 мВ.

Измерительный и вспомогательный электроды совместно с арматурой для их установки представляют собой датчик рН-метра. Существующие датчики делятся на переносные (лабораторные), проточные и погружные. Проточные датчики используют для измерения рН растворов, транспортируемых по трубопроводам. Погружные датчики предназначены для измерения рН среды непосредственно в различных технических аппаратах — реакторах, баках, отстойниках и т. п. К датчикам предъявляют следующие требования: достаточная механическая прочность; стойкость эле-

ментов, соприкасающихся с контролируемой средой, к ее коррозионному воздействию; конструкция, удобная для монтажа, осмотра и обслуживания в различных условиях эксплуатации.

§ 26.3. ПРИБОРЫ ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

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

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

Простейшая принципиальная схема рН-метра с непосредственным отсчетом приведена на рис. 26.5. ЭДС E_x измерительной ячейки подается на вход усилителя 3, представляющего собой операционный усилитель постоянного тока, охваченный отрицательной обратной связью.

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

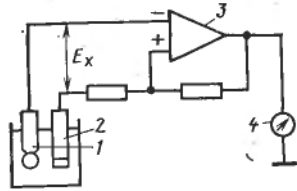


Рис. 26.5. Принципиальная схема рН-метра с непосредственным отсчетом: 1 и 2 — стеклянный и вспомогательный электроды; 3 — операционный усилитель; 4 — измерительный прибор или цифро-аналоговый преобразователь.

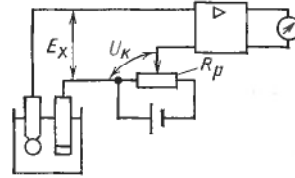


Рис. 26.6. Принципиальная схема рН-метра с ручной компенсацией измеряемой ЭДС

10^{-12} — 10^{-14} А. К недостаткам полевых транзисторов с изолированным затвором можно отнести сравнительно невысокую стабильность характеристик и высокий уровень шумов, что приводит к явлению, получившему название «смещение нуля», т. е. наличие на выходе усилителя некоторого напряжения при нулевом сигнале на его входе. Нестабильность смещения нуля во времени, в свою очередь, обуславливает возникновение такого явления, как «дрейф нуля». Основными причинами дрейфа нуля являются изменение параметров усилительных элементов и деталей схемы вследствие их старения и колебаний температуры, а также изменение напряжения источников питания. Для уменьшения дрейфа нуля усилители постоянного тока выполняют по балансным (мостовым) схемам; такие усилители получили название дифференциальных.

Дифференциальные усилители обычно выполняют по схеме, в которой один из входов (отмечен на рис. 26.5 знаком плюс) является неинвертирующим, т. е. изменение выходного сигнала усилителя совпадает по знаку с изменением сигнала на этом входе, а другой вход (отмечен знаком минус) является инвертирующим, т. е. изменение выходного сигнала усилителя противоположно по знаку изменению сигнала на данном входе.

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

Простейшим рН-метром компенсационного типа является прибор, схема которого приведена на рис. 26.6. В этом приборе используется метод астатической компенсации, когда последовательно с ЭДС электродной системы включено равное ей по величине и противоположное по знаку, напряжение компенсации U_k , снимаемое с компенсирующего переменного резистора (КПР) R_p или лабораторного потенциометра. Меняя перемещением движка реохорда напряжение U_k , добиваются того, чтобы выходной сигнал усилителя был таким же, как при нулевом сигнале на входе. При этом напряжение U_k равно измеряемой ЭДС E_x . Шкала КПР отградуирована в единицах рН.

Прибор, схема которого приведена на рис. 26.7, а, отличается от аналогичного рН-метра, работающего по методу ручной ком-

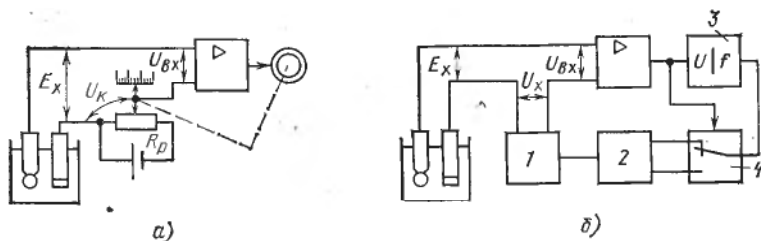


Рис. 26.7. Схемы рН-метров с автоматической компенсацией измеряемой ЭДС

пенсации, тем, что движок реохорда R_D , механически связанный с указателем шкалы, приводится в движение реверсивным двигателем. В момент компенсации, когда $E_x = U_K$, напряжение на входе $U_{вх}$ усилителя равно нулю, и реверсивный двигатель останавливается.

Недостатки таких приборов — сложность кинематической схемы для привода движка реохорда и необходимость применения самого реохорда, особенно в условиях химической промышленности. Этим недостатком лишена схема рН-метра, показанная на рис. 26.7, б. Здесь компенсационное напряжение создается цифроаналоговым преобразователем (ЦАП) 1, управляемым реверсивным счетчиком (РС) 2. Если входное напряжение усилителя $U_{вх} = E_x - U_K$ отлично от нуля, то усиленное напряжение преобразуется в последовательность импульсов частотой f (в преобразователе 3), которые через переключатель 4 поступают в зависимости от полярности выходного напряжения усилителя либо на суммирующий, либо на вычитающий входы РС. В момент компенсации, когда $E_x = U_K$, напряжение на выходе усилителя равно нулю, импульсы на РС перестают поступать, а на выходе ЦАП устанавливается постоянное напряжение U_K .

Помимо приборов с астатической компенсацией, применяемых при полной компенсации ЭДС измерительной ячейки, используют рН-метры со статической (неполной) компенсацией. Принципиальная схема, поясняющая принцип действия рН-метра со статической компенсацией, приведена на рис. 26.8. Измеряемая ЭДС E_x сравнивается с напряжением $U_{вых}$, образуемым от протекания выходного тока усилителя $I_{вых}$ по резистору R . На вход усилителя поступает разность напряжений

$$U_{вх} = E_x - U_{вых}. \quad (26.8)$$

Если полный коэффициент усиления $K = U_{вых}/U_{вх}$, то уравнение (26.8) можно преобразовать к виду $E_x = U_{вых} (1 + 1/K)$. При достаточно большом значении K : $E_x \approx U_{вых} = I_{вых} R$.

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

метода статической компенсации позволяет во много раз уменьшить силу тока, потребляемого от ячейки в процессе измерения. В то же время эквивалентное входное сопротивление прибора возрастает в $(K + 1)$ раз, т. е. $R_{\text{эКВ}} = R_{\text{вх}} (K + 1)$, где $R_{\text{вх}}$ — входное сопротивление усилителя.

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

§ 26.4. ТЕМПЕРАТУРНАЯ КОМПЕНСАЦИЯ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ pH

При изменении температуры контролируемого раствора электродный потенциал стеклянного электрода меняется вследствие изменения коэффициента RT/F в уравнении (26.1). Вследствие этого одной и той же величине pH при разных температурах раствора соответствуют различные значения ЭДС электродной системы.

Зависимость ЭДС электродной системы от pH и температуры представляет собой семейство прямых (рис. 26.9), пересекающихся в одной точке I . Эта точка соответствует величине pH раствора, при которой ЭДС электродной системы не зависит от температуры, поэтому точку пересечения указанных графиков называют *изопотенциальной*. Координаты изопотенциальной точки, обозначаемые E_I и pH_I , являются важнейшими характеристиками электродной системы, которыми руководствуются при расчете схемы температурной компенсации pH-метра.

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

$$E_x = E_I - (S_0 + \alpha t) (\text{pH}_x - \text{pH}_I) \quad (26.9)$$

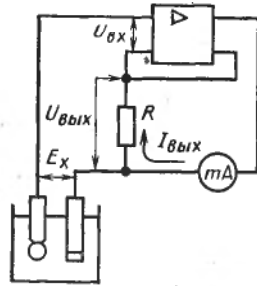


Рис. 26.8. Схема pH-метра со статической компенсацией

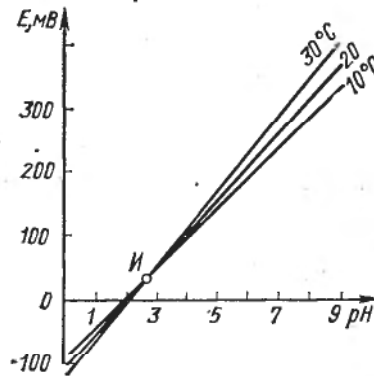


Рис. 26.9. Зависимость характеристики стеклянных электродов от температуры

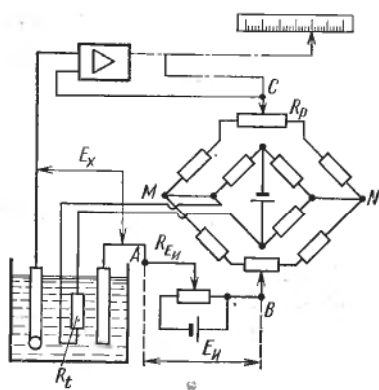


Рис. 26.10. Схема рН-метра с автоматической температурной компенсацией

где E_x — ЭДС электродной системы в растворе с рН_x; $S_0 = \Delta E / \Delta (\text{pH}) = RT/F$ — крутизна характеристики электродной системы при 0 °С; α — температурный коэффициент крутизны; t — температура раствора, °С.

Если прибор отградуировать при какой-либо одной температуре раствора и в дальнейшем при измерениях не учитывать изменений его температуры, то по-

грешность измерения может составить $\Delta E = \alpha \Delta t (\text{pH}_x - \text{pH}_и)$.

Коррекцию показаний рН-метра при изменении температуры контролируемого раствора или, как принято говорить, температурную компенсацию выполняют как вручную с помощью переменного резистора, так и автоматически (с помощью термометра сопротивления). Коррекцию усложняет нестабильность изопотенциальной точки электродных систем с изменением температуры, а также различие в положении изопотенциальной точки для разных электродных систем. Это вызывает усложнение измерительных схем и включение дополнительных стабилизированных источников питания.

На рис. 26.10 приведена схема рН-метра с автоматической температурной компенсацией, воспроизводящая зависимость (26.9). В качестве датчика температуры использован термометр сопротивления R_t . Схема выполнена в виде двойного моста. Питание измерительной схемы осуществляется от двух стабилизированных источников напряжения. Напряжение, компенсирующее ЭДС электродной системы, складывается из напряжения на участке AB и напряжения в диагонали BC наружного моста: $E_x = E_{AB} + E_{BC}$.

Схема регулируется резистором $R_{EИ}$ так, чтобы напряжение на участке AB было равно $E_{И}$. Тогда, если $E_x = E_{И}$, в момент баланса $E_{BC} = 0$. Естественно, что если напряжение E_{BC} в диагонали наружного моста равно нулю, то оно не зависит от напряжения питания наружного моста, т. е. от напряжения между точками M и N . Подавая на вход прибора сигнал, равный $E_{И}$, с помощью резистора R можно добиться такого положения, чтобы баланс ($E_{BC} = 0$) наступал, когда указатель прибора, перемещаемый реверсивным двигателем, останавливается против отметки шкалы, соответствующей величине рН, равной рН_и. Реверсивный двигатель одновременно перемещает и движок КПР R_p . Если на вход поступает сигнал $E_x \neq E_{И}$, то напряжение $E_x - E_{И}$, необходимое для достижения баланса, снимается с диагонали BC

наружного моста. Это напряжение зависит от напряжения питания наружного моста E_{MN} . В свою очередь, E_{MN} зависит от сопротивления термометра R_t . Параметры обоих мостов и термокомпенсатора подобраны таким образом, чтобы напряжение между точками B и C подчинялось уравнению $E = E_x - E_{и} = (S_0 + \alpha t)(pH_x - pH_{и})$.

Глава 27

ВОЛЬТАМПЕРМЕТРИЯ

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

Вольтамперметрия — общее название методов исследования таких токов. Чаще этот термин применяют, когда в качестве измерительного (рабочего) электрода служит стационарный электрод из ртути, графита, благородных металлов, амальгалированных материалов. Если в качестве измерительного электрода используют ртутный капельный электрод, вытекающий из стеклянного капилляра с периодом примерно 1—20 с, то метод по традиции называют *полярографией*.

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

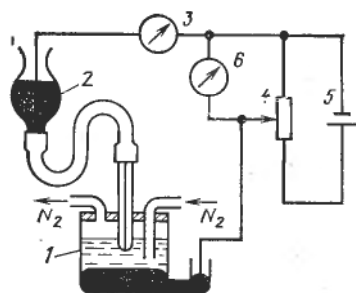


Рис. 27.1. Схема классического полярографа

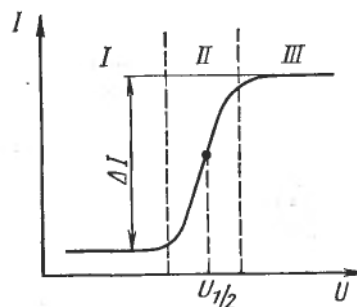


Рис. 27.2. Полярограмма однокомпонентного раствора

Полярографический метод разработан в 1922 г. чешским ученым Я. Гейровским. Название свое метод получил в соответствии с кривыми сила тока — напряжение, называемыми также полярограммами. Простейшая схема полярографа (рис. 27.1) состоит из измерительной ячейки, включающей электролизер 1, два электрода и анализируемый раствор, сосуд 2 с ртутью, из которого она по гибкому шлангу подается в измерительный электрод ячейки, измеритель силы тока 3, реостат 4, источник напряжения 5 и измеритель напряжения 6. Источник напряжения обеспечивает изменение потенциала измерительного электрода в пределах от +1 до -4 В.

Полярограмма однокомпонентного раствора (рис. 27.2) состоит из трех характерных участков: I — остаточной силы тока, II — волны и III — предельной силы тока.

Разность предельной и остаточной сил токов ΔI , т. е. высота волны пропорциональна концентрации раствора, а напряжение, соответствующее средней точке волны $U_{1/2}$ полярограммы, характеризует природу вещества. Это напряжение называют напряжением полуволны. Таким образом, полярограмма содержит полную информацию о качестве и количестве вещества в растворе. Если в растворе содержится несколько веществ, то полярограмма имеет вид, показанный на рис. 27.3. Напряжения полуволн различных веществ приведены в справочных данных. Сравнение этих данных с экспериментально полученными позволяет установить природу анализируемого вещества.

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

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

§ 27.1. КЛАССИЧЕСКИЕ ПОЛЯРОГРАФЫ

С помощью установки, показанной на рис. 27.1, можно получить полярограмму классического типа (см. рис. 27.2). В классической полярографии на ячейку накладывается медленно меняющееся поляризующее напряжение. Рассмотрим явления, происходящие на ртутно-капельном электроде.

Пусть к ртутному дну приложен плюс источника напряжения, а к ртутной капле — минус. Раствором является электролит, имеющий хорошую электрическую проводимость и содержащий ионы анализируемого вещества (рис. 27.4). В этом случае положительно заряженные ионы раствора подойдут к отрицательно заряженной поверхности капли и образуют слой положительно заряженных ионов вокруг капли. Этот двойной электрический слой можно рассматривать как своеобразный конденсатор, одной из обкладок которого служит заряженная поверхность электрода, а другой — слой ионов, находящихся в приэлектродной области. Ртутно-капельный электрод можно рассматривать как конденсатор с переменной поверхностью; поэтому, когда на ячейку накладываются меняющееся напряжение, по ней течет емкостный ток I_C , зависящий от меняющегося состава раствора.

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

В полярографии в качестве измерительного используют ртутный капельный электрод (РКЭ), который, как правило, является катодом. Анодные процессы на ртутной капле проводить трудно,

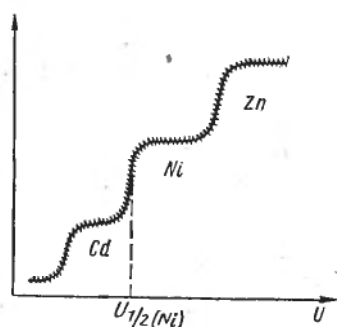


Рис. 27.3. Полярограмма трехкомпонентного раствора

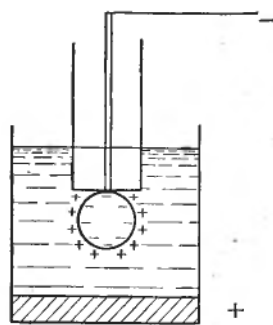


Рис. 27.4. Полярографическая ячейка

так как появляется мешающий процесс — растворение ртути. Уникальной особенностью РКЭ, объясняющей огромную роль полярографии в аналитической практике, является высокая воспроизводимость измерений. Благодаря непрерывному вытеканию ртути поверхность электрода постоянно обновляется, т. е. она не загрязнена продуктами реакции. Среднюю скорость вытекания ртути и период капания (время жизни капли) поддерживают постоянными, что позволяет обеспечить воспроизводимость условий измерения. Периодическое рост капли и ее отрыв приводят к осцилляции тока. На рис. 27.3 показана реальная полярограмма, полученная на полярографе с автоматической записью, где эти осцилляции хорошо видны. Для уменьшения осцилляций обычно используют измерители тока с низким быстродействием.

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

Перенос реагирующих веществ может реализоваться по трем механизмам. Основным механизмом является молекулярная диффузия — перенос частиц под действием градиента концентрации. Второй механизм — миграция, т. е. перемещение частиц под действием градиента электрического потенциала. На перемещение нейтральных частиц электрическое поле в первом приближении не влияет. В полярографии для исключения погрешности измерения, связанной с влиянием электрического поля на скорость отвода ионов к поверхности электрода или на скорость отвода продуктов реакции, в анализируемый раствор вводят индифферентный электролит (например, хлористый калий) — фон. Это позволяет уменьшить падение потенциала при прохождении через раствор тока и практически исключить влияние миграции. Третий механизм переноса — конвекция, т. е. перенос частиц вместе с движущейся анализируемой средой.

Для устранения этих искажений в раствор вводят специальные добавки органических веществ, хорошо адсорбирующихся на ртути. Предположим, что принятыми мерами устранены миграция и конвекция. Поскольку диффузия является единственным механизмом переноса, то силу тока, соответствующую поверхностной концентрации реагирующего вещества, равной нулю, называют *предельным диффузионным током*. В этом случае общая скорость процесса лимитируется диффузией и сила тока определяется градиентом концентрации на поверхности электрода. Для нахождения распределения концентрации необходимо решить дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial C_0}{\partial \tau} = D \left(\frac{2}{r} \frac{\partial C_0}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_0}{\partial r^2} \right), \quad (27.1)$$

где C_0 — концентрация вещества в растворе; D — коэффициент диффузии вещества в растворе; r — расстояние от поверхности электрода до рассматриваемой точки.

Это соотношение, известное под названием 2-го закона диффузии Фика, для сферических координат решают при следующих начальных и граничных условиях: $C_0(r, 0) = C_0'$; $C_0(\infty, \tau) = C_0'$; $C_0(r_0, \tau) = 0$, где r_0 — радиус ртутной капли.

Решение дифференциального уравнения (с некоторыми допущениями) позволяет найти мгновенное значение силы диффузионного тока

$$I_d = nFD \left(\frac{\partial C_0}{\partial r} \right)_{r=r_0} s(\tau) = \frac{nFD^{1/2}}{\pi^{1/2}\tau^{1/2}} C_0' s(\tau), \quad (27.2)$$

где n — число электронов, участвующих в реакции; F — число Фарадея; τ — время от начала образования капли; $s(\tau)$ — площадь поверхности капли как функция времени:

$$s(\tau) = 4\pi r^2(\tau), \quad (27.3)$$

где $r(\tau)$ — радиус капли как функция времени.

Функцию $r(\tau)$ определяют исходя из среднего расхода ртути, вытекающей из капилляра.

Введя числовое значение F , получим

$$I_d = 706 \cdot 10^6 n D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} C_0', \quad (27.4)$$

где m — расход ртути, кг/с; I_d в мкА; D в см²/с; τ в с; C_0' в моль/л.

В формуле (27.4), выведенной Д. Ильковичем, учтено, что поверхность электрода движется навстречу фронту диффузии.

Зависимость предельной силы тока от времени в течение жизни одной капли, построенная по уравнению (27.4), показана на рис. 27.5. В практической полярографии обычно измеряют не мгновенное значение силы тока, а его среднее значение за период τ_1 существования капли. Среднее значение силы диффузионного тока получают интегрированием уравнения (27.4) в пределах от 0 до τ_1 :

$$I_{d \text{ ср}} = 605 \cdot 10^6 n D^{1/2} m^{2/3} \tau_1^{1/6} C_0'. \quad (27.5)$$

Это уравнение лежит в основе количественного анализа при использовании полярографического метода.

Если к ячейке приложено напряжение, которое ниже необходимого для получения предельной силы диффузионного тока, то через ячейку пойдет ток, сила которого зависит от напряжения. В этом случае концентрация отлична от нуля, и уравнение имеет вид

$$I_{\text{ср}} = 605 \cdot 10^6 n D^{1/2} m^{2/3} \tau_1^{1/6} [C_0 - C_{\text{и}}(U)] = A [C_0 - C_{\text{и}}(U)], \quad (27.6)$$

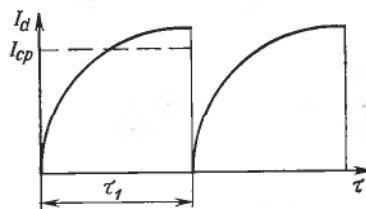


Рис. 27.5. Зависимость предельной силы тока на ртутной капле от времени

где $C_{\text{и}}(U)$ — концентрация ионов у поверхности электрода, являющаяся функцией напряжения U .

Для раскрытия функции $C_{\text{и}}(U)$ в уравнении (27.6) рассмотрим схему на рис. 27.1. Для нее можно составить уравнение

$$U = E_{\text{а}} - E_{\text{к}} + I_{\text{ср}}R, \quad (27.7)$$

где U — внешнее напряжение; $E_{\text{а}}$ и $E_{\text{к}}$ — потенциал соответственно неполяризуемого и поляризуемого электрода (анода и катода); R — сопротивление раствора.

Анализируемое вещество растворяется в хорошо электропроводящем фоне (растворителе), поэтому сопротивлением раствора можно пренебречь. Поверхности неполяризуемого электрода во много раз больше поверхности ртутно-капельного электрода. Через оба электрода проходит ток одинаковой силы, поэтому плотность тока на неполяризуемом электроде в сотни раз меньше плотности тока на поляризуемом электроде и можно считать ее условно равной нулю.

Уравнение (27.7) примет вид

$$U = -E_{\text{к}}. \quad (27.8)$$

Следовательно, внешнее напряжение полностью расходуется на сдвиг потенциала измерительного электрода. Для определения потенциала электрода при протекании тока в уравнение Нернста подставляют концентрацию реагирующего вещества у поверхности электрода. Если, например, на ртутном электроде идет процесс типа $\text{Me}^{n+} + ne^- + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Me}(\text{Hg})$ с образованием амальгамы, то

$$E_{\text{к}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{и}}(U)}{C_{\text{м}}(U)}, \quad (27.9)$$

где $C_{\text{и}}(U)$ и $C_{\text{м}}(U)$ — концентрация ионов металла в растворе и атомов в амальгаме вблизи границы катод — раствор. Из уравнения (27.6)

$$I_{\text{ср}} = A [C_0 - C_{\text{и}}(U)] = I_{d \text{ ср}} - AC_{\text{и}}(U),$$

откуда

$$C_{\text{и}}(U) = (I_{d \text{ ср}} - I_{\text{ср}})/A. \quad (27.10)$$

На поверхности ртутной капли из раствора выделяются частицы вещества, а концентрация их внутри капли равна нулю, поэтому происходит диффузия частиц в глубину капли. По аналогии с уравнением (27.6) можно записать

$$I_{\text{ср}} = 650 \cdot 10^6 n D_{\text{м}}^{1/2} m^{2/3} v_1^{1/6} \cdot C_{\text{м}}(U) = A_{\text{м}} C_{\text{м}}(U), \quad (27.11)$$

где $D_{\text{м}}$, $C_{\text{м}}(U)$ и $A_{\text{м}}$ относятся к атомам металла. Отсюда

$$C_{\text{м}}(U) = I_{\text{ср}}/A_{\text{м}}. \quad (27.12)$$

После подстановки соответствующих величин из уравнений (27.12), (27.10), (27.9) в уравнение (27.8) получим

$$U = U_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{d\text{ ср}} - I_{\text{ср}}}{I_{\text{ср}}}; \quad (27.13)$$

$$U_{1/2} = -E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_M^{1/2}}{D_N^{1/2}}, \quad (27.14)$$

где E_0 — номинальный потенциал, возникающий между электродом и эталонным раствором.

Уравнение (27.14) получено Д. Ильковичем и Я. Гейровским.

Для практических расчетов удобнее использовать уравнение (27.14) в форме

$$I_{\text{ср}} = \frac{I_{d\text{ ср}}}{2} \frac{2}{1 + \exp(-2\xi)}, \quad (27.15)$$

где

$$\xi = \frac{1}{2} \frac{nF}{RT} (U - U_{1/2}). \quad (27.16)$$

При $U = U_{1/2}$ получим $I_{\text{ср}} = I_{d\text{ ср}}/2$. Следовательно, $U_{1/2}$ — это напряжение, при котором сила тока равна половине силы предельного тока (напряжение полуволны).

Напряжение полуволны практически не зависит от концентрации анализируемого вещества, а определяется природой фонового раствора и исследуемого вещества. Для всех известных веществ значение $U_{1/2}$ не превышает -4 В. Естественно, что в этом узком диапазоне существует много веществ с одинаковыми или близкими значениями $U_{1/2}$. Для разделения таких веществ применяют различные растворители (или фоны), способные «раздвигать» потенциалы выделения компонентов раствора.

Функции полярографа следующие.

1. Автоматически изменять напряжение, приложенное к электродам ячейки.

2. Измерять силу диффузионного тока, автоматически записывать полярограмму в прямоугольной системе координат напряжение — сила тока.

3. Обеспечивать изменение точек начала отсчета напряжения и силы тока. При полярографировании нет необходимости проходить весь диапазон напряжений от $+1$ до -4 В. Достаточно установить начальное напряжение вблизи напряжения выделения ионов, а затем с этой точки подать линейно изменяющееся напряжение (развертку). Обеспечение линейной развертки в диапазоне до 5 В связано с большими трудностями, требует сложных приборов. Изменение начального напряжения необходимо при анализе многокомпонентных растворов, когда концентрация первых компонентов значительно превышает концентрацию последующих.

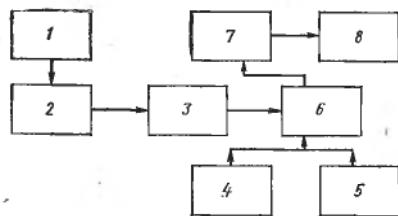


Рис. 27.6. Функциональная схема классического полярографа:

1 и 2 — источник постоянного и поляризующего напряжения; 3 — ячейка; 4 — компенсатор силы емкостного тока; 5 — компенсатор начальной силы тока; 6 — измеритель силы тока; 7 — фильтр; 8 — регистратор

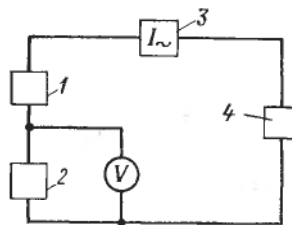


Рис. 27.7. Принципиальная схема полярографа переменного тока:

1 и 2 — генератор постоянного и переменного напряжения; 3 — измеритель переменной составляющей силы тока; 4 — ячейка

Для увеличения точности измерений малых концентраций необходимо увеличить масштаб по оси силы тока, что возможно при перенесении начала координат на уровень предельной силы тока предыдущего компонента.

4. Учитывать емкостную составляющую силы тока, так как он также проходит через ячейку (помимо диффузионного тока), но не дает информации о количестве и качестве анализируемого вещества. Сила емкостного тока зависит от природы фона, а также приложенного напряжения. Среднее значение силы емкостного тока ртутно-капельного электрода

$$I_{C \text{ ср}} = 8,5 \cdot 10^3 m^{2/3} \tau_1^{-1/3} C_y (U - U_{\text{пнз}}), \quad (27.17)$$

где C_y — удельная емкость; $U_{\text{пнз}}$ — потенциал нулевого заряда (постоянная величина для данных электролита и электрода).

Емкостная составляющая силы тока тем больше искажает форму полярограммы, чем меньше определяемая концентрация. Следовательно, для повышения точности необходимо компенсировать емкостную составляющую.

5. Подавлять осцилляции тока, вызванные периодическим ростом и отрывом ртутных капель, так как это снижает разрешающую способность полярографа. На рис. 27.6 приведена функциональная схема классического полярографа. Разрешающая способность полярографов классического типа порядка 50—100, предел обнаружения 10^{-6} моль/л.

§ 27.2. ПОЛЯРОГРАФЫ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Полярографы переменного тока обладают рядом преимуществ: имеют большой предел обнаружения (до $2 \cdot 10^{-8}$ моль/л) и высокую разрешающую способность (порядка 5000); удобны для исследования кинетики электрохимических процессов; могут быть использованы в качестве анализаторов непрерывного действия.

В полярографии переменного тока на ячейку действует суммарное напряжение от двух источников: источника постоянного

поляризующего напряжения и источника переменного напряжения (рис. 27.7).

Рассмотрим обычную полярографическую ячейку (см. рис. 27.1), в которой неполяризуемым электродом служит «ртутное дно», а поляризуемым — ртутно-капельный электрод. Предположим, что в ячейке находится раствор, содержащий фон с одним анализируемым веществом, способным восстанавливаться на ртутно-капельном электроде с образованием амальгамы. При действии суммарного напряжения через ячейку пойдет ток силой

$$I_{\text{я}} = I_{\text{э}} + I_{\text{с}}, \quad (27.18)$$

где $I_{\text{э}}$ — электролитическая составляющая, обусловленная электрохимической реакцией восстановления ионов анализируемого вещества; $I_{\text{с}}$ — емкостная составляющая, определяемая емкостью двойного электрического слоя.

Силу электрического тока можно представить в виде суммы постоянной $I_{=}$ и переменной I_{\sim} составляющих:

$$I_{\text{э}} = I_{=} + I_{\sim}. \quad (27.19)$$

В качестве полезной составляющей в полярографии переменного тока используют переменную составляющую электролитического тока, другая составляющая является помехой. В основном используют переменные напряжения: синусоидальное, прямоугольное и трапецеидальное.

Если на ячейку вместе с постоянным поляризующим напряжением подать переменное синусоидальное напряжение e с постоянной и достаточно малой амплитудой E_m и постоянной круговой частотой ω , то $e = E_m \sin \omega t$ при $E_m < RT/F = 25$ мВ. Через ячейку пойдет переменный электролитический ток синусоидальной формы той же частоты, но сдвинутый по фазе на угол ψ , т. е.

$$I = I(U) \sin(\omega t + \psi). \quad (27.20)$$

Амплитуда переменного тока $I(U)$ зависит от поляризующего напряжения на ячейку. Если изменять поляризующее напряжение, то амплитуда переменного тока тоже будет изменяться, т. е. переменный ток будет модулирован по амплитуде. Зависимость амплитуды переменного электролитического тока от постоянного напряжения на ячейке называется полярограммой переменного тока.

П. Делахей вывел уравнение полярограммы переменного тока

$$I(U) = I_{\text{max}} / \text{ch}^2 \xi, \quad (27.21)$$

где

$$\xi = \frac{1}{2} \frac{nF}{RT} (U - U_{1/2});$$

$$I_{\text{max}} = I(U)_{U=U_{1/2}} = \frac{n^2 F}{4RT} s D^{1/2} \omega^{1/2} \cdot E_m C_0 = AC_0. \quad (27.22)$$

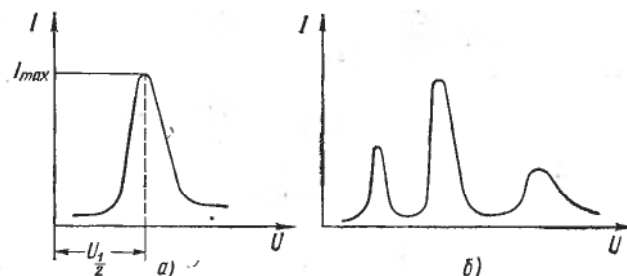


Рис. 27.8. Полярограммы переменного тока для однокомпонентного (а) и многокомпонентного (б) растворов

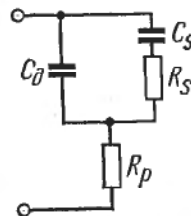
Из уравнений (27.21) и (27.22) видно, что при $U = U_{1/2}$ полярограмма имеет максимум (рис. 27.8, а). Если раствор содержит несколько компонентов, то полярограмма имеет несколько максимумов (рис. 27.8, б). Ордината максимума пропорциональна концентрации, а соответствующее этому максимуму напряжение характеризует природу вещества. Если подсчитать для определенных условий силу предельного тока обычной полярограммы и для этих же условий определить амплитуду переменного тока при переменном напряжении в несколько милливольт и частоте несколько десятков герц, то окажется, что амплитуда переменного тока может превышать силу предельного тока.

Объясняется это тем, что для электрода, у которого скорости электродных процессов в прямом и обратном направлениях достаточно велики, наложение переменного напряжения в течение одного полупериода повышает потенциал электрода. В этом случае на электроде преобладают процессы восстановления ионов, и на его поверхности накапливаются продукты восстановления. В следующий полупериод потенциал электрода снижается, и накопившиеся продукты восстановления легко окисляются. В результате под действием переменного напряжения у поверхности электрода происходит попеременное восстановление и окисление, поэтому через поверхность проходит переменный электролитический ток. При повышении частоты сила тока увеличивается, так как за уменьшенное время полупериода фронт диффузии отойдет от поверхности электрода на меньшее расстояние.

Наличие фазового сдвига между переменным напряжением на ячейке и силой тока свидетельствует о комплексном характере сопротивления ячейки по переменному току. Это комплексное сопротивление называется фарадеевским импедансом. Фарадеевский импеданс представляет собой последовательно (или параллельно) соединенную цепь из активной составляющей R_s , называемой поляризационным сопротивлением, и реактивной составляющей C_s , называемой псевдоемкостью.

На рис. 27.9 приведена эквивалентная электрическая схема ячейки: C_d — емкость двойного слоя; R_p — сумма последова-

Рис. 27.9. Эквивалентная электрическая схема ячейки при наложении на нее переменного напряжения



тельно включенных сопротивлений раствора, капилляра, генератора и других элементов измерительной цепи. При выводе основных закономерностей прохождения переменного тока через фарадеевский импеданс влиянием C_d и R_p обычно пренебрегают. При наложении синусоидального напряжения на ячейку даже при отсутствии анализируемого вещества в цепи пойдет емкостный ток, обусловленный наличием емкости двойного электрического слоя.

Сила этого тока

$$I_C = \omega s C_d(U) E_m, \quad (27.23)$$

где $C_d(U)$ — удельная дифференциальная емкость двойного слоя.

Из сравнения уравнений (27.22) и (27.23) видно, что сила емкостного тока пропорциональна частоте, а электролитический ток пропорционален корню квадратному из частоты; поэтому при увеличении частоты переменного напряжения отношение полезный сигнал — помеха уменьшается. При измерении малых концентраций сила емкостного тока может во много раз превышать силу электролитического тока. Совершенство полярографа переменного тока определяется в основном его способностью устранять помехи, вызываемые емкостным током. Необходимо также учитывать наличие переменной составляющей силы тока, которая при анализе многокомпонентных растворов может искажать результаты или снижать разрешающую способность прибора, поэтому принимают специальные меры для ограничения влияния постоянного тока.

Для разделения электролитической и емкостной составляющих в полярографии переменного тока с синусоидальным напряжением используют факт, что вектор емкостной составляющей силы тока сдвинут на 90° относительно питающего напряжения, а вектор электролитического тока имеет с ним синфазный характер. Изменяя вектор активной составляющей, можно исключить влияние вектора емкостной составляющей силы тока. Зависимость вектора активной составляющей электролитического тока ячейки от поляризующего напряжения называется *вектор-полярограммой*, а соответствующий полярограф — *вектор-полярографом*.

При одинаковых концентрациях отношение сигнал — помеха в вектор-полярографии меньше, чем в классической полярографии, но чувствительность вектор-полярографии выше. Это объясняется более благоприятными законами формирования сигнала.

На рис. 27.10 приведена функциональная схема вектор-полярографа, разработанного С. Б. Цфасманом. Компенсатор 4 служит

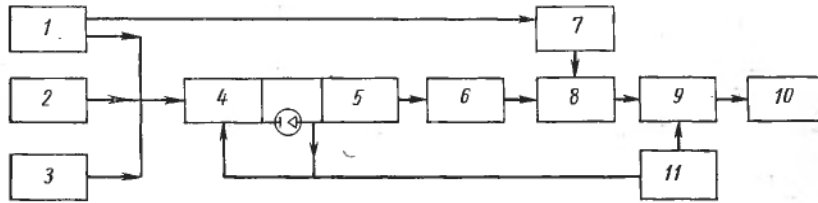


Рис. 27.10. Функциональная схема вектор-полярографа:
 1, 2 и 3 — источник соответственно синусоидального постоянного и поляризующего напряжения; 4 — компенсатор; 5 — измеритель силы тока; 6 — усилитель; 7 — блок управления фазовым детектором; 8 — фазовый детектор; 9 — запоминающее устройство; 10 — регистратор; 11 — капельный селектор

для поддержания постоянных значений поляризующего и переменного напряжений на ячейке независимо от силы протекающего тока и для обеспечения постоянного внутреннего сдвига фаз при изменении измерительного сопротивления. Фазовый детектор 8 позволяет отделить электролитическую составляющую силы тока от емкостной составляющей.

Капельный селектор 11 используют для исключения осцилляций, вызванных падением и ростом капли. В результате на запоминающее устройство 9 сигнал поступает только в определенный момент существования капли. Запоминающее устройство держит это значение на регистраторе 10 до момента поступления сигнала, снятого со следующей капли. Полярограмма при этом ступенчатая (рис. 27.11).

Полярография с применением переменного напряжения прямоугольной формы разработана английским ученым Баркером. Метод состоит в том, что на линейно изменяющееся поляризующее напряжение накладывается переменное напряжение прямоугольной формы. При прямоугольной форме напряжения сила переменного тока электрохимической реакции в течение каждого полупериода затухает по закону $\tau^{-1/2}$, а емкостного — по закону $e^{-\tau/RC}$

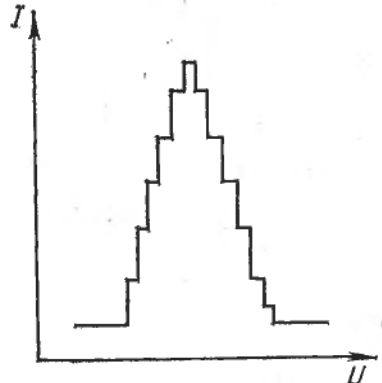


Рис. 27.11. Реальная вектор-полярограмма

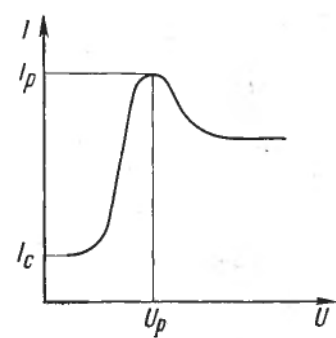


Рис. 27.12. Осциллографическая полярограмма

(R — суммарное омическое сопротивление раствора, капилляра, капельного селектора; C_0 — емкость двойного слоя). Если время полупериода переменного напряжения значительно превышает постоянную времени цепи ячейки, то к концу каждого полупериода сила емкостной составляющей силы тока практически затухает до нуля; сила электролитического тока имеет конечное значение. Следовательно, если измерять силу тока, проходящего через ячейку в конце каждого полупериода, то можно получить чистый сигнал без внутренней помехи. Это позволяет значительно повысить чувствительность метода.

Брыксыным И. Е. и Салихджановой Р. М.-Ф. предложен метод полярографии переменного тока с трапецеидальным переменным напряжением. Силу тока электрохимической реакции определяют при прохождении плоского участка трапеции, как при прямоугольной форме напряжения. При трапецеидальной форме напряжения амплитуда емкостного тока гораздо меньше, чем при прямоугольной форме.

§ 27.3. ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ПОЛЯРОГРАФЫ

В осциллографической полярографии используют динамические характеристики, которые представляют собой зависимость мгновенного значения силы тока, проходящего через ячейку, от мгновенного значения, приложенного к ней напряжения. Скорости увеличения напряжения варьируют в пределах от нескольких десятков милливольт до сотен вольт в секунду. Сигнал записывают на осциллографической трубке.

Если полярографирование происходит на ртутно-капельном электроде, то весь диапазон напряжения приходится на одну каплю в определенный момент ее жизни (рис. 27.12). Вначале, при малом напряжении сила тока мала; это обусловлено протеканием емкостного тока. При дальнейшем увеличении напряжения сила тока резко возрастает в связи с достижением потенциала выделения на электроде. Но одновременно с увеличением силы тока происходит обеднение приэлектродной области и скорость изменения силы тока уменьшается. Внешняя граница диффузионного слоя анализируемых ионов удаляется от электрода и сила тока уменьшается. Практически установлено, что сила тока, соответствующая вершине полярограммы, пропорциональна концентрации раствора. Этим свойством можно пользоваться для количественного анализа.

Выражение для пика силы тока имеет вид

$$I_p = kn^{3/2} s (\tau) D^{1/2} v^{1/2} C_0, \quad (27.24)$$

где k — постоянный числовой коэффициент; n — число электронов, участвующих в реакции; v — скорость изменения напряжения (развертка).

Напряжение, соответствующее пику силы тока:

$$U_p = U_{1/2} + \frac{RT}{nF} \text{ или } U_p = U_{1/2} + 0,025/n. \quad (27.25)$$

Из уравнений (27.24) и (27.25) можно сделать следующие выводы: сила тока, соответствующая пику, пропорциональна концентрации и зависит от корня квадратного из скорости развертки; напряжение, соответствующее пику силы тока, характеризует природу анализируемого вещества и не зависит от его концентрации.

Сила емкостной составляющей тока в осциллографической полярографии определяется уравнением $I_c = sC_d(U)v$, где $C_d(U)$ — удельная дифференциальная емкость. Сила емкостной составляющей тока пропорциональна скорости развертывающего напряжения, поэтому повышать чувствительность при определении силы диффузионного тока увеличением скорости изменения напряжения можно лишь в ограниченных пределах.

Осциллографический полярограф в основном используют для исследовательской практики, а также для наблюдения быстро протекающих процессов. Разрешающая способность осциллографического полярографа составляет несколько тысяч, предел обнаружения $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

В настоящее время полярографический метод анализа является одним из наиболее чувствительных и точных методов, позволяющих проводить как количественный, так и качественный анализ.

Для использования при автоматическом контроле технологических процессов наиболее удобны переменного-токовая и осциллографическая полярография, так как эти методы обладают высокой разрешающей способностью, что необходимо при контроле технологических процессов.

Глава 28

ДИЭЛЬКОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

§ 28.1. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ. ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ СХЕМЫ ЗАМЕЩЕНИЯ ДАТЧИКА

Диэлькометрия относится к электрофизическим методам исследования состава и свойств веществ. Метод основан на взаимодействии электромагнитного поля с веществом, находящимся в межэлектродном пространстве измерительной ячейки (емкостного датчика). В инженерной практике диэлькометрию используют при контроле и измерении концентрации, плотности, влажности, сплошности среды, степени отверждения полимеров и т. п.

Рассмотрим основные диэлектрические характеристики вещества.

Относительная диэлектрическая проницаемость (ДП) изоляционного материала ϵ — это отношение емкости конденсатора C_x , в котором пространство между электродами и около них целиком заполнено рассматриваемым изоляционным материалом, к емкости C_p (рабочей емкости) электродов той же конфигурации в вакууме: $\epsilon = C_x/C_p$. Емкость $c_p = c_0 + c_k$, где c_0 и c_k — геометрическая и краевая емкость.

Абсолютная ДП изоляционного материала ϵ_a является произведением ϵ на диэлектрическую постоянную ϵ_0 (абсолютную ДП вакуума): $\epsilon_a = \epsilon_0 \epsilon$.

Комплексная диэлектрическая проницаемость $\bar{\epsilon}$ определяется ДП ϵ' и коэффициентом диэлектрических потерь ϵ'' : $\bar{\epsilon} = \epsilon' - j\epsilon''$, где ϵ' — активная составляющая диэлектрической проницаемости; $j = \sqrt{-1}$.

Угол диэлектрических потерь δ изоляционного материала — это угол, дополняющий угол сдвига фаз приложенного напряжения и обусловленной им силы тока до $\pi/2$ рад, при условии, что диэлектрик конденсатора идеальный.

Тангенс угла диэлектрических потерь изоляционного материала $\operatorname{tg} \delta = \epsilon''/\epsilon'$.

Коэффициент диэлектрических потерь изоляционного материала $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$.

Простейшим электрическим аналогом системы, состоящей из электродов и находящегося между ними несовершенного диэлектрика, является параллельное соединение проводимости и емкости (рис. 28.1). Если к параллельно соединенным проводимости G_p и емкости C_p приложить напряжение, меняющееся во времени по синусоидальному закону, то через систему потечет ток

$$I = (G_p + j\omega C_p) U_0 e^{j\omega t}, \quad (28.1)$$

где G_p — проводимость среды, См; C_p — емкость ячейки с веществом (без учета краевых емкостей), Ф; $U_0 e^{j\omega t}$ — подводимое напряжение, В; I — полная сила тока в рассматриваемой системе, А.

Для плоского конденсатора с площадью электродов s (м²) и расстоянием между ними h (м) при отсутствии приэлектродных процессов для несовершенного диэлектрика можно записать следующие соотношения (без учета сопротивления и индуктивности подводящих проводов и электродов):

$$\begin{aligned} G_p &= (\kappa_0 + \omega \epsilon_0 \epsilon'') \frac{s}{h} = C_0 \left(\frac{\kappa_0 + \omega \epsilon_0 \epsilon''}{\epsilon_0} \right); & C_p &= \epsilon_0 \epsilon' \frac{s}{h} = \\ &= C_0 \epsilon'; & U_0 e^{j\omega t} &= E h, \end{aligned} \quad (28.2)$$

где κ_0 — удельная электрическая проводимость; ω — круговая частота; E — напряженность электрического поля,

$$C_0 = \epsilon_0 s/h. \quad (28.3)$$

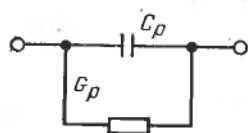


Рис. 28.1. Идеализированная электрическая эквивалентная схема замещения емкостной ячейки с веществом на фиксированной частоте

Соотношения (28.2) можно использовать для расчета диэлектрических характеристик веществ ϵ' , ϵ'' , $\operatorname{tg} \varphi$ по результатам экспериментальных измерений емкости C_p ячейки и ее проводимости G_p . Таким образом, определение диэлектрических свойств вещества сводится к измерению электрических параметров емкостной ячейки. Именно на этом принципе и основана работа большей части приборов, предназначенных для диэлькометрических измерений.

Произведение $\epsilon_0 s/h$ в соотношении (28.3) называют геометрической емкостью ячейки C_0 , а соотношение $s/h = k$ — геометрической константой ячейки.

Для ячейки с плоскопараллельными электродами (рис. 28.2, а)

$$C_0 = \epsilon_0 bl/h; \quad k = bl/h, \quad (28.4)$$

где b и l — ширина и длина электродов; h — зазор между электродами.

Для ячейки с дисковыми параллельными электродами (рис. 28.2, б) $C_0 = \epsilon_0 \pi r^2/h$; $k = \pi r^2/h$, где r — радиус дискового электрода.

Для ячейки с цилиндрическими электродами (рис. 28.2, в)

$$C_0 = \epsilon_0 2\pi l / \ln(D/d); \quad k = 2\pi l / \ln(D/d), \quad (28.5)$$

где D — внутренний диаметр внешнего электрода; d — внешний диаметр внутреннего электрода.

Соотношения (28.3)—(28.5) справедливы при условии однородности электрического поля в рабочей полости ячейки.

В реальных условиях на концах электродов электрическое поле неоднородно, а это приводит к появлению неучтенных крае-

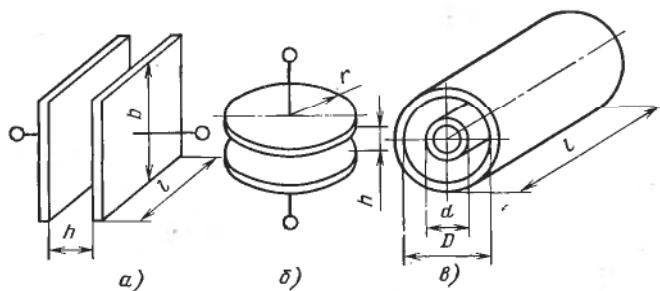


Рис. 28.2. Электроды емкостных датчиков (ячеек) с внутренним полем

вых емкостей. Схема замещения ячейки с веществом, соответствующая интервалу частот, сложнее схемы на рис. 28.1, так как ϵ'' и ϵ' — частотно-зависимые величины. Кроме того, на переменном токе в материале электродов и на границе раздела электрод — вещество происходят физические явления, зависящие от частоты; эти явления также необходимо учитывать при анализе результатов измерения диэлектрических свойств веществ.

Схемы замещения широко применяют для исследования электромагнитных процессов и расчета параметров измерительной ячейки с использованием стандартных методов расчета электрических цепей. Схемы замещения ячеек необходимы для: определения силы тока и напряжения в ячейке; анализа частотных, временных и температурных характеристик ячейки с веществом; выяснения влияния начальных параметров емкостной ячейки на результаты определения ϵ' , ϵ'' , $\operatorname{tg} \delta$; выбора оптимальной конструкции ячейки, ее геометрических размеров и условий нормальной эксплуатации.

В зависимости от частоты электромагнитного поля различают группы методов диэлькометрии в радиочастотном, сверхвысоко-частотном (СВЧ) и оптическом диапазонах. Радиочастотный диапазон волн (длина волн λ до 10 м, частота колебаний 0—30 МГц) характеризуется наибольшими значениями диэлектрических параметров ϵ' , ϵ'' и $\operatorname{tg} \delta$.

В качестве емкостных датчиков используют конденсаторы, конструкцию и размеры которых выбирают в соответствии с требованиями для каждой конкретной задачи измерения. Емкостные датчики относятся к параметрической группе датчиков, которая характеризуется тем, что измеряемая или контролируемая физическая величина преобразуется в параметр электрической цепи — эффективную емкость или эффективную проводимость.

Емкостные датчики можно классифицировать следующим образом:

- по принципу действия — с изменяющимся зазором; с изменяющейся площадью поверхности электродов; с изменяющимися диэлектрическими свойствами;

- по способу подвода материала к чувствительному элементу — погружные, накладные и проточные;

- по виду выходного сигнала с датчика — непрерывных и дискретных измерений;

- по виду контакта электродной системы с измеряемой средой — контактные и бесконтактные.

Перечисленные типы датчиков, в свою очередь, подразделяются на датчики с внутренним (сосредоточенным) и внешним (рассеянным) полем. В преобразователях с внутренним полем основная часть электрического поля заключена в объемной системе, ограниченной электродами, и пронизывает исследуемую среду в поперечном направлении (для проточных ячеек). Наиболее распространенными электродами этих преобразователей являются

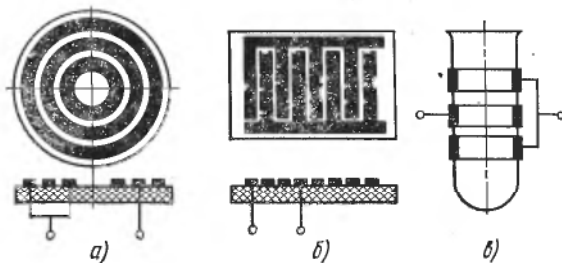


Рис. 28.3. Емкостные датчики с рассеянным полем

параллельные пластины различной конфигурации и цилиндры (см. рис. 28.2).

Емкостные преобразователи с внешним полем в общем случае представляют собой изоляционную подложку, на которую нанесены электроды в виде определенного рисунка: концентрических колец, спирали Архимеда и др. Электрическое поле пронизывает среду в продольном направлении.

Для исследования сыпучих материалов применяют датчики с внешним (рис. 28.3) и внутренним (см. рис. 28.2) полем. Обычно такие датчики снабжены устройством для поддержания постоянной плотности засыпки, что исключает погрешность измерения диэлектрических характеристик, вызванную колебаниями гранулометрического состава исследуемого продукта. Датчики подобных конструкций применяют также для контроля состава и свойств веществ на потоке. Для твердых листовых материалов в основном используют накладные датчики внешнего поля (рис. 28.3, а и б).

Для исследования жидких материалов главным образом применяют емкостные датчики с внутренним полем (см. рис. 28.2), иногда — датчики с внешним полем (рис. 28.3, в). К основным требованиям к электродной системе емкостного датчика, предназначенного для исследования жидкостей в лабораторных условиях, следует отнести: легкость разборки и сборки; возможность очистки электродов и заполнения их

без нарушения относительного положения электродов; небольшой объем исследуемой жидкости; отсутствие взаимного влияния материала электродов и жидкости; простоту контроля температуры; отсутствие контакта изоляционных деталей с жидкостью. В ячейке не должно быть слишком ко-

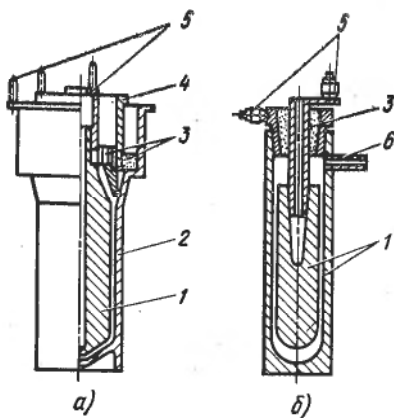


Рис. 28.4. Емкостные датчики для исследования жидких диэлектриков: с охранным (а) и без охранным (б) электродом:

1 и 2 — рабочие электроды; 3 — изоляторы; 4 — охранный электрод; 5 — выводы; 6 — переливной штуцер

ротких путей утечки и острых углов, в противном случае снижается точность измерения. Конструкции ячеек, имеющих указанные свойства, приведены на рис. 28.4. Electroды изготовлены из коррозионно-стойкой стали, а изоляторы — из боросиликатного стекла или плавленого кварца.

Метод диэлькометрии теоретически наиболее разработан для диэлектрических сред, не содержащих свободных зарядов, которые способны при наложении внешнего электрического поля создавать токи проводимости; поэтому в дальнейшем при изложении способов измерения диэлектрических характеристик веществ будем считать, что исследуемый продукт является идеальным диэлектриком. Такое предположение для большей части чистых диэлектрических сред практически выполняется. Наряду с этим будем считать, что на электродах не происходит явления поляризации и электромагнитные процессы в металлических частях датчика существенно не влияют на результат измерения.

§ 28.2. МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЕЩЕСТВ

Выбор метода измерения зависит от диэлектрической проницаемости ϵ' , диэлектрических потерь, диапазона температур и частот, в котором производят измерения.

Все известные методы измерения диэлектрических характеристик веществ до сверхвысокочастотного диапазона можно разделить на *нулевые и резонансные*.

Нулевые методы используют при частотах до ~ 50 МГц. Для измерения ДП и тангенса угла диэлектрических потерь можно использовать как прямой метод (одноразового уравнивания), так и метод замещения, предполагающий регулировку моста (главным образом одного плеча) с образцом и без него (метод двойного уравнивания).

В практике измерений обычно используют: мост Шеринга (с емкостными плечами), трансформаторный мост с индуктивной связью и параллельный Т-образный мост.

Мост Шеринга (28.5) является классическим прибором для измерения ДП и тангенса угла диэлектрических потерь. Его используют в диапазоне частот от промышленных (50—60 Гц) и выше (порядка до 100 кГц) при емкости примерно от 50 до 1000 пФ. Мост представляет собой четырехточечную схему с нуль-прибором НП; два плеча схемы являются емкостными (ячейка с емкостным сопротивлением Z_x и емкость C_N без потерь), а два других содержат резисторы R_1 и R_2 , причем переменный резистор R_1 в плече, противоположном ячейке, зашунтирован конденсатором C_1 переменной емкости. Если ячейку с веществом представить в виде эквивалентной схемы замещения, состоящей из последовательно соединенных резистора R_s и конденсатора C_s , то для сбалансированного состояния моста можно записать

$$C_s = C_N R_1 / R_2; \operatorname{tg} \delta_x = \omega C_s R_s = \omega C_1 R_1; \epsilon'_x = C_s / C_p,$$

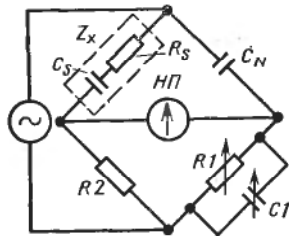


Рис. 28.5. Принципиальная схема моста Шеринга

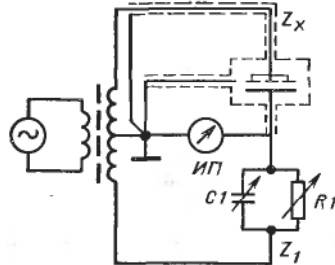


Рис. 28.6. Схема трансформаторного моста с индуктивной связью

где $\operatorname{tg} \delta_x$ — тангенс угла диэлектрических потерь исследуемого вещества; C_1 — емкость конденсатора CI ; ϵ'_x — диэлектрическая проницаемость вещества; C_p — рабочая емкость датчика.

Схема трансформаторного моста с индуктивной связью показана на рис. 28.6.

При равновесии моста отношение комплексных сопротивлений Z_x и Z_1 равно векторному отношению напряжений U_1/U_2 . Если это соотношение известно, то Z_x легко определить по величине Z_1 : $Z_x/Z_1 = U_1/U_2$. В идеальном мосте отношение напряжений $U_1/U_2 = \omega_1/\omega_2 = k$, где ω_1 и ω_2 — число витков индуктивно связанных плеч. Таким образом можно записать, что $Z_x = kZ_1$.

При параллельной схеме замещения ячейки

$$Z_x = 1/[j\omega(\epsilon'_x - j\epsilon''_x)C_p].$$

Приняв во внимание, что уравнивающим сопротивлением Z_1 является параллельное соединение конденсатора CI переменной емкости и переменного резистора $R1$ (т. е. $Z_1 = R_1 + j\omega C_1$), можно записать равенство

$$k(\epsilon'' + j\omega\epsilon')C_p = R_1 + j\omega C_1,$$

откуда $\epsilon'' = R_1/k$; $\epsilon' = C_1/(kC_p)$.

Такие мосты применяют в диапазоне от промышленных частот вплоть до радиочастот порядка нескольких десятков мегагерц.

Резонансные методы наиболее распространены при измерениях высокочастотной ДП (диапазон частот от 10 кГц до нескольких сотен мегагерц). Известно много вариантов этих методов. Рассмотрим только основные методы: *контурные* и *генераторные*.

Контурные методы основаны на использовании одного генератора высокой частоты с колебательным контуром, в который вводят испытуемый конденсатор C_x ; генератор работает в режиме постоянной силы тока. Общий принцип контурных методов основан на том, что по изменению параметров колебательного контура при присоединении к нему конденсатора, заполненного исследуемым веществом, можно определить параметры указанного кон-

денсатора. Параметры емкостной ячейки с веществом определяют методами вариации частоты, а также активной и реактивной проводимости. В обоих случаях измерительный колебательный контур настраивают в резонанс дважды: без измерительной ячейки и с измерительной ячейкой. Такой способ измерения получил название метода замещения.

Резонансные контурные методы вариации частоты, активной и реактивной проводимости могут быть реализованы в измерителях добротности — Q -метрах.

В схеме Q -метра используют высокочастотный генератор Γ (рис. 28.7). Частоту генератора можно изменять в зависимости от целей измерений. С генератором слабо связан через резистор R измерительный контур, содержащий сменную катушку индуктивности L и переменный эталонный конденсатор C , снабженный лимбом. Исследуемый конденсатор (ячейку) включают параллельно эталонному конденсатору или последовательно со сменной катушкой индуктивности. Генератор работает в режиме постоянной силы тока ($I = \text{const}$). Силу тока регистрирует миллиамперметр. Наступление резонанса в колебательном контуре отмечается вольтметром B , проградуированном в относительных единицах напряжения (добротности Q контура):

$$Q = U/(RI),$$

где U — напряжение на конденсаторе; R — сопротивление связи; I — сила тока.

Если измерительную ячейку подключить параллельно эталонному конденсатору и учесть слабую связь генератора с измерительным контуром, то рассмотренную схему можно преобразовать в параллельный колебательный контур (рис. 28.8). Методика измерений заключается в следующем. Не присоединяя ячейку (датчик), эталонным конденсатором C настраивают контур в резонанс, измеряют вольтметром B добротность контура Q_1 , отсчитывают емкость C_1 конденсатора и находят проводимость контура $G_K = \omega C_1/Q_1$. Далее подключают датчик и, изменяя емкость конденсатора C , снова добиваются резонанса уже при другом значении емкости переменного конденсатора C_2 . Измеряют новое значение добротности контура Q_2 . Поскольку частота не меняется,

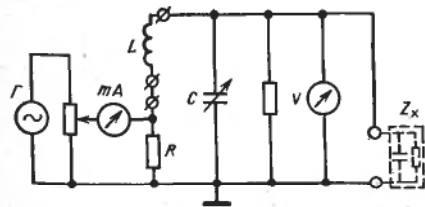


Рис. 28.7. Принципиальная схема Q -метра

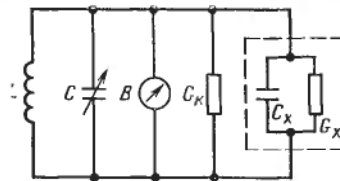


Рис. 28.8. Эквивалентная схема колебательного контура Q -метра с емкостной ячейкой

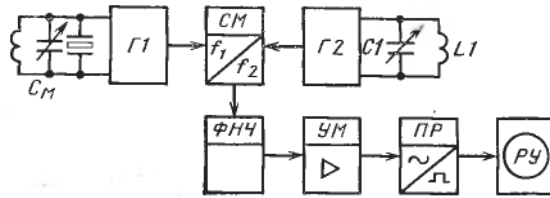


Рис. 28.9. Структурная схема F-метра

то суммарная емкость контура при второй настройке в резонанс $C_2 + C_x$ должна быть равна емкости C_1 ; отсюда $C_x = C_1 - C_2$.
Общая активная проводимость

$$G_k + G_x = \omega (C_2 + C_x) / Q_2 = \omega C_1 / Q_2.$$

Используя выражение для проводимости G_k , получим

$$G_x = \omega C_1 \left(\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1} \right).$$

Тангенс угла диэлектрических потерь

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G_x}{\omega C_x} = \frac{C_1}{C_1 - C_2} \left(\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1} \right)$$

$$\text{и } \varepsilon'' = \frac{C_1}{C_2} \left(\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1} \right).$$

Две последние формулы справедливы только на частотах, не превышающих 5—10 МГц. При измерениях на повышенных частотах сказывается влияние паразитных параметров как самого контура Q-метра, так и емкостного датчика. В этих случаях следует учитывать величину паразитных параметров и применять более совершенные методы измерения.

Генераторные методы предполагают наличие либо двух генераторов (одного образцового с фиксированной частотой и второго рабочего, частота которого изменяется вследствие изменения параметров емкостного датчика, включенного в контур этого генератора), либо одного генератора, параметры работы которого изменяются в зависимости от параметров испытуемого образца.

Приборы, основанные на первом методе и реагирующие на изменение реактивной составляющей комплексного сопротивления, получили название F-метров (метод биений). Выходной сигнал возникает в результате биений двух высокочастотных колебаний, создаваемых генератором переменной частоты $G1$ (рис. 28.9), в контур которого включен измерительный преобразователь, и генератором фиксированной частоты $G2$. Выходные напряжения генераторов подаются на смеситель SM , и на его выходе возникает спектр комбинационных составляющих, среди которых имеется и полезный сигнал $F = f_1 - f_2$, выделяемый фильтром низких частот $\Phi H \check{C}$. После усиления усилителем мощности $УМ$ этот сигнал подается на импульсный преобразователь-ограничитель $ПР$,

а затем в регистрирующее устройство *РУ*. Когда частоты генераторов равны (момент резонанса), т. е. $f_1 = f_2$ и $F = 0$, регистрирующее устройство фиксирует момент резонанса.

Измерения производят следующим образом. В колебательный контур генератора *Г1* включают незаполненный конденсатор, емкость которого принимают равной *C* (рабочая емкость), а измерительный конденсатор C_m устанавливают в нулевое положение. После этого генератор *Г2* настраивают в резонанс с генератором *Г1*, изменяя емкость C_1 градуированного конденсатора. Так как частота колебаний генератора *Г1* определяется емкостью пустой ячейки (емкость подводящих проводов и другие паразитные емкости пренебрежимо малы по сравнению с емкостью C_1 , начальной емкостью конденсатора C_m и индуктивностью L_2), то отсчет по емкости C_1 конденсатора дает емкость *C*. Затем ячейку заполняют исследуемым веществом; в результате емкость увеличивается в ϵ' раз, и изменяется частота генератора *Г1*. Это изменение частоты обнаруживается регистрирующим устройством *РУ*, нового положения резонанса достигают теперь изменением емкости C_m градуированного конденсатора до наступления такого момента, когда $f_1 = f_2 = 0$.

Диэлектрическую проницаемость ДП можно вычислить по формуле $\epsilon' = (C_1 + C_m)/C_1$. При наличии потерь в исследуемом веществе точность определения ДП понижается.

Генераторные методы с одним измерительным генератором получили название автогенераторных.

Автогенераторные методы измерений отличаются от других высокочастотных резонансных методов тем, что выходной сигнал автогенераторного прибора непосредственно связан с параметрами режима автогенератора. В автогенераторных приборах отсутствует внешний генератор, а измерительный преобразователь (емкостной датчик) включен в качестве элемента схемы автогенератора, амплитуда, частота, фаза и режим автоколебаний которого определяются параметрами этого измерительного преобразователя.

На рис. 28.10 приведена структурная схема автогенераторного измерительного прибора с емкостным преобразователем, включенным в колебательный контур; сигнал в виде напряжения на контуре после детектирования усиливается по току и подается на отсчетно-регистрающее устройство. Отличительная особенность резонансного автогенераторного метода измерений — использование сигнала, непосредственно связанного с параметрами режима автогенератора.

Описанные методы измерения обеспечивают определение ДП с точностью $\pm 1\%$ и тангенса угла диэлектрических потерь с точ-



Рис. 28.10. Структурная схема автогенераторного измерительного прибора

ностью $\pm(5\% + 0,0005)$. При низких частотах емкость можно измерять с точностью $\pm(0,1\% + 0,02 \text{ пФ})$, а тангенс угла диэлектрических потерь — с точностью $\pm(2\% + 0,00005)$. При более высоких частотах точность измерения емкости может снизиться до $\pm(0,5\% + 0,1 \text{ пФ})$, а тангенса угла диэлектрических потерь — до $\pm(2\% + 0,0002)$.

Глава 29

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА РАСТВОРОВ

Оптические методы контроля концентрации растворов широко распространены как в лабораторной, так и в промышленной практике. Использование известных законов распространения света позволило создать целый ряд приборов аналитического контроля. Область их практического применения расширяется с каждым годом.

§ 29.1. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ РЕФРАКТОМЕТРЫ

Рефрактометрический метод анализа жидких сред основан на использовании зависимости показателя преломления бинарной смеси от соотношения ее компонентов.

Как известно, показатель преломления определяют как отношение (рис. 29.1) синуса угла падения α (угол между падающим лучом и нормалью NN к поверхности раздела двух сред, проходящей через точку падения луча) к синусу угла преломления β (угол между преломленным лучом и той же нормалью NN). Эта величина, постоянная для двух сред, равна отношению скоростей распространения световых волн в первой (v_1) и второй (v_2) средах, т. е.

$$\sin \alpha / \sin \beta = v_1 / v_2 = n. \quad (29.1)$$

Когда первая среда — «пустота», показатель преломления называют абсолютным показателем преломления. При переходе светового потока из одного вещества в другое говорят об относительном показателе преломления второго вещества по отношению к первому.

Абсолютный показатель преломления вещества

$$N = c/v,$$

где c — скорость света в пустоте; v — скорость света в веществе.

Для видимых лучей света при температуре 0°C и давлении 101325 Па показатель пре-

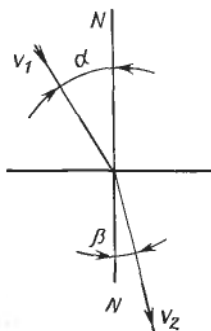


Рис. 29.1. Схема преломления светового луча на границе раздела двух сред

ломления воздуха $n_0 = 1,000293$. Обычно его принимают равным 1. В связи с этим для получения абсолютного значения показателя преломления, определяемого при обычных условиях (в воздухе), значение n необходимо умножить на n_0 , т. е.

$$N \doteq n_0 n.$$

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

$$\frac{C_1}{C_2} = k \frac{n - n_2}{n_1 - n}, \quad (29.2)$$

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

Проведя расчеты в объемных долях, т. е. при $k = 1$, с учетом, что при этом $C_1 + C_2 = 100\%$, для определяемой концентрации $C_1 = C_x$ и $C_2 = 100\% - C_x$, получим

$$C_x = \frac{n_x - n_2}{n_1 - n_2} 100.$$

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

$$n_x = n_2 + k C_x. \quad (29.3)$$

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

Наибольшее распространение в промышленной практике получили автоматические рефрактометры, использующие метод разностной призмы. Кюветный преобразователь такого рефрактометра состоит из двух или трех полых призм (рис. 29.2), одна из которых заполнена эталонной (сравнительной) жидкостью со средним значением показателя преломления $n_{\text{ср}}$.

Отклонение светового пучка на выходе такого кюветного преобразователя определяют для двухпризменного кюветного преобразователя (рис. 29.2, а) как $\sin \beta = (n_x - n_{\text{ср}}) \operatorname{tg} \alpha$, а для трехпризменного кюветного преобразователя (рис. 29.2, б) как $\sin \beta = 2 (n_x - n_{\text{ср}}) \operatorname{tg} (\alpha/2)$.

В соответствии с формулой (29.3) $n_{\text{ср}} = n_2 + k C_{\text{ср}}$ и $n_x - n_{\text{ср}} = k (C_x - C_{\text{ср}})$. Обозначив $\Delta n = n_x - n_{\text{ср}}$ и $\Delta C = C_x - C_{\text{ср}}$, получим соответственно: $\sin \beta = k \Delta C \operatorname{tg} \alpha$ и $\sin \beta = 2k \Delta C \operatorname{tg} \times (\alpha/2)$.

Измеряя автоматическим рефрактометром отклонение светового пучка на выходе кюветного преобразователя, можно тем самым однозначно определять изменение концентрации ΔC .

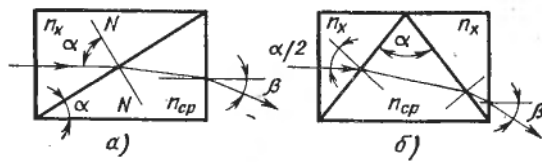


Рис. 29.2. Кюветные преобразователи:
а — из двух полых призм (дифференциальной); б — из трех полых призм

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

На рис. 29.3 показана принципиальная схема автоматического рефрактометра, в котором использована кювета дифференциального типа. Луч света от источника 1 проходит через конденсорную линзу 2, диафрагму 3 и попадает в кювету 4.

Если концентрация контролируемого раствора равна концентрации сравнительного раствора, то луч проходит через кювету без отклонения и равномерно освещает оба фоторезистора $\Phi 1$ и $\Phi 2$. При этом сигнал на выходе равен нулю. При изменении концентрации анализируемого раствора луч света отклоняется в ту или иную сторону и равенство освещенностей фоторезистора нарушается. В результате на вход электронного усилителя ЭУ подается сигнал, знак и величина которого определяются отклонением концентрации контролируемого раствора от сравнительного раствора. Этот сигнал усиливается в ЭУ и включает реверсивный двигатель РД, который через систему передач поворачивает компенсационную пластину 5 до тех пор, пока не восстановится равенство освещенностей. При этом угол поворота пластины и связанной с ней отсчетной системы 6 прибора пропорционален изменению концентрации контролируемого раствора. Изменением толщины пластины 5 можно изменять пределы измерения прибора.

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

Другой распространенной группой являются автоматические рефрактометры, основанные на использовании явления полного внутреннего отражения, которое заключается в следующем (рис. 29.4). При переходе светового луча из среды с большим показателем преломления в среду с меньшим показателем пре-

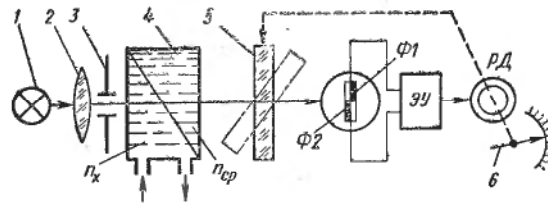


Рис. 29.3. Принципиальная схема автоматического рефрактометра с дифференциальной кюветой

ломления можно подобрать такой предельный угол падения $\alpha_{пр} < \pi/2$, при котором угол преломления β будет равен 90° . В этом случае луч не попадает в оптически менее плотную среду, а проходит по границе раздела сред. При всяком другом угле падения, который больше предельного, луч будет полностью отражаться на границе раздела. Величина предельного угла в этом случае определяется отношением показателей преломления n_1 и n_2 сред. Если у одной из сред показатель преломления постоянный, то предельный угол будет зависеть от показателя преломления только второй (контролируемой) среды.

На рис. 29.5 приведена принципиальная схема автоматического рефрактометра с использованием принципа полного внутреннего отражения. Световой поток от источника 1 через светофильтр 2 и конденсор 3 попадает на сферическую поверхность измерительной призмы 4, плоская грань которой омывается контролируемым раствором. Световой поток, отраженный от плоской поверхности, проходит через сферическую выходную поверхность призмы, выполняющую роль объектива. Благодаря тому, что показатель преломления материала призмы больше показателя преломления контролируемой жидкости, для которой предназначен прибор, всегда можно обеспечить полное внутреннее отражение луча в измерительной призме изменением угла падения входного светового луча. Отраженный световой поток делится на две зоны (световую и затемненную) и воздействует на два фотоэлемента $\Phi 1$ и $\Phi 2$, один из которых ($\Phi 2$) закреплен неподвижно, а второй может перемещаться. Фотоэлементы включены по дифференциальной схеме на вход электронного усилителя ЭУ.

Равновесие измерительной системы соответствует положению, когда границы светотени проектируются на щелевую диафрагму 5 подвижного фотоэлемента $\Phi 2$. При этом сигнал на выходе ЭУ равен нулю, и ротор реверсивного двигателя РД неподвижен.

Изменение концентрации контролируемого раствора приводит к изменению его показателя преломления и, следовательно,

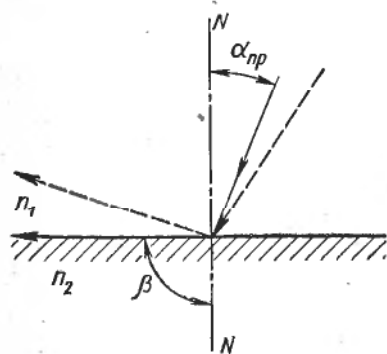


Рис. 29.4. Схема полного внутреннего отражения луча

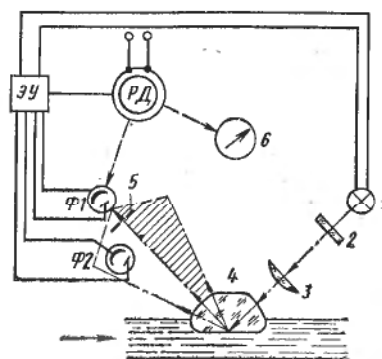


Рис. 29.5. Принципиальная схема автоматического рефрактометра с использованием принципа полного внутреннего отражения

к смещению границы светотени. При этом фотоэлемент ΦI оказывается целиком в светлой или темной зоне и получает соответственно больше или меньше света, чем в равновесном состоянии. От положения подвижного фотоэлемента (в светлой или темной зоне) зависит фаза выходного напряжения ЭУ и, соответственно, направление вращения ротора реверсивного двигателя. Изменение концентрации нарушает равновесие системы. Новое положение равновесия достигается, когда щель диафрагмы δ фотоэлемента ΦI опять совпадает с границей светотени. Таким образом, перемещение подвижного фотоэлемента является мерой изменения показателя преломления контролируемого раствора, т. е. мерой изменения его концентрации. С осью ротора реверсивного двигателя связана стрелка вторичного прибора δ .

Имеются рефрактометры с двумя неподвижными фотоэлементами; оптическая система уравнивается при повороте зеркала, изменяющего освещенность одного из фотоэлементов.

Преимущество автоматических рефрактометров, основанных на принципе полного внутреннего отражения, заключается в возможности контроля концентрации непрозрачных жидкостей, например, нефтепродуктов, однако чувствительность их меньше, чем дифференциальных рефрактометров. Диапазон измерения рефрактометра зависит от параметров оптической и следящей систем.

§ 29.2. АБСОРБЦИОННО-ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД

В основе абсорбционно-оптического метода анализа состава жидкостей лежит свойство различающихся по составу растворов по-разному поглощать (абсорбировать) излучение оптического диапазона. Количественные соотношения этого явления описываются законом Бугера—Ламберта—Бера:

$$\Phi_{\lambda} = \Phi_{0\lambda} e^{-\epsilon_{\lambda} C l}, \quad (29.4)$$

или $T_{\lambda} = e^{-\epsilon_{\lambda} C l}$; $D_{\lambda} = \ln \Phi_{0\lambda} / \Phi_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} C l$, где Φ_{λ} — монохроматический поток излучения, выходящий из слоя раствора толщиной l ; T_{λ} и D_{λ} — коэффициент пропускания и оптическая плотность раствора толщиной l на длине волны излучения λ ; $\Phi_{0\lambda}$ — монохроматический поток излучения, входящий в слой раствора; ϵ_{λ} — коэффициент поглощения излучения веществом; C — концентрация поглощающего вещества.

Если в растворе содержится n компонентов, то его оптическая плотность зависит от коэффициентов поглощения и концентраций всех компонентов

$$D_{\Sigma} = l \sum_{i=1}^n (\epsilon_{\lambda i} C_i). \quad (29.5)$$

Уравнение (29.5) показывает, что для избирательного измерения одного компонента необходимо, чтобы коэффициенты погло-

щения неконтролируемых компонентов ($\epsilon_{\lambda i}$) были значительно меньше коэффициента $\epsilon_{\lambda k}$ контролируемого компонента, т. е. $\epsilon_{\lambda k} \gg \epsilon_{\lambda i}$. Таким образом, длину волны излучения для измерения концентрации абсорбционным методом выбирают с учетом двух условий: коэффициент поглощения определяемого компонента должен иметь возможно большую абсолютную величину; коэффициенты поглощения остальных компонентов должны быть относительно меньше коэффициента контролируемого вещества.

Молекулы различных веществ, состоящие более чем из двух различных атомов, обладают характерными только для них спектрами и полосами поглощения излучения. Это предопределяет универсальность и широкое применение метода для анализа состава растворов.

В зависимости от того, в какой спектральной области работают абсорбциометры, их подразделяют на инфракрасные (ИК) анализаторы, анализаторы ультрафиолетового поглощения и фотометры или фотокolorиметры (поглощение в видимой части спектра). При абсорбционно-оптическом методе анализа используют инфракрасную, видимую и ультрафиолетовую области спектра.

Для построения абсорбциометров применяют различные измерительные схемы в зависимости от решаемых аналитических задач и требований к метрологическим характеристикам. Схемы абсорбциометров могут отличаться между собой числом длин волн (каналов) и кювет (лучей), участвующих в измерительном процессе, а также способом сравнения сигналов, получаемых в промежуточных преобразователях (вычитание, деление, умножение и др.).

Наиболее распространены два типа измерительных схем — одноканальные двухлучевые и двухканальные однолучевые. Анализаторы, основанные на одноканальных двухлучевых схемах (рис. 29.6), имеют минимальные погрешности от изменения спектральных характеристик излучателя, приемника излучения и других элементов. Однако погрешности таких приборов велики из-за неидентичности загрязнения окон кювет и других элементов на пути лучей.

Двухканальные однолучевые схемы обеспечивают минимальные погрешности анализаторов от загрязнения окон кюветы и несколько большие погрешности от изменения спектральных характеристик элементов схемы. На рис. 29.7 приведена типичная схема таких приборов.

Для достижения требуемых метрологических характеристик и их стабильности во времени одноканальные двухлучевые анализаторы требуют тщательной фильтрации от механических примесей раствора, поступающего в рабочую кювету, а двухканальные однолучевые анализаторы — обеспечения стабильности спектральных характеристик элементов, что достигается стабилизацией питания и температуры.

На рис. 29.8 показана комбинированная измерительная схема (двойная одноканальная двухлучевая), лишенная недостатков

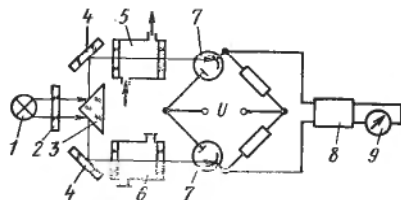


Рис. 29.6. Функциональная схема одноканального двухлучевого фотоколориметра:

1 — источник; 2 — светофильтр; 3 — светоделительная призма; 4 — зеркала; 5 и 6 — рабочая и сравнительная кюветы; 7 — фотозлементы; 8 — усилитель; 9 — показывающий прибор

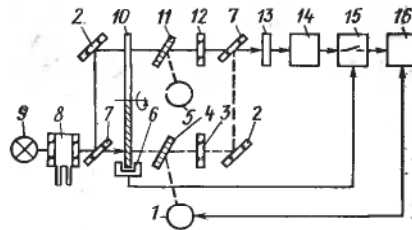


Рис. 29.7. Функциональная схема двухканального однолучевого инфракрасного анализатора:

1 — привод компенсационной заслонки; 2 — зеркало; 3 и 12 — рабочий и сравнительный светофильтры; 4 и 11 — компенсационная и нулевая заслонки; 5 — привод нулевой заслонки; 6 — датчик положения лопастей обтюратора; 7 — светоделительное зеркало; 8 — кювета; 9 — излучатель; 10 — обтюратор; 13 — приемник; 14 — предварительный усилитель; 15 — фазочувствительный детектор; 16 — усилитель

рассмотренных схем. Особенность работы анализаторов заключается в том, что при вращении диска обтюратора 11 светофильтры 4 и 10 поочередно вводятся в потоки излучения, направляемые на рабочую 5 и сравнительную 9 кюветы. Приемник излучения 6 раздельно во времени выдает электрические сигналы $U_{рл1}$, $U_{сл1}$, пропорциональные монохроматическому потоку с длиной волны λ_1 после прохождения рабочей и сравнительной кювет, и аналогичные сигналы $U_{рл2}$ и $U_{сл2}$ при длине волны излучателя λ_2 . Устройство 7 выполняет операции, в результате которых показания анализатора

$$\alpha = k U_{рл1} U_{сл2} / (U_{рл2} U_{сл1}), \quad (29.6)$$

где k — коэффициент пропорциональности.

Представив величины в (29.6) через коэффициенты преобразования соответствующих элементов схемы, нетрудно показать, что показания анализатора зависят лишь от коэффициентов пропускания, состава и толщины слоя жидкостей в кюветы:

$$\alpha = k \exp[-C_p l_p (\epsilon_{\lambda_1} - \epsilon_{\lambda_2})] / \exp[-C_c l_c (\epsilon_{\lambda_1} - \epsilon_{\lambda_2})].$$

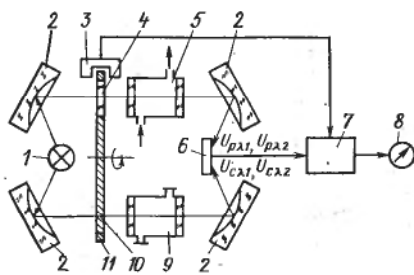


Рис. 29.8. Функциональная схема комбинированного инфракрасного анализатора: 1 — излучатель; 2 — зеркала; 3 — датчик положения светофильтров; 4 и 10 — светофильтры; 5 и 9 — рабочая и сравнительная кюветы; 6 — приемник излучения; 7 — вычислительное устройство; 8 — вторичный прибор; 11 — диск обтюратора

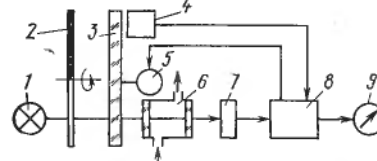


Рис. 29.9. Функциональная схема многоканального анализатора:

1 — излучатель; 2 — обтюратор; 3 — светофильтр с регулируемой спектральной характеристикой; 4 — датчик положения светофильтра; 5 — привод светофильтра; 6 — кювета; 7 — приемник; 8 — микропроцессор; 9 — вторичный прибор

люминесцентного излучения является вторичным и обусловлен предшествующим ему процессом — поглощением светового потока. В связи с этим взаимосвязь между интенсивностью люминесцентного излучения и концентрацией люминесцирующего вещества устанавливают с учетом закона поглощения Бугера — Ламберта — Бера.

В энергию излучения преобразуется не вся поглощенная веществом энергия; часть ее может перейти в тепловую или другие виды энергии без испускания света.

Различают интенсивность флуоресценции энергетическую $B_0 = E_{\text{л}}/E_{\text{п}}$ и квантовую $B_{\text{кв}} = N_{\text{л}}/N_{\text{п}}$, где $E_{\text{л}}$ и $E_{\text{п}}$ — энергия излучаемая и поглощенная; $N_{\text{л}}$ и $N_{\text{п}}$ — число квантов соответственно флуоресценции и поглощенной энергии. Так как энергия кванта $E = h\nu$ (где h — постоянная Планка, ν — частота волн света), то соотношения между энергетическим и квантовым выходом имеют вид

$$B_0 = \frac{E_{\text{л}}}{E_{\text{п}}} = \frac{h\nu_{\text{л}}N_{\text{л}}}{h\nu_{\text{п}}N_{\text{п}}} = B_{\text{кв}} \frac{\nu_{\text{л}}}{\nu_{\text{п}}}.$$

Интенсивность флуоресценции для одного и того же вещества зависит от температуры, природы растворителя, концентрации раствора, примесей и др.

Процессы, обуславливающие уменьшение интенсивности флуоресценции, называются тушением; они разнообразны по природе и кинетике. Интенсивность флуоресценции может меняться от 0 до 1.

Известно, что интенсивность флуоресценции раствора $\Phi_{\text{ф}}$ пропорциональна поглощенной раствором световой энергии $\Phi_{\text{п}}$ и квантовому выходу $B_{\text{кв}}$:

$$\Phi_{\text{ф}} = \Phi_{\text{п}} B_{\text{кв}}. \quad (29.8)$$

Используя выражение (29.4), найдем поглощенную раствором световую энергию

$$\Phi_{\text{п}} = \Phi_0 - \Phi = \Phi_0(1 - e^{-\epsilon Cl}). \quad (29.9)$$

Тогда равенство (29.8) можно записать в виде

$$\Phi_{\text{ф}} = \Phi_0(1 - e^{-\epsilon Cl}) B_{\text{кв}}.$$

Разложив выражение $e^{-\epsilon Cl}$ в ряд и пренебрегая всеми членами ряда, кроме первых двух, при $\epsilon Cl \ll 1$ получим

$$\Phi_{\text{ф}} = \Phi_0 \epsilon Cl B_{\text{кв}}. \quad (29.10)$$

Для данных условий опыта и при небольших концентрациях можно считать величины Φ_0 , ϵ , l и $B_{\text{кв}}$ постоянными; в этом случае интенсивность флуоресценции пропорциональна концентрации флуоресцирующего вещества, т. е. $\Phi_{\text{ф}} = kC$, где k — коэффициент пропорциональности, зависящий от характеристик вещества и геометрических размеров кюветы. Как правило, зави-

симось линейна до тех пор, пока концентрация флуоресцирующего вещества не становится настолько большой, что раствор начинает поглощать значительную часть световой энергии.

Поскольку величины ϵ и $B_{\text{кв}}$ различны для разных веществ, то флуориметры, как правило, градуируют по стандартным образцам, а измерения ведут в относительных единицах интенсивности люминесценции.

Люминесцентный анализ охватывает методы и аппаратуру, основанные на различных видах и свойствах люминесценции. Высокая чувствительность, избирательность и простота реализации способствовали интенсивному внедрению люминесцентного анализа в химию, биологию, медицину, сельское хозяйство и др., что привело к созданию обширной номенклатуры приборов.

Основными узлами фотофлуоресцентного анализатора (флуориметра) являются: источник излучения, монохроматизирующая система, кювета с анализируемым веществом, приемник флуоресценции с монохроматизирующей системой и вторичный измерительный прибор.

При разработке флуориметров главная трудность заключается в том, что для повышения точности и чувствительности измерения необходимо минимизировать потери флуоресценции и одновременно исключить падение на фотоприемник света источника возбуждения.

В зависимости от оптической плотности анализируемой пробы применяют три схемы возбуждения и измерения флуоресценции.

Свет от источника излучения 1 (рис. 29.10) после первичного светофильтра 2, выделяющего монохроматическое излучение для возбуждения флуоресценции, попадает на кювету 3 с раствором. Возникающая в растворе флуоресценция через вторичный светофильтр 4 поступает на фотоприемник 5. Фильтр 4 служит для выделения флуоресценции. Интенсивность флуоресценции измеряется вторичным прибором 6.

Рассмотренная принципиальная схема прибора для измерения флуоресценции растворов в проходящем световом потоке обладает тем недостатком, что при увеличении длины кюветы результаты измерения искажаются из-за вторичного поглощения. Флуоресценция, возникающая в передней части кюветы, ослабляется молекулами флуоресцирующего вещества вследствие взаимного наложения спектров флуоресценции и поглощения. Кроме того, возникают ошибки из-за люминесценции материала кюветы.

На рис. 29.11 приведена оптическая схема, наиболее часто используемая в флуориметрах. В этой схеме возбуждающее излучение перпендикулярно направлению измерения интенсивности излучаемой флуоресценции. Такую схему применяют при проведении анализов прозрачных жидкостей и газов, прозрачных кристаллов, а также, в общем случае, когда возбуждающий свет очень слабо поглощается анализируемым раствором, и интенсивность флуоресценции раствора на всем пути прохождения воз-

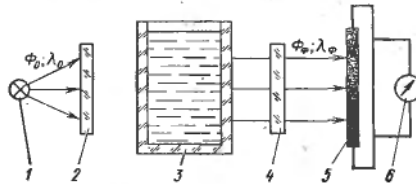


Рис. 29.10. Оптическая схема прибора для измерения флуоресценции растворов в проходящем свете

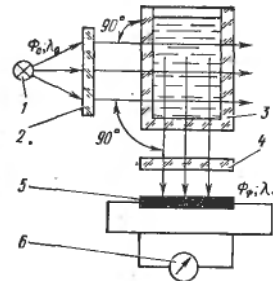


Рис. 29.11. Оптическая схема прибора для измерения флуоресценции растворов (позиции — см. текст к рис. 29.10)

буждающих лучей практически остается постоянной. При люминесцентном анализе в подавляющем большинстве случаев это условие соблюдается.

Реже, преимущественно для твердых объектов, применяют схему, при которой возбуждение осуществляется под углом 45° к поверхности образца, а интенсивность флуоресценции измеряют в направлении, перпендикулярном этой же поверхности (рис. 29.12). Такая схема особенно удобна, когда анализируемый объект сильно поглощает лучи возбуждающего светового потока.

На рис. 29.13 приведена оптическая схема измерения флуоресценции растворов непосредственно с поверхности возбуждения.

От источника возбуждения 1 световой поток проходит через первичный фильтр 2, затем прозрачное зеркало 7 и падает на кювету 3 с анализируемым раствором. Лучи флуоресценции раствора выходят из кюветы через эту же стенку и, отразившись от обратной стороны зеркала 7, направляются на вторичный фильтр 4 и фотоприемник 5. Интенсивность флуоресценции измеряется вторичным прибором 6.

Схему применяют при анализе оптически плотных жидкостей, порошков, паст и других материалов, значительно поглощающих

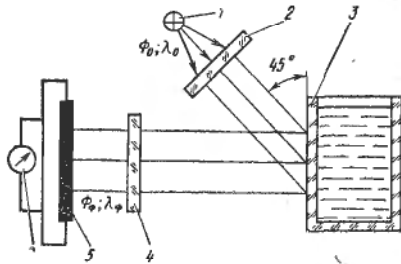


Рис. 29.12. Оптическая схема для измерения флуоресценции плотных жидкостей, листовых материалов, порошков, паст и др. (позиции — см. текст к рис. 29.10)

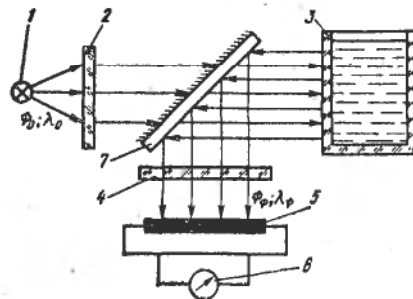


Рис. 29.13. Оптическая схема для измерения флуоресценции с поверхности возбуждения

возбуждающее излучение. В этом случае флуоресцирует не весь слой вещества, а только его часть, примыкающая к передней стенке кюветы, поэтому способы измерения, рассмотренные выше, мало эффективны.

Данный способ по сравнению с предыдущими имеет следующие преимущества: свободен от погрешностей, связанных с вторичным поглощением; флуоресценция, регистрируемая только с поверхности кюветы, позволяет использовать кюветы минимальной толщины, а значит и объема.

При анализе растворов, значительно поглощающих возбуждающее излучение, и при малых количествах исследуемых проб следует применять схему, представленную на рис. 29.13.

Приборы для количественного флуоресцентного анализа (флуориметры) по построению схемы измерения подразделяют на флуориметры непосредственного отсчета, дифференциальные и компенсационные (нулевые).

Выбор структуры измерительной схемы зависит от требований, предъявляемых к прибору.

§ 29.4. ПОЛЯРИЗАЦИОННО-ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Известно, что световые волны представляют собой электромагнитные колебания. У естественного луча колебания электрического и магнитного полей происходят во всех плоскостях, перпендикулярных к его направлению (рис. 29.14, а).

Луч, колебания которого происходят только в одной плоскости, называется *поляризованным*. Плоскость *I*, в которой происходит колебание луча, называется плоскостью колебаний поляризованного луча, а плоскость *II*, перпендикулярная к ней, — *плоскостью поляризации* (рис. 29.14, б).

В качестве источника поляризованных лучей может служить, например, призма Николя, изготовленная из голландского шпата. Призма состоит из двух половинок кристалла, склеенных под углом 22° (рис. 29.15). Луч света, входя в призму, разделяется на «обыкновенный» луч *O* и «необыкновенный» луч *E*; последний поляризован во взаимно перпендикулярных плоскостях. Обыкновенный луч испытывает полное внутреннее отражение от плоскости раздела, и через призму проходит только поляризованный луч (необыкновенный).

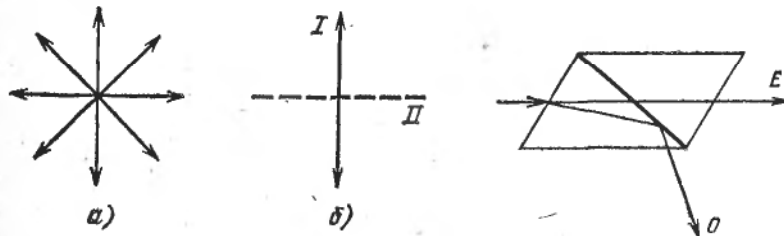


Рис. 29.14. Схемы естественного (а) и поляризованного (б) лучей

Рис. 29.15. Призма Николя

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

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

Аналогичным образом можно определять концентрацию при взаимодействии циркулярно поляризованного излучения (когда электрический вектор E вращается по кругу, не меняя своей величины) с оптически активной средой, проявляющей эффект Коттона; последний заключается в различном ослаблении средой правой и левой форм циркулярно поляризованного излучения. Измеряемая при этом плотность раствора $\Delta D = D_{\text{л}} - D_{\text{п}}$ пропорциональна, как и в первом случае, концентрации и толщине слоя исследуемого раствора: $\Delta D = \Delta \epsilon C b$, где $\Delta \epsilon$ — молекулярный коэффициент поглощения, зависящий от рода вещества и длины волны излучения.

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

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

Явление магнитного вращения азимута поляризации («магнитно-оптический эффект») открыто Фарадеем в 1845 г. Магнит-

ное вращение азимута поляризации происходит при распространении излучения в прозрачном веществе вдоль линий магнитного поля. Оно может быть обнаружено в системе с двумя скрещенными поляроидами. Угол γ поворота азимута поляризации в этом случае пропорционален толщине слоя вещества, находящегося в магнитном поле напряженностью H : $\gamma = kbH \cos \varphi$, где φ — угол между направлениями линий магнитного поля и распространения излучения; k — коэффициент, характеризующий способность данного тела вращать в магнитном поле азимут поляризации на данной длине волны (постоянная Верде).

Искусственную оптическую активность в магнитном поле обнаруживают твердые, жидкие и газообразные вещества. Направление вращения для каждого вещества определяется направлением магнитного поля и не зависит от направления распространения излучения. Явление искусственной оптической активности вызвано изменениями, которые происходят с электронами, входящими в состав атомов и молекул вещества, под воздействием магнитного поля.

Поляриметрические измерения проводят при помощи поляризатора и анализатора. На рис. 29.16 показано расположение поляризатора и анализатора при поляриметрических измерениях. Когда поляризатор 1 и анализатор 2 установлены так, что их плоскости поляризации параллельны (рис. 29.16, а), то лучи света проходят через них. Если анализатор повернут на 90° (рис. 29.16, б), то лучи света не могут пройти через него, так как лучи, прошедшие через поляризатор, имеют плоскость колебаний, перпендикулярную плоскости колебания лучей анализатора. В этом случае света за анализатором не будет; такая схема установки поляризатора и анализатора называется установкой на «темноту». Если между анализатором и поляризатором, поставленными на темноту, поместить раствор 3 оптически активного вещества, то за анализатором появится свет (рис. 29.16, в). Появление света связано с тем, что луч, вышедший из раствора, колеблется не в плоскости, перпендикулярной плоскости анализатора, а в плоско-

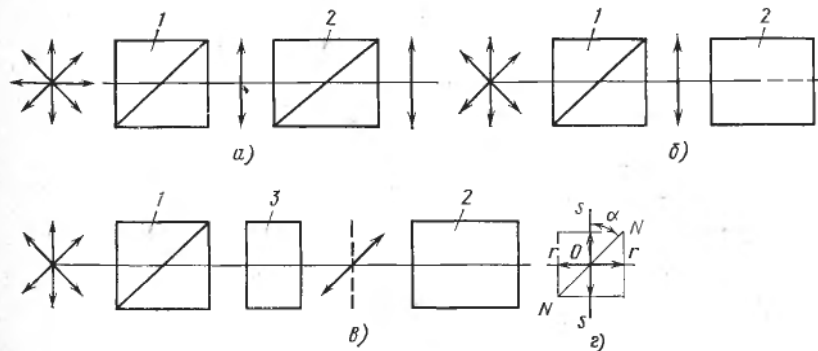
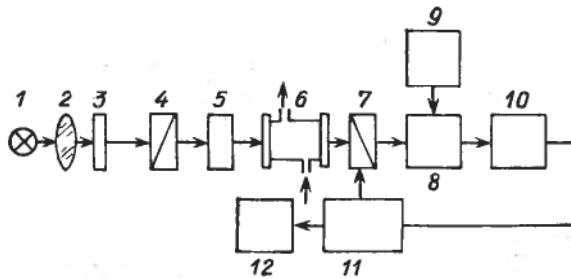


Рис. 29.16. Схемы расположения поляризатора и анализатора при поляриметрических измерениях

Рис. 29.17. Схема автоматического поляриметра



сти NN , и может быть разложен на два луча or и os (рис. 29.16, z). Луч or колеблется в плоскости пропускания лучей анализатора и, следовательно, может пройти через него.

Для вторичного достижения темноты необходимо повернуть анализатор так, чтобы плоскость его стала перпендикулярной плоскости NN , т. е. на угол α . Величину этого угла и определяют при измерении.

На рис. 29.17 приведена принципиальная схема автоматического поляриметра (сахариметра).

Излучение от источника света 1, сформированное линзой 2 в пучок, близкий к параллельному, пройдя интерференционный фильтр 3, становится монохроматическим. Поляризатор 4 превращает это излучение в линейно поляризованное с определенным азимутом. Модулятор 5 (например, ячейка Фарадея) меняет азимут поляризации с частотой f на одинаковую величину от среднего положения. Анализатор 7 установлен под углом 90° к среднему положению азимута поляризации, и на фотоприемник 8 поступает излучение с амплитудной модуляцией удвоенной частоты ($2f$) изменения азимута поляризации. Фотоприемник работает от блока питания 9 и преобразует излучение в электрический сигнал.

Если между модулятором и анализатором поместить оптически активный объект 6, то среднее положение азимута поляризации будет повернуто на определенный угол α , и на фотоприемник поступит излучение частотой f . Электрический сигнал частотой f вызовет появление в электронном усилителе 10 сигнала рассогласования, который поступает в исполнительный механизм 11, имеющий жесткую связь с анализатором. В зависимости от фазы сигнала рассогласования исполнительный механизм будет поворачивать анализатор в ту или иную сторону вокруг оптической оси системы. Это будет продолжаться до тех пор, пока анализатор вновь не установится под углом 90° , и частота излучения за анализатором не станет равна $2f$. Угол поворота анализатора равен углу вращения азимута поляризации оптически активным объектом. Результат измерения фиксируется отсчетным устройством 12, связанным с анализатором через исполнительный механизм 11.

Поляризационно-оптические методы практически безынерционны и обладают высокой чувствительностью.

§ 29.5. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ НЕФЕЛОМЕТРЫ И ТУРБИДИМЕТРЫ

При прохождении через дисперсную систему, содержащую взвесь твердых частиц в растворителе, луч света рассеивается, причем зависимость интенсивности J светового пучка, прошедшего в системе расстояние l от первоначальной интенсивности J_0 , имеет вид

$$J = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon l},$$

где ε — показатель рассеяния.

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

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

$$J = J_0 \cdot 10^{-(n+\varepsilon)l},$$

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

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

В любом случае световая энергия рассеянных лучей зависит от числа частиц дисперсной системы. Концентрацию взвешенного вещества можно определить с помощью двух родственных методов — *нефелометрического* и *турбидиметрического*.

Нефелометрическим называют метод, основанный на измерении интенсивности светового потока, рассеянного твердыми частицами. Турбидиметрическим называют метод анализа, основанный на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через дисперсную систему.

Таким образом, при нефелометрическом анализе измеряют интенсивность J_p светового потока, рассеянного в направлении, перпендикулярном направлению луча с интенсивностью J_0 , а при турбидиметрическом методе определяют интенсивность J светового потока, выходящего из кювета в направлении падающего луча. Оба метода наиболее эффективны при измерении малых концентраций взвешенного вещества (порядка $0,1 \text{ кг/м}^3$).

Для частиц сферической формы, не проводящих электрический ток, малых по сравнению с длиной волны падающего света и находящихся на значительном расстоянии одна от другой, Релей получил уравнение, связывающее интенсивности падающего J_0 и рассеянного J_p под углом α света:

$$J_p = 24\pi^3 J_0 \frac{CV^2}{\rho_T \lambda^4} (1 + \cos^2 \alpha) \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right),$$

где n_1 и n_2 — показатели преломления твердых частиц и растворителя; C — концентрация твердых частиц; V — объем частицы; λ — длина световой волны; ρ_T — плотность материала твердых частиц.

Приведенное уравнение справедливо для дисперсных систем с отношением периметра частиц к длине волны света не более 0,3 (частицы порядка 40—50 мкм). Когда это отношение превышает 0,3, интенсивность рассеянного света постепенно становится пропорциональной $1/\lambda^2$, а векторная диаграмма рассеянного света в различных направлениях, называемая индикатрисой рассеяния, теряет свою симметричность. Таким образом, по виду индикатрисы можно судить о размере твердых частиц и их форме.

При проведении нефелометрических измерений величины α , n_1 и n_2 постоянны, поэтому $J_p = AJ_0 CV / (\rho_T \lambda^4)$, где $A = 24\pi^3 \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} (1 + \cos^2 \alpha)$. Допуская, что V , λ , ρ_T и J_0 — постоянные величины, можно считать интенсивность рассеянного света пропорциональной концентрации взвешенных частиц.

Для двух мутных сред с частицами одинаковой природы, формы и размеров отношение интенсивностей рассеянного света пропорционально отношению концентраций частиц в средах

$$J_1/J_2 = C_1/C_2; \quad C_1 = J_1 C_2 / J_2.$$

Эти соотношения положены в основу нефелометрических измерений.

В турбидиметрии помутнение, вызываемое наличием взвешенных частиц, приближенно выражается уравнением

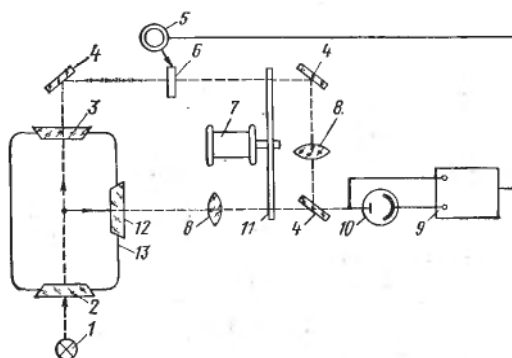
$$S = \lg \frac{J_0}{J} = p \frac{bd^3}{d^4 + q\lambda^4} C,$$

где S — рассеивающая способность (аналогичная оптической плотности); b — толщина поглощающего слоя; d — средний диаметр частиц; λ — длина световой волны; C — концентрация дисперсной системы; p и q — константы, зависящие от природы суспензии и метода измерения.

Приведенное уравнение справедливо лишь для очень разбавленных суспензий. При постоянных значениях d , q и λ можно записать $S = kCb$. Это соотношение по форме совпадает с уравнением Бугера — Ламберта — Бера для поглощения света рас-

Рис. 29.18. Схема нефелометра, работающего по принципу измерения интенсивности рассеянного светового потока:

1 — источник света; 2, 3 и 12 — стеклянные окна; 4 — зеркала; 5 — реверсивный двигатель; 6 — компенсационная заслонка; 7 — электродвигатель; 8 — линзы; 9 — электронный усилитель; 10 — фотоэлемент; 11 — обтюратор; 13 — измерительная камера



творами, что позволяет для наблюдения за процессом рассеяния света применять оптические приборы, используемые в фотометрии, а результаты вычислять с использованием аналогичного математического аппарата. Любые фотометры можно без каких-либо изменений с успехом использовать в качестве турбидиметров.

Отечественная промышленность выпускает ряд турбидиметрических анализаторов для измерения и сигнализации отклонения концентрации и мутности технологических растворов, пульп и взвесей по относительному изменению оптической плотности.

При нефелометрических измерениях характер взаимодействия световых лучей и взвешенных частиц зависит от относительного показателя преломления и коэффициента поглощения вещества частицы, размеров частиц и длины волны падающего света. Известно, что уравнение Релея характеризует интенсивность рассеянного излучения частицами с размерами меньше длины волны света. В этом случае преобладает доля рассеянной энергии по сравнению с отраженной. С увеличением размеров частиц доля рассеянной энергии уменьшается.

Зарубежная и отечественная промышленность выпускает нефелометрические приборы, предназначенные для непрерывного измерения, сигнализации и регулирования количества примесей в жидкостях и газах.

На рис. 29.18 приведена принципиальная схема нефелометра, работающего по принципу измерения интенсивности рассеянного светового потока. Свет от источника 1 проходит через окно 2 и попадает в измерительную камеру 13. Часть света проходит через окно 3, а часть отражается взвешенными в потоке частицами и проходит через окно 12. Световой поток, пропущенный исследуемой средой, сравнивается со световым потоком, рассеянным взвешенными в среде частицами. Световые потоки поочередно прерываются обтюратором 11, приводимым во вращение электродвигателем 7. Для выравнивания световых потоков служит компенсационная заслонка 6, связанная со стрелкой вторичного прибора.

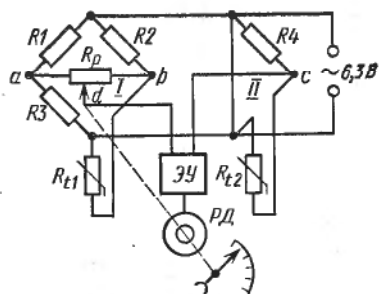
Глава 30

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ ПО ТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕПРЕССИИ И ДАВЛЕНИЮ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ

Метод измерения концентрации растворов по температурной депрессии распространен для контроля процессов выпаривания. Температурной депрессией называется разность температур кипящего раствора и насыщенного водяного пара при данном давлении. Функциональная зависимость температурной депрессии от концентрации кипящего раствора близка к линейной.

Для измерения температурной депрессии используют два термометра сопротивления, из которых один контролирует температуру кипящего раствора, а другой — температуру конденсирующегося пара. При изменении давления в выпарном аппарате температура кипения раствора и температура конденсации пара изменяются приблизительно на одинаковую величину. Следовательно, разность этих температур характеризует концентрацию раствора независимо от колебаний давления в выпарной установке.

Термометры сопротивления могут быть включены в схему двойного автоматического моста (рис. 30.1). Термометр R_{t1} включен в мост I , образованный постоянными резисторами $R1$, $R2$ и $R3$, а термометр R_{t2} — в мост II , образованный резисторами $R1$, $R3$ и $R4$. Таким образом, разность потенциалов между вершинами a и b моста I пропорциональна температуре кипящего раствора, а разность потенциалов между вершинами a и c моста II — температуре конденсирующегося пара. Следовательно, разность потенциалов U_{bc} между точками b и c пропорциональна температурной депрессии раствора, т. е. его концентрации. Величина U_{bc} сравнивается с разностью потенциалов U_{bd} между вершиной b и положением d движка КПР (компенсирующий переменный резистор) R_p , включенного в диагональ моста I . Разность сигналов $\Delta U = U_{bc} - U_{bd}$ подается на вход электронного усилителя ЭУ, к выходу которого подключен реверсивный двигатель РД.



В зависимости от величины и знака сигнала рассогласования ΔU реверсивный двигатель перемещает движок КПР до уравновешивания схемы. Положение движка КПР и связанной с ним стрелки прибора в момент равновесия характеризует концентрацию раствора.

Метод анализа бинарных растворов по давлению насыщенным парам

Рис. 30.1. Схема двойного автоматического моста

Рис. 30.2. Схема автоматического анализатора по давлению насыщенных паров

паров основан на зависимости давления паров бинарной жидкости от соотношения ее компонентов. При постоянной температуре давление паров p над идеальным бинарным раствором определяется уравнением

$$p = p_A x_A + p_B (1 - x_A),$$

где p_A и p_B — давление насыщенных паров чистых компонентов A и B ; x_A — молярная доля компонента A в растворе.

В автоматическом анализаторе измеряется разность давлений паров контролируемого и эталонного растворов Δp ; при одинаковых температурах этих растворов

$$\Delta p = kx_A - m,$$

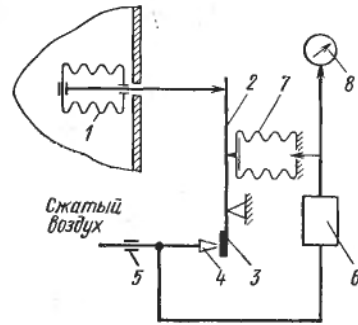
где k и m — величины постоянные.

Таким образом, величина Δp однозначно определяется содержанием компонента A в анализируемом растворе.

На рис. 30.2. приведена принципиальная схема автоматического анализатора. Чувствительным элементом преобразователя служит сильфон 1, частично заполненный эталонным раствором, который находится в равновесии со своей паровой фазой. Сильфон помещен в парах контролируемой среды так, что температуры паров внутри и снаружи сильфона одинаковы. Разность давлений паров контролируемой и эталонной жидкости преобразуется сильфоном в пропорциональное усилие, для измерения которого предназначено специальное устройство, работающее по принципу компенсации сил. Усилие, развиваемое сильфоном, передается системой рычагов 2 заслонке 3, которая изменяет свое положение относительно сопла 4. В результате изменяется давление сжатого воздуха в линии между соплом и дросселем 5 постоянного сечения. После усилителя 6 пневмосигнал поступает на выход к вторичному прибору 8 и в сильфон обратной связи 7.

Изменение усилия сильфона обратной связи компенсирует воздействие чувствительного элемента на рычажный механизм, вызванное изменением состава контролируемого раствора. Таким образом, изменение состава раствора преобразуется в пропорциональное изменение давления сжатого воздуха.

Автоматические анализаторы этого типа применяют при контроле чистоты продуктов, получаемых на ректификационных установках,



Глава 31

РАДИОИЗОТОПНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА ЖИДКОСТЕЙ

Основное преимущество радиоизотопного метода — бесконтактность измерения. Это облегчает анализ агрессивных и весьма вязких жидкостей, а также жидкостей при высоких температурах и давлениях. В радиоизотопных анализаторах жидкости обычно используют β - и мягкое γ -излучение. Мягким считают γ -излучение с энергией примерно до 100—150 кэВ.

Интенсивность J энергетически однородного пучка γ -лучей, прошедших через слой жидкости толщиной x и плотностью ρ , описывается соотношением

$$J = J_0 e^{-\mu \rho x}, \quad (31.1)$$

где J_0 — интенсивность γ -излучения на поверхности слоя; μ — массовый коэффициент ослабления пучка γ -лучей.

Для веществ сложного атомного состава

$$\mu = \sum (\mu_i C_i),$$

где μ_i — массовый коэффициент ослабления пучка γ -лучей различными компонентами вещества; C_i — массовая концентрация (или доля) отдельных компонентов в веществе.

Полное ослабление пучка мягких γ -лучей веществом определяется суммарным действием фотоэффекта и комптоновского рассеяния. При достаточно малых энергиях излучения основную роль играет фотоэффект, т. е. $\mu \approx \mu_{\text{ф}}$. Массовый коэффициент фотоэлектрического ослабления мягких γ -лучей

$$\mu_{\text{ф}} = k \frac{Z^4}{A} \frac{1}{E_{\gamma}^3},$$

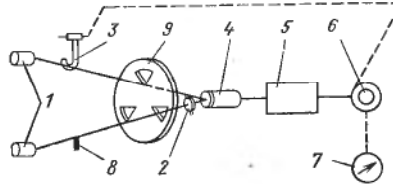
где k — коэффициент пропорциональности; Z — атомный номер поглощающего вещества; A — атомная масса поглощающего вещества; E_{γ} — энергия γ -излучения.

Величина коэффициента k скачкообразно изменяется при переходе через значения, соответствующие энергиям связи электронов на оболочках атома. Зависимость $\mu_{\text{ф}}$ от Z весьма резкая. Ее можно использовать для аналитического определения элементов с достаточно отличающимися атомными номерами. Если анализируемая среда состоит из суммы относительно легких элементов B со средним коэффициентом ослабления $\mu_{\text{ф}B}$ и тяжелого контролируемого элемента A , то массовый коэффициент фотоэлектрического поглощения

$$\mu_{\text{ф}} = \mu_{\text{ф}A} C_A + \mu_{\text{ф}B} (1 - C_A) = \mu_{\text{ф}B} + (\mu_{\text{ф}A} - \mu_{\text{ф}B}) C_A,$$

где C_A — массовая доля компонента A .

Рис. 31.1. Функциональная схема радиоизотопного автоматического компенсационного анализатора жидкости



Отсюда следует

$$C_A = \frac{\ln J_0/J}{\rho x (\mu_{\phi A} - \mu_{\phi B})} - \frac{\mu_{\phi B}}{\mu_{\phi A} - \mu_{\phi B}}.$$

Зная плотность ρ и толщину x слоя жидкости и измерив интенсивность J , можно определить искомое C_A . Примеры таких задач — определение серы в нефтепродуктах, хлора в хлорорганических жидкостях и др.

На рис. 31.1 приведена функциональная схема автоматического компенсационного анализатора жидкости. Излучение от двух источников 1 (изотопы ^{59}Fe), прерываемое obtюратором 9, проходит попеременно через рабочий и сравнительный каналы прибора. В рабочем канале расположена кювета 2 с проточной контролируемой жидкостью, в сравнительном — компенсационный полиэтиленовый клин 3. Ослабленные в равной степени потоки поступают на один сцинтилляционный детектор 4 — фотоэлектронный умножитель ФЭУ. Импульсы напряжения с выхода ФЭУ поступают на усилительное устройство 5, где они усиливаются по мощности и амплитуде и интегрируются. Величина и фаза сигнала на выходе усилительного устройства определяются величиной и знаком разности $J_p - J_{cp}$, где J_p и J_{cp} — интенсивности потоков излучения, прошедших соответственно рабочий и сравнительный каналы. С устройства 5 сигнал поступает на реверсивный двигатель 6, кинематически связанный с компенсационным клином 3 и вторичным прибором 7. В зависимости от фазы сигнала реверсивный двигатель перемещает клин в определенном направлении до тех пор, пока интенсивности потоков в обоих каналах не будут равны; при этом сигнал обращается в нуль. Положение компенсационного клина является мерой концентрации контролируемого компонента. Нулевая точка шкалы устанавливается заслонкой 8. Диапазон шкалы регулируется изменением хода компенсационного клина.

При использовании в анализаторах жидкости β -излучения возможны два способа измерения — ослабление жидкостью пучка β -частиц и его отражение. Первый способ основан на измерении интенсивности β -излучения, прошедшего через анализируемую среду, второй — на измерении интенсивности β -излучения, отраженного анализируемой средой. При втором способе радиоактивный источник и детектор излучения устанавливают так, чтобы прямое излучение в детектор не попадало.

Ослабление пучка β -частиц при его прохождении через слой веществ описывается зависимостью

$$N_x = N_0 \exp \left[-NS \left(\sum \frac{\sigma_i}{A_i} C_i \right) \rho x \right], \quad (31.2)$$

где N_x — число β -частиц, прошедших в веществе слой толщиной x ; N_0 — число β -частиц, попавших в вещество; N — число Авогадро; S — площадь геометрического сечения вещества, просвечиваемого β -частицами; σ_i — площадь эффективного сечения ослабленного пучка β -частиц, отнесенная к одному атому i -го компонента; C_i — массовая доля i -го компонента; ρ — плотность вещества.

Таким образом, число β -частиц, прошедших слой вещества толщиной x , зависит от плотности поглощающей среды в целом и отношений σ_i/A_i для каждого компонента вещества. Для большей части легких элементов отношение σ_i/A_i можно считать практически постоянным. В этом случае

$$N_x = N_0 \exp (-\mu \rho x), \quad (31.3)$$

где μ — массовый коэффициент ослабления пучка β -частиц (постоянная величина).

Из уравнения (31.2) видно, что если в жидкости есть компонент, для которого отношение σ/A существенно отличается от аналогичных отношений для других компонентов жидкостей, то, измерив N_x , можно определить содержание определяемого компонента. Если все компоненты жидкости поглощают β -излучение примерно одинаково, то, измерив N_x , можно из уравнения (31.3) определить плотность жидкости.

Отражение β -излучения элементом с атомным номером Z можно описать уравнением $N_{\text{отр}} = N_0 k Z$, где $N_{\text{отр}}$ — число β -частиц, отразившихся от жидкости; k — коэффициент пропорциональности, постоянный для элементов одного периода периодической системы. Для химических соединений или смесей различных элементов вводят представление об эффективном атомном номере $Z_{\text{эф}} = \sum_i Z_i C_i$, где Z_i — атомный номер i -го компонента.

Итак, интенсивность β -излучения, отраженного жидкостью, описывается выражением $N_{\text{отр}} = N_0 k Z_{\text{эф}}$. На основе этого выражения возможен анализ бинарных жидкостей и жидкостей, в которых есть компонент с атомным номером, существенно отличным от мало различающихся номеров остальных компонентов.

Использование β - и γ -излучений позволяет также создать анализаторы состава жидкостей, включающих три компонента и более. Эту задачу можно решать различными способами. Для анализа трехкомпонентных жидкостей можно использовать, например, одновременное измерение коэффициентов ослабления и отражения пучков β -частиц, так как эти эффекты по-разному зависят от состава пучков мягкого γ -излучения с достаточно разными

энергиями E_γ . В обоих случаях результаты измерений описываются следующей системой уравнений:

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= \Phi_1(C_1, C_2, C_3); \\ J_2 &= \Phi_2(C_1, C_2, C_3); \\ 1 &= C_1 + C_2 + C_3, \end{aligned} \right\}$$

где C_1, C_2, C_3 — массовые доли компонентов среды; Φ_1, Φ_2 — функции, описывающие взаимосвязь исследуемых эффектов с составом среды; J_1, J_2 — измеряемые интенсивности излучения.

Применив автоматические устройства как для измерения J_1 и J_2 , так и для решения системы уравнений, можно определить искомые концентрации. Практически важен случай, когда изменяющаяся плотность трехкомпонентной жидкости — неоднозначная функция ее состава (например, хлорорганические соединения, нефтепродукты с примесью серы). Для полного описания таких сред нужна система из четырех уравнений. Эту систему можно получить, проведя совместное измерение коэффициентов ослабления и отражения пучка β -частиц и ослабления пучка мягких γ -лучей.

В большей части задач технологического контроля диапазоны измерения концентраций компонентов малы. Это позволяет линеаризовать уравнения связи измеряемых интенсивностей излучений с составом среды. В этих условиях решение систем уравнений относительно исследуемых компонентов выражается линейной комбинацией измеряемых интенсивностей. Например, решение системы из четырех линейных уравнений относительно C_1 можно представить в виде

$$AC_1 = J_1 + BJ_2 + DJ_3 + E, \quad (31.4)$$

где A, B, D, E — постоянные величины.

На рис. 31.2 приведена схема радиоизотопного анализатора, в котором для анализа жидкостей использованы β - и γ -излучения. Прибор содержит три измерительных канала и один сравнительный. В каждом из измерительных каналов расположены радиоизотопные излучатели, проточные кюветы и ионизационные камеры. В ионизационной камере 3 детектируются β -излучение источника 1, прошедшее через жидкость в кювете 2; в ионизационной камере 7 — мяг-

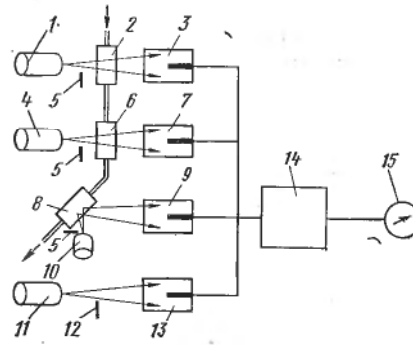


Рис. 31.2. Функциональная схема радиоизотопного анализатора жидкости с использованием β - и γ -излучения

кое γ -излучение источника 4, прошедшее через жидкость в кювете 6; в ионизационной камере 9 — β -излучение источника 10, отраженное жидкостью в кювете 8. Для настройки прибора на определение контролируемого компонента служат заслонки 5, регулирующие соотношение между интенсивностями излучения так, чтобы силы ионизационных токов камер были пропорциональны членам уравнения (31.4). Знаки сил ионизационных токов в соответствии с уравнением (31.4) определяются полярностью напряжения на электродах камер.

Сравнительный канал, включенный по отношению к измерительным каналам дифференциально, состоит из источника излучения 11, ионизационной камеры 13 и заслонки 12 установки нуля. Его основное назначение — ослабление зависимости положения начальной точки шкалы прибора от внешних условий (т. е. от давления и температуры вне камеры) и периода полураспада радиоактивных источников. В начальной точке шкалы сигнал в сравнительном канале равен по величине и противоположен по знаку суммарной силе ионизационного тока измерительных каналов. При этом автоматически учитывается свободный член уравнения (31.4). Суммарная сила ионизационного тока камер, поступающего в усилитель 14, пропорциональна концентрации контролируемого компонента, о которой судят по показаниям вторичного прибора 15. Наличие в уравнении (31.4) коэффициента A при измеряемой концентрации C_1 учитывают при градуировании прибора.

Глава 32

ИЗМЕРЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

Приборы для автоматического измерения плотности составляют весьма важный элемент в комплексной автоматизации целого ряда процессов химической промышленности. Так, контроль и управление работой выпарных установок, абсорберов, дистилляционных, ректификационных и других аппаратов требуют непрерывного измерения плотности. Иногда плотность производственных жидкостей измеряют для определения концентрации растворенного вещества.

Плотностью называют содержание массы вещества в единице занимаемого им объема, т. е. $\rho = m/V$, где m и V — соответственно масса и объем вещества. Единицей измерения плотности в СИ является кг/м^3 .

Плотность жидкостей зависит от температуры. Температурная зависимость плотности приближенно выражается формулой

$$\rho_t = \rho_{t'} [1 - \beta(t - t')],$$

где ρ_t — плотность жидкости при рабочей температуре; $\rho_{t'}$ — плотность жидкости при некоторой температуре t' , отличной от рабочей температуры; β — средний температурный коэффициент объемного расширения жидкости в интервале температур от t до t' .

Принято указывать плотность жидкостей при нормальной температуре (20 °С).

Для измерения плотности жидкостей наибольшее применение получили приборы поплавковые, весовые, гидростатические, вибрационные и радиоизотопные.

§ 32.1. ПОПЛАВКОВЫЕ ПЛОТНОМЕРЫ

Работа поплавковых плотномеров основана на законе Архимеда. Поплавковые плотномеры изготовляют с плавающим и с полностью погруженным поплавком. В приборах первого типа мерой плотности жидкости служит глубина погружения поплавка определенной формы и постоянной массы. В плотномерах второго типа глубина погружения поплавка практически постоянна, а измеряют действующую на поплавок выталкивающую силу, пропорциональную плотности жидкости.

В плотномерах первого типа сила тяжести поплавка уравновешивается выталкивающей силой, действующей на поплавок как со стороны исследуемой среды плотностью ρ , так и со стороны среды, находящейся над зеркалом жидкости, плотностью ρ_0 (см. рис. 23.2). При равновесии поплавка выталкивающая сила равна силе тяжести поплавка. При этом каждому значению плотности исследуемой среды соответствует определенная глубина погружения поплавка. Выталкивающая сила, действующая на поплавок произвольной формы, определяется соотношением, приведенным на с. 194.

На рис. 32.1 приведена принципиальная схема плотномера с плавающим поплавком. Плотномер состоит из измерительного сосуда 4, в котором плавает металлический поплавок 5. Жидкость в прибор поступает через патрубок 2 и выходит из прибора через патрубок 6. Скорость потока устанавливается дросселем 1 постоянного сечения. Отражательные пластины 3 предохраняют поплавок от завихрений потока. Изменение плотности жидкости вызывает перемещение поплавка и связанного с ним сердечника 7, который перемещается в катушках дифференциально-трансформаторного датчика. Вторичный прибор (показывающий или регистрирующий) градуируют в единицах измерения плотности. Для температурной компенсации в измерительную схему вторичного прибора можно включить термометр сопротивления.

Плотномер может быть изготовлен из коррозионно-стойких материалов и применен для измерения плотности агрессивных жидкостей.

В плотномерах второго типа поплавок (бук) полностью погружен в исследуемую среду. Перемещение буйка при измене-

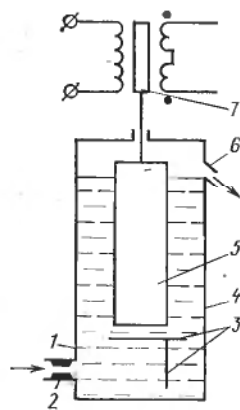


Рис. 32.1. Схема плотномера с плавающим поплавком

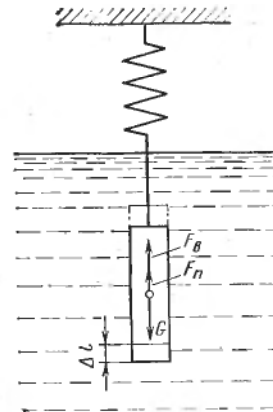


Рис. 32.2. Схема плотномера с полностью погруженным поплавком

нии выталкивающей силы вызывает усилие, которое компенсируется сжатием пружины или каким-либо другим способом. По величине компенсирующего усилия можно судить об изменении выталкивающей силы, а следовательно, и о плотности среды. Такие плотномеры можно использовать и для определения концентрации твердой фазы в жидкости.

На рис. 32.2 приведена упрощенная схема плотномера с полностью погруженным поплавком (буйком). При отсутствии в жидкости частиц твердой фазы растяжение пружины максимально и равно l . При этом сила тяжести G буйка уравнивается усилием F_n со стороны пружины и выталкивающей силой F_v , т. е. $G = F_n + F_v$ или

$$\rho_6 g V_6 = Zl + \rho_{ж} g V_6, \quad (32.1)$$

где ρ_6 — плотность материала буйка; g — ускорение свободного падения; V_6 — объем буйка; Z — жесткость пружины; l — начальная деформация пружины; $\rho_{ж}$ — плотность жидкости.

При появлении в жидкости частиц твердой фазы, равномерно распределенных по всему объему измерительного сосуда, плотность среды становится равной ρ , в результате чего равенство (32.1) принимает вид

$$\rho_6 g V_6 = Z(l - \Delta l) + \rho g V_6, \quad (32.2)$$

где Δl — перемещение буйка.

После вычитания (32.2) из (32.1) можно записать $\rho - \rho_{ж} = Z\Delta l / (gV_6)$. Как видно, зависимость деформации Δl пружины от приращения $(\rho - \rho_{ж})$ плотности имеет линейный характер, что является весьма важным преимуществом буйковых плотно-

меров. К тому же в буйковых плотномерах за счет полного погружения поплавка исключается поверхностное натяжение жидкости.

По принципу работы плотномер с полностью погруженным поплавком, в котором применен пневматический преобразователь, аналогичен преобразователю, показанному на рис. 10.3. Уровень жидкости в камере плотномера поддерживается постоянным.

Существуют разнообразные конструкции плотномеров с погруженным поплавком, различающиеся конструкцией поплавка, уравновешивающего устройства, механизмом передачи показаний на расстояние, методом автоматической температурной компенсации и др.

Выталкивающая сила, действующая на поплавок, может уравновешиваться пружиной, дополнительным поплавком, помещенным в эталонную жидкость, пневматическим преобразователем и др. Температурная компенсация в поплавковых плотномерах достигается погружением термометра сопротивления в исследуемую жидкость или дополнительного поплавка в эталонную жидкость.

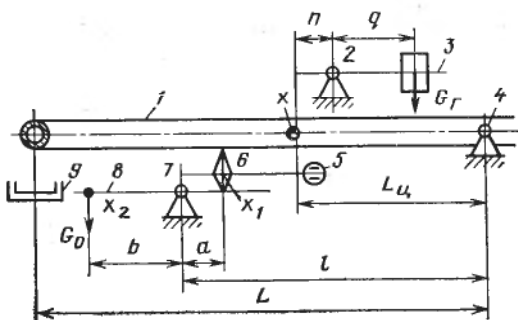
§ 32.2. ВЕСОВЫЕ ПЛОТНОМЕРЫ

Для весового метода характерны независимость показаний от свойств среды (поверхностное натяжение, вязкость, наличие твердых частиц и др.) и параметров контролируемого потока (скорость движения через чувствительный элемент, давление, пульсация расхода и давления и др.). На рис. 32.3 дана принципиальная схема весового плотномера с электрическим силовым преобразователем. Плотномер состоит из чувствительного элемента *1* в виде горизонтальной петлеобразной трубы, закрепленной с одного конца в опоре *4*, выполненной на двух подшипниках качения. Труба имеет два гибких сильфонных перехода для подвода и отвода жидкости.

Перемещение центра тяжести трубы (точка *x*) в вертикальной плоскости индикатор рассогласования *5* преобразует в электрический сигнал, который, в свою очередь, преобразуется в компенсационное усилие обратной связи F_0 , приложенное к рычагу *8* (точка x_2).

Рис. 32.3. Принципиальная схема весового плотномера с электрическим силовым преобразователем:

1 — петлеобразная труба; *2* — ленточная опора; *3* — рычажный механизм для уравновешивания подвижной системы датчика; *4* — опора на подшипниках качения; *5* — индикатор рассогласования; *6* — опорная призма; *7* — опора; *8* — рычаг; *9* — гидравлический демпфер



В точке x действует сила

$$F = G_{\tau} + G_{\text{ж}} + \Delta G - G_{\tau} \frac{q}{n},$$

где G_{τ} — сила тяжести пустой трубы; $G_{\text{ж}}$ — сила тяжести жидкости в трубе при минимальной плотности; ΔG — изменение силы тяжести контролируемой жидкости в трубе; G_{τ} — приведенная к точке x сила тяжести груза.

Условие равновесия системы относительно положения опорной призмы b (точка x_1) без учета упругих элементов определяется выражением

$$(G_{\tau} + G_{\text{ж}} + \Delta G - G_{\tau} q/n) \frac{L_{\text{ц}}}{l-a} = G_0 \frac{b}{a}, \quad (32.3)$$

где a — расстояние от опоры 7 до точки x_1 ; b — расстояние от центра подвижной катушки электрического силового преобразователя до центра 7 ; G_0 — изменение компенсационного усилия, создаваемого преобразователем.

При $G_{\tau} + G_{\text{ж}} = G_{\tau} q/n$ (настройка начала шкалы) выражение (32.3) примет вид

$$GL_{\text{ц}}/(l-a) = G_0 b/a. \quad (32.4)$$

Изменение силы тяжести жидкости в трубе

$$\Delta G = 0,25\pi d^2 (\pi R + 2L) (\rho - \rho_0) g,$$

где d — внутренний диаметр трубы; R — радиус изгиба трубы; ρ_0 — начальное значение плотности жидкости; ρ — текущее значение плотности жидкости.

Компенсационное усилие

$$F_0 = 0,102\pi D_{\text{ср}} \omega B I_{\text{вых}},$$

где $D_{\text{ср}}$ — средний диаметр подвижной катушки преобразователя; ω — число витков катушки; B — магнитная индукция в воздушном зазоре преобразователя; $I_{\text{вых}}$ — сила выходного тока катушки.

Выходной ток $I_{\text{вых}}$ создает на постоянном резисторе падение напряжения, пропорциональное измеряемой плотности жидкости и регистрируемое вторичным прибором (электронный автоматический потенциометр) $U_{\text{вых}} = I_{\text{вых}} R$. Диапазон измерения плотности 1—2,5 г/см³, диапазон изменения температуры жидкости 5—80 °С.

В качестве примера на рис. 32.4 показан весовой плотномер с пневматическим преобразователем.

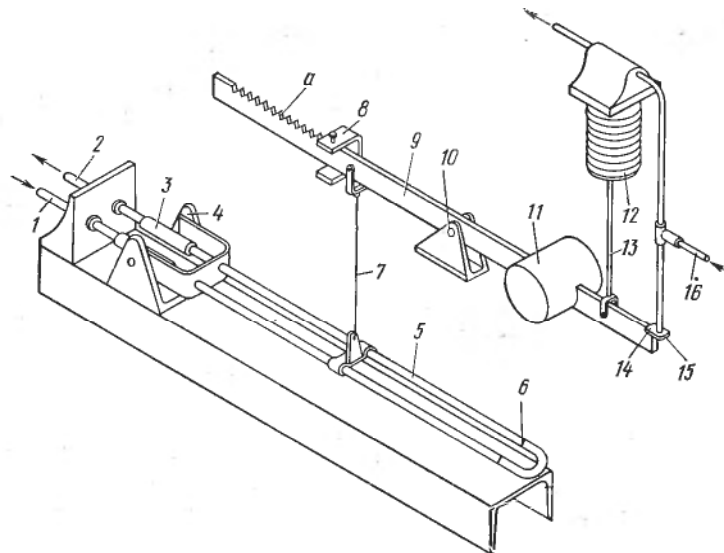


Рис. 32.4. Схема весового плотномера с пневматическим преобразователем

Исследуемая жидкость поступает в прибор по трубе 1 и выходит по трубе 2. Входная и выходная трубы гибкими резиновыми патрубками или металлическими сильфонами 3 соединены с петлеобразной трубой 5. Для чистки петли предусмотрено съемное колено 6. Петлеобразная труба укреплена в вилке, которая может свободно поворачиваться на оси скобы 4. Тягой 7 петля соединена с рычагом 9, который поворачивается на оси 10. На правом плече рычага помещены противовес 11 (уравновешивающий систему, когда петля заполнена жидкостью с начальной плотностью) и тяга 13, связанная с сильфоном обратной связи 12 пневматического преобразователя. Устройство и принцип действия пневматического преобразователя аналогичны показанным на рис. 10.3.

При увеличении плотности возрастает масса петли, рычаг 9 поворачивается против часовой стрелки, зазор между соплом 14 и заслонкой 15 уменьшается, давление воздуха, поступающего по трубке 16, в преобразователе увеличивается, сильфон растягивается и, воздействуя на тягу 13, опускает правый конец рычага до тех пор, пока не восстановится его равновесное положение. Ход рычага ограничен упорами 8. Пределы измерения регулируют дополнительными грузами, навешиваемыми на надрезы *a*. Давление воздуха в сильфоне, изменяющееся пропорционально изменению плотности жидкости, измеряется вторичным прибором, шкала которого отградуирована в единицах плотности. Прибор измеряет плотность при фактической температуре жидкости, заполняющей в данный момент петлеобразную трубу.

§ 32.3. ГИДРОСТАТИЧЕСКИЕ ПЛОТНОМЕРЫ

Принцип действия гидростатических плотномеров основан на том, что давление p в жидкости на расстоянии H от ее поверхности определяется выражением

$$p = \rho g H, \quad (32.5)$$

где ρ — плотность жидкости; g — ускорение свободного падения.

Из формулы (32.5) следует, что давление столба жидкости постоянной высоты H является мерой плотности жидкости.

В плотномерах этого типа давление столба жидкости обычно измеряют косвенно непрерывным продуванием через жидкость инертного газа (воздуха), давление которого пропорционально давлению столба жидкости (пьезометрические плотномеры). Такой метод измерения давления столба жидкости позволяет легко передавать показания на расстояние. Инертный газ выбирают в зависимости от свойств жидкости, плотность которой измеряют.

Расход продуваемого инертного газа должен быть небольшим и постоянным, так как колебания расхода могут вызвать дополнительную погрешность измерения.

Обычно измеряют разность давлений двух столбов жидкости разной высоты (дифференциальный метод). Это позволяет исключить влияние на точность измерения колебаний уровня исследуемой жидкости. Из формулы (32.5)

$$p_1 - p_2 = \rho g (H_1 - H_2) \quad (32.6)$$

$$\text{или } \Delta p = \rho g \Delta H,$$

где p_1 и p_2 — давление столбов жидкости; H_1 и H_2 — высота соответствующих столбов жидкости.

В пьезометрическом дифференциальном двухжидкостном плотномере с непрерывной продувкой инертного газа (рис. 32.5) исследуемая жидкость непрерывно протекает через сосуд 1,

в котором поддерживается постоянный уровень. Сосуд 6 постоянного уровня заполнен эталонной (сравнительной) жидкостью с известной плотностью. Инертный газ по трубке 2 проходит через слой исследуемой жидкости постоянной высоты и выходит из прибора. Тот же инертный газ по трубке 5 проходит через слой постоян-

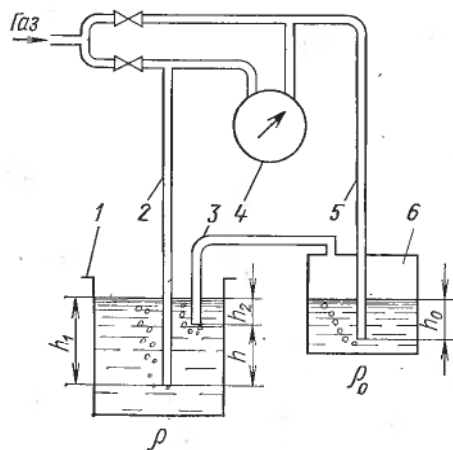


Рис. 32.5. Схема пьезометрического дифференциального плотмера с непрерывной продувкой газа

ной высоты эталонной жидкости, затем по дополнительной трубке 3 через небольшой слой исследуемой жидкости и уходит из прибора. При известных глубинах погружения пьезометрических трубок и известной плотности эталонной жидкости показания дифференциального манометра 4 являются мерой плотности исследуемой жидкости.

Согласно формуле (32.6) показания дифманометра

$$\Delta p = h_1 \rho - (h_2 \rho + h_0 \rho_0) g = (h \rho - h_0 \rho_0) g. \quad (32.7)$$

Эталонную жидкость подбирают с плотностью, равной плотности исследуемой жидкости. При этом условии и при условии, что $h_0 = h$, разность давлений $\Delta p = 0$; тогда плотность исследуемой жидкости минимальна. Разность давлений достигнет максимального значения при максимально возможной плотности исследуемой жидкости.

§ 32.4. ВИБРАЦИОННЫЕ ПЛОТНОМЕРЫ

Чувствительными элементами вибрационных датчиков плотности служат трубки, цилиндры или пластины, закрепленные в неподвижных основаниях и приводимые в автоколебательный режим движения системой возбуждения. Большое распространение получили трубчатые резонаторы, внутри которых протекает контролируемая среда. Материал трубок должен иметь большой модуль упругости и обладать малым внутренним затуханием (сталь, титан, кварцевое стекло и т. д.). Известно, что частота поперечных колебаний трубки описывается уравнением

$$f = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sqrt{\frac{EI}{ml^3}},$$

где λ — постоянная, зависящая от условий закрепления трубки; E — модуль упругости материала трубки; I — момент инерции поперечного сечения трубки; m и l — масса и длина трубки.

С учетом массы жидкости, находящейся внутри трубки, уравнение можно преобразовать к виду

$$f = f_0 \sqrt{\frac{q}{q + \rho}},$$

где f_0 — частота колебаний пустого резонатора; $q = \rho_r (D^2/d^2 - 1)$ — постоянная резонатора (ρ_r — плотность материала трубки, D и d — наружный и внутренний диаметры трубки); ρ — плотность жидкости.

Последнее равенство является градуировочной характеристикой вибрационных плотномеров с трубчатыми резонаторами. Как правило, градуировочная характеристика линейризуется в измеряемом интервале плотностей; при этом погрешность линей-

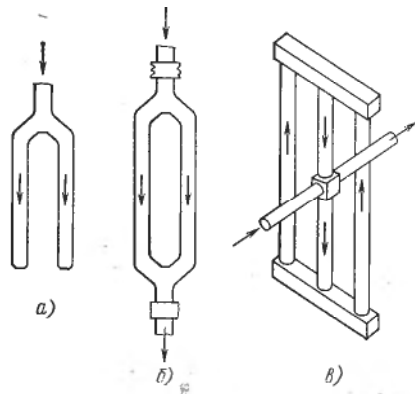


Рис. 32.6. Камертонные резонаторы разомкнутого (а) и замкнутого (б, в) типа

ности определяется шириной шкалы и способом линейризации. В некоторых случаях вибрационные плотномеры снабжают специализированной электронной приставкой, линейризирующей градуировочную характеристику.

В общем случае частота колебаний резонаторов зависит не только от плотности протекающей жидкости, но и от ее температуры. Температурную погрешность вибрационного датчика можно определить из выражения

$$\Delta f_t = \frac{f_{t_0}}{2(q + \rho)} [q(\gamma - \alpha) + \rho(2\alpha - \beta + \gamma)] \Delta t,$$

где f_{t_0} — частота колебаний резонатора с жидкостью при начальной температуре t_0 ; α — температурный коэффициент линейного расширения материала трубки; β — температурный коэффициент объемного расширения жидкости; γ — температурный коэффициент модуля упругости материала трубки; Δt — отклонение температуры жидкости от начального значения.

Экспериментальные исследования показывают, что частота колебаний трубчатых резонаторов не зависит от давления и вязкости протекающей жидкости.

В качестве резонаторов применяют механические камертонные осцилляторы, отличающиеся малым рассеянием колебательной энергии в узлах их закрепления. На рис. 32.6 показаны камертонные резонаторы разомкнутого и замкнутого типов. Последние обладают рядом преимуществ (по сравнению с разомкнутыми), к которым можно отнести отсутствие позиционной ошибки, зависящей от расположения резонатора в пространстве, и большую начальную частоту колебаний при тех же габаритных размерах, что обуславливает более высокую чувствительность датчика к изменению плотности контролируемой жидкости.

На рис. 32.7 приведена схема резонаторного плотномера проточного типа, выполненного в виде сдвоенного трубчатого камертона. Ветви камертона *б* приводятся в режим автоколебаний в противофазе системой возбуждения, состоящей из возбудителя колебаний *7*, приемника колебаний *8* и усилителя *9*. Камертон служит звеном положительной обратной связи, и стабильность его собственной резонансной частоты, определяемая добротностью колебательной системы, характеризует точностные воз-

возможности прибора в целом. Резонатор отделен от опор 5 резиновыми манжетами 4, а жидкость подводится к нему по эластичным элементам 3, которые предотвращают передачу продольных колебаний опор камертона датчика 2 корпусу и технологическому трубопроводу 1. Кроме того, элементы 3 защищают камертон от воздействия температурных деформаций корпуса и трубопровода.

Выходной сигнал датчика в виде зависящей от плотности частоты переменного тока может регистрироваться цифровым частотомером 10, подключаемым к выходу усилителя 9.

Если от плотномера требуется получить аналоговый сигнал в виде напряжения или силы тока, прибор обеспечивают рядом дополнительных устройств, которые входят в схему преобразователя. Девиация частоты датчика при изменении плотности среды в рабочем диапазоне обычно не превышает 10 % собственной частоты резонатора. В связи с этим необходимой чувствительности и точности измерения полезного сигнала достигают применением дифференциальной схемы. Пассивный (сравнительный) канал такой схемы содержит кварцевый генератор 14 опорной частоты с блоком 13, который делит частоту генератора до величины, близкой к частоте резонатора в начале рабочего диапазона. Сигналы активного и пассивного каналов схемы сравниваются в смесителе 12, и разностная частота выделяется низкочастотным фильтром 11. Прецизионный частотомер 17 преобразует дискретный сигнал в аналоговый, который можно регистрировать стандартным записывающим устройством 15. Аналоговый сигнал, соответствующий разности начальной частоты датчика и опорной частоты, компенсируется блоком установки нуля 18. Поправка к показаниям прибора при изменении температуры измеряемой среды вводится автоматически термокомпенсатором 16, представляющим собой неравновесный мост с терморезистором в одном из плеч, помещенным в анализируемую среду. Показания плотномера не зависят от вязкости контролируемой среды, так как на резонансную частоту датчика влияет только масса жидкости, находящейся внутри резонатора.

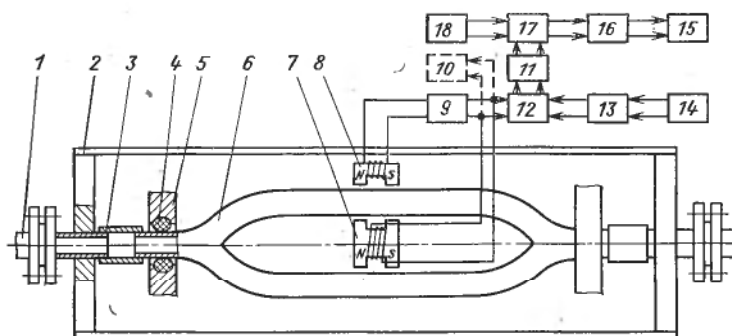


Рис. 32.7. Схема проточного резонаторного плотномера

Датчик можно изготовлять из различных упругих материалов (углеродистая, легированная и коррозионно-стойкая стали, алюминий, кварцевое стекло и т. п.).

Изменение температуры контролируемой жидкости и окружающей среды вызывает появление дополнительной погрешности, так как при этом изменяются геометрические параметры датчика, модуль упругости и плотность материала его стенок.

Вибрационные плотномеры можно применять для измерения плотности как чистых жидкостей, так и суспензий в интервале от 0 до 100 кг/м³.

§ 32.5. РАДИОИЗОТОПНЫЕ ПЛОТНОМЕРЫ

Для измерения плотности жидких сред используют ослабление проникающей радиации (γ -лучи) при прохождении через анализируемую среду. Изучение процесса поглощения γ -лучей с энергией менее 1 МэВ ограничим рассмотрением фотопоглощения и комптоновского рассеяния.

Для однородного параллельного пучка γ -лучей, проходящего через слой вещества, его ослабление подчиняется уравнению

$$J = J_0 e^{-\mu l}, \quad (32.8)$$

где J — интенсивность γ -лучей на выходе из слоя вещества; J_0 — интенсивность входящего потока γ -лучей; μ — линейный коэффициент ослабления γ -лучей; l — толщина слоя вещества.

Если спектр γ -излучения состоит из нескольких линий, то уравнение (32.8) можно записать в виде

$$J = \sum J_i = \sum J_{0i} e^{-\mu_i l},$$

где μ — линейный коэффициент ослабления для соответствующих групп γ -лучей.

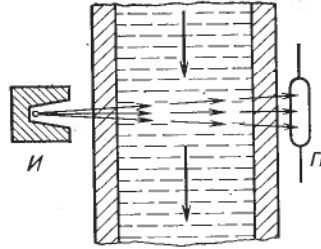
Коэффициент ослабления можно представить суммой $\mu = \alpha + k$, где α — коэффициент фотопоглощения; k — коэффициент комптоновского рассеяния. Эти коэффициенты пропорциональны массе вещества, поэтому удобнее пользоваться не самими этими коэффициентами, а их отношением к плотности среды. При этом коэффициенты называют массовыми и выражение (32.8) можно переписать в виде

$$J = J_0 e^{-\mu' \rho l} = J_0 e^{-\left(\frac{\alpha}{\rho} + \frac{k}{\rho}\right) \rho l},$$

где ρ — плотность вещества; $\mu' = \mu/\rho$ — массовый коэффициент ослабления.

Обычно источник I и приемник P излучения размещают по обе стороны от трубы перпендикулярно ее оси (рис. 32.8). В этом случае исключается возможность отложения частиц твердой фазы на стенках трубы и корпусе источника.

Рис. 32.8. Схема расположения источника и приемника излучения в радиоизотопных плотнoмерах



Радиоизотопный метод позволяет также определять содержание твердой фазы в жидкости. В этом случае γ -излучение ослабляется жидкостью, стенками трубы и твердыми частицами, которые в общем случае могут иметь различный минералогический состав. С учетом этих факторов поглощения выражение (32.8) можно записать в виде

$$J = J_0 e^{-\mu_{\Sigma} d - 2\mu_c \delta},$$

где μ_c — линейный коэффициент ослабления γ -лучей материалом стенок трубы; δ — толщина стенки трубы; d — внутренний диаметр трубы; μ_{Σ} — суммарный коэффициент ослабления γ -лучей жидкостью и твердыми частицами.

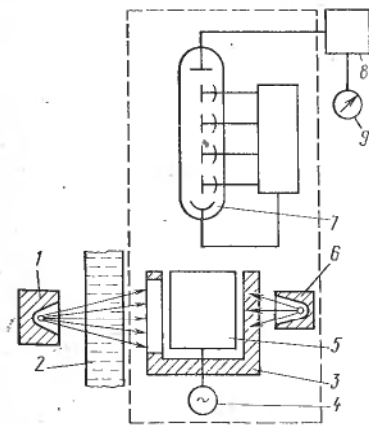
Коэффициент μ_{Σ} можно представить в виде

$$\mu_{\Sigma} = C_{\text{ж}} \mu_{\text{ж}} / \rho_{\text{ж}} + \sum (C_i \mu_i / \rho_i);$$

здесь $\mu_{\text{ж}}$ — линейный коэффициент ослабления γ -лучей жидкостью; μ_i — коэффициент ослабления γ -лучей твердыми частицами; $\rho_{\text{ж}}$ и ρ_i — плотность жидкой и твердой фаз суспензии; $C_{\text{ж}}$ и C_i — массовая концентрация жидкой и твердой фаз суспензии.

Если пренебречь неоднородностью минералогического состава твердой фазы суспензии, то линейный коэффициент ослабления можно выразить через массовую концентрацию твердых частиц:

$$\mu_{\Sigma} = \mu_{\text{ж}} \left(1 + C \frac{\mu_{\text{т}} - \mu_{\text{ж}}}{\mu_{\text{ж}}} \right) / \left(1 - C \frac{\rho_{\text{т}} - \rho_{\text{ж}}}{\rho_{\text{т}}} \right),$$



где $\mu_{\text{т}}$ и $\rho_{\text{т}}$ — линейный коэффициент ослабления γ -лучей и плотность твердой фазы.

При выборе радиоактивного источника, обладающего максимальной энергией, учитывают также период его полураспада. Наиболее полно удовлетворяют указанным требованиям источники γ -излучения ^{60}Co (период полураспада 5,2 года, энергия в среднем 1,25 МэВ) и ^{137}Cs (период полураспада до 33 лет, энергия

Рис. 32.9. Схема радиоизотопного плотнoмера

0,66 МэВ). В отдельных случаях возможно применение и других изотопов.

На рис. 32.9 приведена схема наиболее распространенного радиоизотопного измерителя плотности (ИР-1024). Он содержит два радиоизотопных излучателя (^{137}Cs): основной 1, сигнал от которого проходит через трубопровод 2 с жидкостью, и контрольный 6, сигнал от которого не проходит через контролируемую жидкость. Сигналы от обоих источников воспринимаются раздельно по времени сцинтилляционным счетчиком 5 с электронным фотоумножителем 7. Потoki прерываются свинцовым полуцилиндром 3, вращающимся вокруг приемника излучения синхронным электродвигателем 4. Полуцилиндр 3 попеременно перекрывает потоки излучения таким образом, что в течение первого полуцикла вращения воспринимается излучение основного источника, пропорциональное плотности жидкости, а в течение второго полуцикла — постоянное излучение контрольного источника. В электронный блок 8 поступают сигналы также попеременно от основного и контрольного источников. Отношение этих сигналов после усиления подается на вход вторичного прибора 9 (автоматический электронный мост).

Пределы измерения плотности от 50 до 500 кг/м³, основная погрешность $\pm 2\%$. Прибор можно устанавливать на трубопроводе с внутренним диаметром 100—300 мм при толщине стенок трубопровода до 20 мм.

Глава 33

ИЗМЕРЕНИЕ ВЯЗКОСТИ

В производстве химических волокон, синтетических смол, каучука, красок, смазочных материалов и др. вязкость является важным показателем, характеризующим качество получаемой продукции. В связи с этим во многих случаях важно непрерывное автоматическое измерение вязкости.

Вязкостью называют свойство жидкостей и газов, характеризующее их сопротивление деформации сдвига. Сдвиговое течение параллельных слоев элемента жидкости (газа) можно описать формулой Ньютона:

$$\mu = (F/S)/(dv/dn),$$

где μ — динамическая вязкость или просто вязкость; F/S — напряжение сдвига (F — сила сдвига; S — площадь сечения рассматриваемого элемента); dv/dn — градиент скорости движения по толщине слоя или скорость сдвига (v — скорость течения одного слоя относительно другого слоя, n — расстояние между слоями жидкости).

Если вязкость не зависит от интенсивности механической деформации, то жидкость называют *ньютоновской*; все остальные жидкости относятся к *неньютоновским*.

За единицу динамической вязкости в Международной системе единиц принимают вязкость жидкости, в которой напряжение сдвига, создаваемое силой 1 Н между двумя слоями площадью 1 м², вызывает градиент скорости 1 м/с при расстоянии между слоями 1 м. Единица динамической вязкости в СИ Па·с, в системе СГС — пуаз (П = 10⁻¹ Па·с). На практике часто пользуются кинематической вязкостью, которая представляет собой отношение динамической вязкости к плотности жидкости. Единица измерения кинематической вязкости м²/с (в СГС — стокс; Ст = 10⁻⁴ м²/с).

Для измерения вязкости применяют вискозиметры, основанные на следующих методах: истечения, падающего шарика, ротационные и вибрационные. Конструкция автоматического вискозиметра должна обеспечивать интенсивный массообмен в зоне измерения, заданные метрологические показатели при колебаниях давления и загрязненности среды, термостабилизацию или термокомпенсацию показаний в связи с тем, что вязкость жидкостей сильно зависит от температуры.

§ 33.1. ВИСКОЗИМЕТРЫ ИСТЕЧЕНИЯ (КАПИЛЛЯРНЫЕ ВИСКОЗИМЕТРЫ)

Для ламинарного течения ньютоновской жидкости через капиллярную трубку справедливо уравнение Пуазейля

$$\mu = k \frac{\pi r^4}{G l} \Delta p,$$

где k — постоянный коэффициент, зависящий от единиц измерения входящих в уравнение величин; μ — динамическая вязкость; r — радиус капилляра; G — массовый расход жидкости через капилляр; l — длина капилляра; Δp — перепад давления на капилляре.

При постоянных значениях G , k , r и l вязкость $\mu = k_1 \Delta p$.

На рис. 33.1 приведена принципиальная схема автоматического капиллярного вискозиметра, основанного на принципе истечения. Контролируемая жидкость с постоянным расходом прокачивается дозирующим насосом 1 через капиллярную трубку 2. Перепад давления на трубке измеряют дифманометром 3, шкала которого проградуирована в единицах вязкости. Диаметр d и длину l капиллярной трубки выбирают в зависимости от пределов измерения. Вискозиметр установлен в термостате 4. Обычно прибор снабжают комплектом капилляров с различными d и l .

Большую часть капиллярных вискозиметров используют в качестве лабораторных приборов. Их погрешность (порядка $\pm 2\%$)

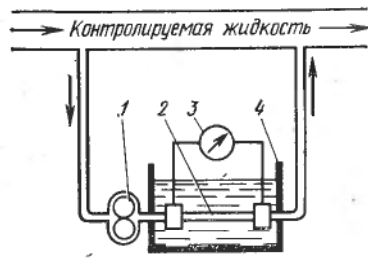


Рис. 33.1. Принципиальная схема автоматического капиллярного вискозиметра непрерывного действия

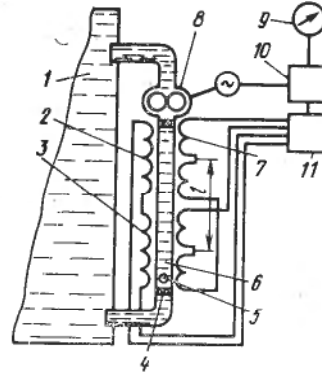


Рис. 33.2. Принципиальная схема автоматического вискозиметра дискретного действия с падающим шариком

определяется в основном точностью поддержания температуры и расхода контролируемой среды. Пределы измерения от 0,001 до 10 Па·с.

§ 33.2. ВИСКОЗИМЕТРЫ С ПАДАЮЩИМ ШАРИКОМ

Измерение вязкости методом падающего шарика основано на законе Стокса, связывающем скорость падения шарика в жидкости с ее вязкостью:

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

где k — постоянный коэффициент, зависящий от единицы измерения; ρ и ρ_0 — плотность материала тела и жидкости; r — радиус шарика; g — ускорение свободного падения; v — скорость равномерного движения шарика.

Закон Стокса применим при ламинарном течении жидкости относительно шарика. Вискозиметр с падающим шариком весьма чувствителен к загрязнениям жидкости и наличию пузырьков газа в ней, поэтому его можно применять для измерения вязкости только однородных жидкостей.

На рис. 33.2 приведена принципиальная схема автоматического вискозиметра дискретного действия. Релейный блок 10 периодически включает насос 8. При работе насоса в мерную трубу 6, выполненную из немагнитного материала, поступает свежая проба жидкости из резервуара 1. Одновременно шарик 5 поднимается от нижней ограничительной сетки 4 до верхней сетки 7. При выключенном насосе 8 шарик падает в испытуемой жидкости. Две катушки 2 и 3, включенные по дифференциально-трансформатной схеме, электронный усилитель 11 и вторичный прибор 9 измеряют время падения шарика между двумя фиксированными положениями. Это время пропорционально вязкости

жидкости: $\mu = k\tau$, где k — константа прибора; τ — время, за которое шарик проходит расстояние l .

Пределы измерения вискозиметра можно менять в широком диапазоне, изменяя расстояние l между катушками и диаметр шарика. Вискозиметр позволяет производить измерения не только в емкостях, но и трубопроводах с применением байпаса. Вискозиметр предназначен для измерения вязкости жидкостей до 100 Па·с.

§ 33.3. РОТАЦИОННЫЕ ВИСКОЗИМЕТРЫ

При вращении тела в вязкой жидкости возникает противодействующий момент, обусловленный вязкостным сопротивлением. Этот момент M пропорционален динамической вязкости жидкости:

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

где k — константа прибора; μ — динамическая вязкость; ω — угловая скорость вращающегося тела.

Известно большое число ротационных приборов лабораторного типа, различающихся формой вращающегося тела и способом измерения крутящего момента. С их помощью можно измерять не только вязкость (в диапазоне от 10^{-8} до 10^{12} Па·с), но и другие реологические характеристики неньютоновских жидкостей (упругость, ползучесть, релаксацию напряжения и т. д.).

Из всего многообразия ротационных вискозиметров можно выделить четыре основных типа измерительных систем: коаксиальные цилиндры; параллельные диски (плоскость — плоскость); конус — плоскость; вращающееся тело, погруженное в жидкость неограниченного объема. Константы ротационных вискозиметров этих типов можно определить аналитически или экспериментально по эталонным жидкостям.

При конструировании автоматических вискозиметров ротационного типа наиболее важно требование интенсивного массообмена в зоне измерения. Константу приборов определяют только экспериментальным путем.

В проточном корпусе 1 автоматического промышленного вискозиметра ротационного типа (рис. 33.3) с постоянной скоростью

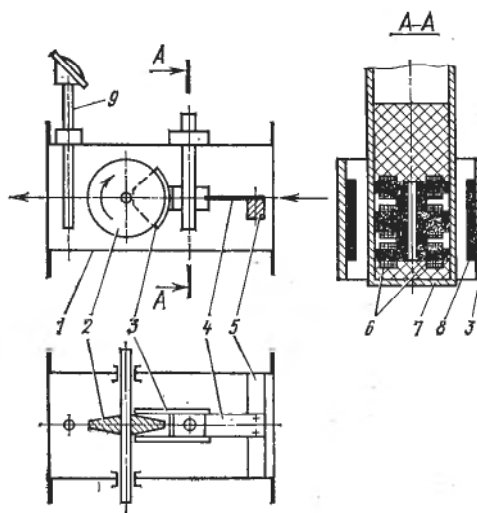


Рис. 33.3. Схема автоматического ротационного вискозиметра

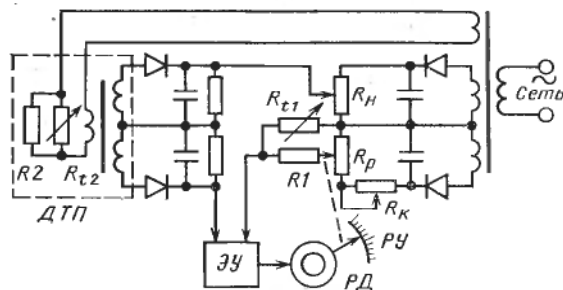


Рис. 33.4. Измерительная схема автоматического ротационного вискозиметра

вращается конусный диск 2. Чувствительный элемент 3, выполненный в виде вилки, охватывает часть диска и закреплен плоской пружиной 4 на опоре 5. Перемещение чувствительного элемента в вертикальном направлении под действием вязкостных сил измеряется дифференциально-трансформаторным преобразователем 6 (см. сечение $A - A$), собранным на двух Ш-образных сердечниках; последние размещены в герметичном корпусе 7 из немагнитной стали. Ферромагнитные сердечники 8 закреплены на чувствительном элементе и перемещаются вместе с ним. Вискозиметр снабжен датчиком температуры 9, включенным в схему автоматической термокомпенсации.

На рис. 33.4 приведена измерительная схема вискозиметра. Сигнал с дифференциально-трансформаторного преобразователя $ДТП$ после выпрямления компенсируется напряжением, снимаемым с R_p и подаваемым через цепочку термокомпенсации $R1 - R_{t1}$. Напряжение разбаланса поступает на электронный усилитель $ЭУ$, управляющий реверсивным двигателем $РД$. Последний перемещает движок КПП R_p и перо регистрирующего устройства $РУ$ до тех пор, пока на входе $ЭУ$ не установится баланс. Резисторы R_n и R_k служат для подгонки начала и конца шкалы. Резисторы $R2$ и R_{t2} расположены в корпусе 7 (см. рис. 33.3) и компенсируют влияние температуры контролируемой среды на сопротивление питающей обмотки $ДТП$. Диапазон измерения 2,5—22,5 Па·с. Погрешность $\pm 3\%$.

Автоматический ротационно-колебательный вискозиметр (рис. 33.5) состоит из трех блоков: измерительного преобразователя (датчика) 5, электронного блока 4 и вторичного прибора 2. В корпусе датчика размещен электромагнит 6 с двумя встречно включенными обмотками I и II , а также два магнитоуправляемых герметизированных контакта (геркона) 9 и 12. Чувствительный элемент представляет собой цилиндрический ротор 8, в котором размещены перпендикулярно оси тянущий магнит 7 и параллельно оси два управляющих магнита 10 и 11. Ротор имеет возможность поворачиваться вокруг оси на угол порядка 20° . В электронном блоке размещен управляющий триггер 13 и преобразователь 1 временного интервала в аналоговый сигнал. Герконы 9 и 12 подключены к входным цепям управляющего триггера 13, а обмотки I

и II электромагнита 6 — к выходным цепям того же триггера. При подаче питающего напряжения одно из плеч триггера 13 (например, левое) открывается, а другое остается закрытым. Через обмотку I электромагнита 6 протекает ток, который создает магнитное поле определенной полярности. В результате взаимодействия этого поля с тянущим магнитом 7 ротор 8 поворачивается по часовой стрелке. Это движение происходит до тех пор, пока под действием управляющего магнита II не замкнется геркон 12. В результате триггер перейдет в другое устойчивое состояние, а питающее напряжение переключится на обмотку II электромагнита 6. Полярность его изменится на обратную и ротор 8 будет поворачиваться против часовой стрелки до тех пор, пока магнит 10 не замкнет геркон 9. Таким образом, ротор 8 вискозиметра совершает аperiodические колебания под воздействием магнитного поля. Период колебаний (0—20 с) пропорционален вязкости контролируемой жидкости, т. е. $\tau = k\mu$, где τ — период колебаний; k — константа прибора; μ — динамическая вязкость.

Преобразователь 1 преобразует временной интервал, равный полупериоду колебаний, в аналоговый электрический сигнал 0—100 мВ, который через запоминающее устройство 3 поступает на самопишущий потенциометр 2.

Градиент скорости в рабочем зазоре вискозиметра не превышает 1 с^{-1} , поэтому его можно использовать для измерения вязкости не только ньютоновских, но и не ньютоновских жидкостей. Диапазон измерения от 2 до 500 Па·с, погрешность $\pm 5 \%$.

§ 33.4. ВИБРАЦИОННЫЕ ВИСКОЗИМЕТРЫ

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

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

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

В зависимости от частоты колебаний вибрационные вискозиметры можно разделить на два типа: низкочастотные вибрационные вискозиметры, работающие на частоте до 1 кГц; ультразвуковые вискозиметры, работающие на частоте 10—1000 кГц.

Создание низкочастотных вибрационных вискозиметров возможно на двух принципах: при постоянной амплитуде гармонического усилия, возбуждающего колебания, измеряют амплитуду колебаний чувствительного элемента в вязкой среде; измеряют амплитуду возбуждающего усилия, необходимого для поддержания заданной амплитуды колебаний чувствительного элемента в контролируемой среде.

С точки зрения обеспечения линейности шкалы второй метод предпочтительнее. На рис. 33.6 дана схема вискозиметра, работа-

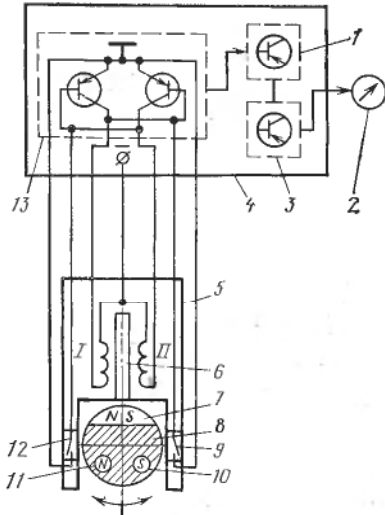


Рис. 33.5. Принципиальная схема автоматического ротационно-колебательного вискозиметра

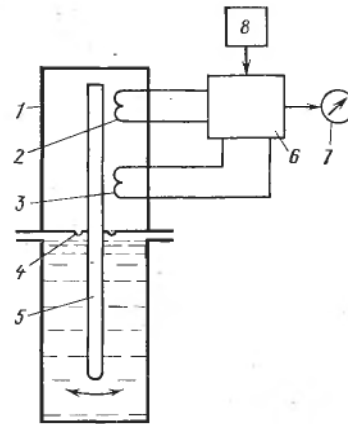


Рис. 33.6. Принципиальная схема вибрационного вискозиметра

ющего по этому принципу. В корпусе 1 датчика вискозиметра эластичной мембраной 4 укреплен чувствительный элемент 5, нижний конец которого погружен в контролируемую среду, а верхний находится в магнитном поле возбуждающей 3 и измерительной 2 катушек. Измерительная катушка подключена ко входу, а возбуждающая — к выходу электронного усилителя 6 с автоматически регулируемым коэффициентом усиления. Чувствительный элемент может колебаться вокруг центра мембраны. При включении электронного усилителя 6 в системе чувствительный элемент — измерительная катушка — электронный усилитель — возбуждающая катушка возникают гармонические колебания на частоте механического резонанса чувствительного элемента (около 400 Гц). Коэффициент усиления электронного усилителя 6 автоматически устанавливается таким, чтобы амплитуда переменного напряжения, снимаемого с измерительной катушки, была постоянна и равна опорному напряжению, подаваемому с источника 8. Мерой вязкости является амплитуда силы тока, подаваемого на возбуждающую катушку 3. Сигнал, пропорциональный этой величине, поступает на вторичный прибор 7. Для изменения диапазона необходимо изменить длину нижнего конца чувствительного элемента. Прибор градуируют, используя в качестве эталонных, жидкости с известной вязкостью.

Принцип действия ультразвуковых вискозиметров основан на использовании прямого и обратного магнитострикционного или пьезоэлектрического эффектов. Прямой магнитострикционный эффект соответствует случаю, когда линейные размеры тела,

изготовленного из ферромагнитного материала, изменяются в направлении магнитного поля в зависимости от его напряженности. При обратном магнитострикционном эффекте механические напряжения в ферромагнитном материале изменяют его магнитные свойства.

Прямой пьезоэлектрический эффект состоит в возникновении электрических зарядов на гранях пьезокристаллов при их деформации. Обратный пьезоэффект заключается в изменении размеров кристаллов под действием электрического поля.

Наибольшее распространение из ультразвуковых вискозиметров получили приборы с магнитострикционными преобразователями, работающими в импульсном режиме возбуждения.

Такой преобразователь (рис. 33.7) представляет собой пластину 1 из магнитострикционного материала толщиной 0,2—0,4 мм, закрепленную в герметизированной гильзе 2. Часть пластины помещена в жидкость, а другая часть охвачена обмоткой возбуждения 3, находящейся внутри гильзы. На обмотку от генератора подают кратковременный импульс тока, в результате чего в пластине возникают продольные колебания, затухающие во времени.

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

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

где U — напряжение на концах катушки; U_m — начальная амплитуда напряжения; α — коэффициент затухания колебаний, зависящий от вязкости жидкости; ω — частота свободных колебаний вибратора; t — время.

Структурная схема ультразвукового вискозиметра, работающего в импульсном режиме, приведена на рис. 33.8. Генератор G вырабатывает кратковременные импульсы тока, возбуждающие свободные затухающие колебания вибратора B . Напряжение U , пропорциональное амплитуде колебаний, усиливается линейным усилителем $ЛУ$ и через детектор D и фильтр Φ поступает на устройство сравнения $УС$, имеющее два постоянных уровня реагирования по напряжениям U_1 и U_2 .

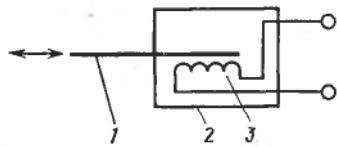


Рис. 33.7. Принципиальная схема магнитострикционного преобразователя

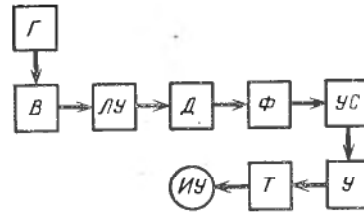


Рис. 33.8. Структурная схема импульсного ультразвукового вискозиметра

В моменты времени τ_1 и τ_2 , когда $U_1 = U_m e^{-\alpha\tau_1}$ и $U_2 = U_m e^{-\alpha\tau_2}$, устройство УС вырабатывает импульсы, фиксирующие эти моменты, причем

$$\alpha = \ln \frac{U_1}{U_2} / (\tau_2 - \tau_1) = k/\Delta\tau.$$

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

Погрешность вискозиметров порядка 2,5 % в зависимости от конструкции; диапазон измерения от 0,0001 до 100 Па·с.

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

Глава 34

АВТОМАТИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Титрование — наиболее универсальный метод количественного анализа растворов; на его долю приходится основная часть анализов, выполняемых в заводских лабораториях. Применение приборов для автоматического титрования (автоматических титрометров) резко увеличивает скорость анализов, во многих случаях повышает их точность и высвобождает большое число лаборантов-аналитиков.

§ 34.1. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ, КЛАССИФИКАЦИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ТИТРОВАНИЯ

Титрованием называется один из методов количественного анализа, целью которого является определение концентрации вещества А известной природы, находящегося в смеси с другими компонентами. Для этого подбирают специальный реагент В, называемый титрующим веществом (титрантом), который избирательно реагирует с определяемым компонентом анализируемой смеси по схеме:



где М и N — продукты реакции титрования.

Титрующее вещество В добавляют до тех пор, пока не прореагирует все количество вещества А, содержащегося в пробе.

При этом количество Q_B титрующего вещества эквивалентно количеству Q_A титруемого вещества, содержавшегося в исходной пробе,

$$Q_A = k_p Q_B, \quad (34.2)$$

где k_p — стехиометрический коэффициент реакций титрования.

Количество титруемого вещества

$$Q_A = C_A Q_{\text{пр}}, \quad (34.3)$$

где C_A — концентрация вещества A в анализируемой смеси; $Q_{\text{пр}} = \text{const}$ — количество исходной пробы.

Эквивалентное количество титрующего вещества

$$Q_B = C_B V_B, \quad (34.4)$$

где C_B — концентрация титрующего вещества; V_B — эквивалентный объем титрующего вещества.

Подставив значения Q_A и Q_B в уравнение (34.4), получим зависимость искомой концентрации C_A от эквивалентного объема титрующего вещества:

$$C_A = k_T V_B, \quad (34.5)$$

где $k_T = k_p C_B / Q_{\text{пр}} = \text{const}$.

Таким образом, мерой концентрации определяемого компонента пробы при титровании является эквивалентный объем титрующего вещества.

По мере поступления титрующего вещества в пробе изменяется концентрация определяемого вещества A , так как оно связывается титрующим веществом B . До момента эквивалентности в пробе имеется избыток вещества A . В момент эквивалентности, когда все содержащееся в пробе титруемое вещество A связано титрующим веществом, в прореагировавшей смеси присутствуют только продукты реакции титрования (вещества M и N). Этот момент называется *конечной точкой титрования*. Если поступление титрующего вещества продолжается после достижения конечной точки, то в растворе появляется избыток титрующего вещества, концентрация которого возрастает. Следовательно, ход процесса титрования можно контролировать по изменению концентрации титруемого вещества A до конечной точки и по изменению концентрации титрующего вещества B после конечной точки. Для этого можно использовать различные приборы для измерения концентрации.

Зависимость физико-химического параметра, по величине которого контролируют ход процесса титрования, от количества титрующего вещества называется *кривой титрования*. Титрование, при котором применяют титрующее вещество в виде раствора вещества B известной постоянной концентрации, называют *объемным*. Если же титрующее вещество получается в результате электролиза вспомогательного раствора, то титрование называют *кулонометрическим*.

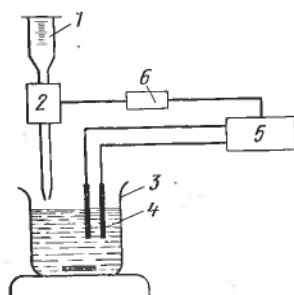


Рис. 34.1. Принципиальная схема автоматического объемного титрометра дискретного действия

В зависимости от принципа действия приборов, применяемых для контроля за ходом реакции титрования, различают следующие виды титрования: кондуктометрическое, потенциометрическое, амперометрическое и фотометрическое.

Процесс титрования может быть дискретным (периодическим) и непрерывным. При периодическом титровании анализу подвергают отдельную пробу (дозу) анализируемого вещества. При непрерывном титровании анализируют стабилизированный по расходу поток анализируемого вещества, который поступает в реактор непрерывного действия. В реактор подается и титрующее вещество, расход которого регулируется так, чтобы количества поступающих в реактор веществ A и B в единицу времени были эквивалентны. В этом случае выполняется условие

$$q_A C_A = k_p C_B q_B^{\text{экв}}$$

где $q_A = \text{const}$ — расход потока анализируемого вещества A ; q_B — эквивалентный расход титрующего вещества B .

Отсюда $C_A = k'_p q_B^{\text{экв}}$; здесь $k'_p = k_p C_B / q_A = \text{const}$.

Таким образом, при непрерывном титровании мерой концентрации определяемого компонента является эквивалентный расход титрующего вещества.

Приборы, предназначенные для автоматического выполнения анализов методом автоматического титрования, называются *автоматическими титрометрами*.

Автоматическое объемное титрование. Основными элементами автоматического объемного титрометра дискретного действия (рис. 34.1) являются: автоматическая бюретка 1 с клапаном 2 или другое устройство для автоматического дозирования титрующего вещества и измерения его эквивалентного объема; сосуд 3 для титрования; комплект концентратомера, состоящий из первичного преобразователя 4 и вторичного прибора 5; система 6 управления работой титрометра, которая вырабатывает сигнал на прекращение подачи титрующего вещества в конечной точке, а также синхронизирует работу отдельных узлов и систем прибора. В том или ином виде каждый из перечисленных элементов имеется в любом объемном титрометре как лабораторном, так и производственном.

Автоматическое кулонометрическое титрование. Кулонометрическим называют титрование, при котором титрующее вещество получают электролизом специального раствора. В этом случае

мерой концентрации определяемого вещества является количество электричества, израсходованного на электролиз титрующего вещества до момента эквивалентности.

Получение электролизом титрующего вещества для кулонометрического титрования называют генерированием. Если титрующее вещество получается при электролизе титруемой смеси, то генерирование называют внутренним. Если же электролизу подвергают раствор, изолируемый от титруемой смеси, то генерирование называют внешним.

При кулонометрическом титровании число молей образовавшегося титрующего вещества согласно закону Фарадея пропорционально количеству q_T электричества, затраченного на электролиз:

$$m = \frac{A}{nF} q_T = k_T q_T,$$

где A — атомная (или молекулярная) масса титрующего вещества n — число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции; F — число Фарадея, равное количеству электричества, при прохождении которого через электролит на электроде выделяется один моль вещества; $k_T = A/nF = \text{const}$.

При внешнем генерировании титрующее вещество поступает в титруемую смесь в виде раствора, расход $q_{\text{ТР}}$ которого обычно поддерживается постоянным. Тогда общее количество Q_T этого раствора, поступившего в титруемую смесь за время τ_T с начала процесса титрования, $Q_T = q_{\text{ТР}} \tau_T$. Количество электричества q_T равно интегралу от силы тока электролиза I (τ) за время генериро-

вания τ_T ; $q_T = \int_0^{\tau_T} I(\tau) d\tau$. При автоматическом титровании в большинстве случаев сила тока генерирования поддерживается постоянной; тогда $q_T = I_0 \tau_T$, где $I_0 = I(\tau) = \text{const}$.

Таким образом, при кулонометрическом титровании система объемного дозирования жидкого титранта заменяется электрической схемой постоянного тока. Для выполнения кулонометрического титрования необходима определенная электродная реакция, в результате которой генерируются нужные титрующие ионы. Эта реакция может быть либо непосредственным процессом приобретения (или отдачи) электронов титруемым веществом, либо, в более общем случае, образованием соответствующего промежуточного вещества из какого-либо компонента раствора, которое затем реагирует с титруемым веществом.

Кулонометрическим титрованием можно осуществлять почти все виды реакций: нейтрализации, окислительно-восстановительные, осаждения, комплексообразования.

Типичная ячейка для кулонометрического титрования с внутренним генерированием титрующего вещества показана на рис. 34.2. В сосуд для титрования введены генерирующие

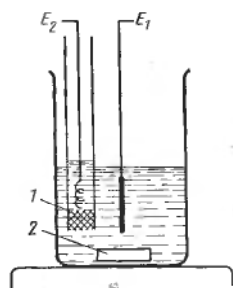


Рис. 34.2. Ячейка для кулонометрического титрования с внутренним генерированием титрующего вещества

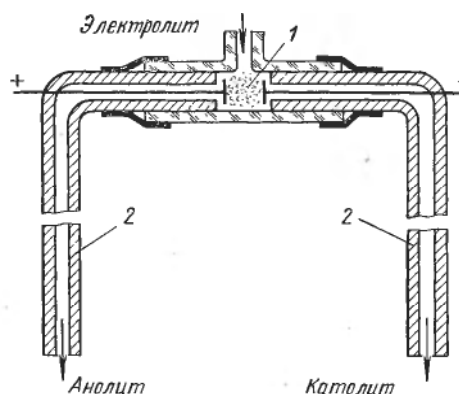


Рис. 34.3. Генераторная ячейка для внешнего генерирования титрующего вещества

электроды E_1 и E_2 . В трубку помещен вспомогательный электрод, продукты электродной реакции которого не используются в процессе титрования. Внутренняя полость трубки заполнена специально подобранным электролитом и отделяется от титруемого раствора полупроницаемой перегородкой 1. Наличие перегородки исключает возможность побочных реакций с титруемым раствором. В процессе титрования раствор перемешивается магнитной мешалкой 2. Если конечная точка титрования определяется электрометрически, то в сосуд вводят также электроды измерительной ячейки.

В генераторную ячейку для внешнего генерирования титрующего вещества (рис. 34.3) через верхнее отверстие поступает электролит, подвергаемый электролизу. Внутренняя полость корпуса ячейки заполнена стеклянной ватой 1 или другим пористым веществом. Поступающий электролит распределяется на два потока, которые омывают генерирующие электроды. На аноде образуется анолит, на катоде — католит, содержащие соответствующие продукты электродных реакций. Один из этих потоков, содержащий титрующие ионы, подается через капиллярную трубку 2 в сосуд для титрования, а второй сливается в дренажную систему. Описанная ячейка обеспечивает также разделение продуктов электролиза.

Кулонометрическое титрование может быть реализовано как при постоянной, так и при переменной силе генерирующего тока. В первом случае реакция титрования происходит с постоянной скоростью; поэтому, когда имеется опасность перетитрования (подачи избыточного количества титрующего вещества после достижения конечной точки титрования), приходится выбирать режим замедленной реакции, что увеличивает время титрования и снижает производительность автоматического титрометра. Пре-

имуществом генерирования при постоянной силе тока является легкость интегрирования силы генерирующего тока по времени для определения количества электричества. Для этого достаточно измерить время работы генераторной ячейки и умножить его на силу генерирующего тока.

При кулонометрическом титровании с переменной силой генерирующего тока по мере приближения к конечной точке титрования скорость генерирования уменьшается. При этом общая продолжительность титрования возрастает, а опасность перетитрования сводится к минимуму. Однако вместо простых схем интегрирования приходится применять более сложные счетчики расхода генерирующего тока (кулонометры): химические, механические или электромеханические.

При титровании наиболее распространены три метода определения конечной точки: кондуктометрический, амперометрический и фотометрический.

Кондуктометрическое титрование. Ход процесса титрования контролируют по изменению электрической проводимости титруемой смеси. Для этого используют различные разновидности кондуктометрических приборов. В качестве примера рассмотрим титрование раствора HCl раствором KOH . Проба титруемого вещества, содержащая некоторое количество HCl , имеет высокую электрическую проводимость. При добавлении к пробе KOH происходит реакция нейтрализации: $\text{HCl} + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$. При этом часть кислоты нейтрализуется с образованием KCl , имеющего меньшую проводимость, поэтому электрическая проводимость смеси уменьшается. В конечной точке титрования в смеси присутствует только хлористый калий, поэтому проводимость κ достигает минимального значения. При дальнейшем добавлении щелочи в смеси появляется избыток KOH , и электрическая проводимость смеси вновь возрастает. По характерному графику кондуктометрического титрования (рис. 34.4) можно определить конечную точку титрования и эквивалентный объем V титрующего раствора.

Основные недостатки данного вида титрования — значительные температурные погрешности и погрешности от разбавления титруемого раствора. Кондуктометрическое титрование применяют в основном для реакций осаждения и комплексообразования.

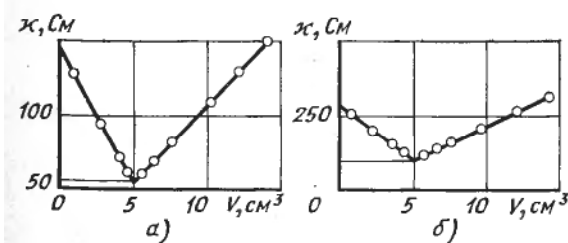


Рис. 34.4. Кривые кондуктометрического титрования:

а — высокочастотного (раствор 0,001 н. HCl); б — низкочастотного (раствор 0,01 н. NaOH)

Потенциометрическое титрование — наиболее распространенный вид титрования. Для контроля за ходом процесса титрования в этом случае применяют потенциометрические преобразователи.

При кислотно-щелочных реакциях (нейтрализации), как правило, применяют рН-метры со стеклянным индикаторным и каломельным электродами. При окислительно-восстановительных реакциях титрования используют различные металлические индикаторные электроды, чаще всего платиновые.

Концентрацию измеряют практически при минимальной силе тока, проходящего через электроды датчика. При этом условии во многих случаях зависимость ЭДС датчика от концентрации определяется уравнением Нернста, т. е. является логарифмической функцией; поэтому типичная кривая потенциометрического титрования имеет характерную нелинейную форму (рис. 34.5), причем эквивалентной точке соответствует перегиб кривой. Благодаря резкому скачку ЭДС обеспечиваются высокая чувствительность и точность индикации конечной точки (E_K и V_K).

Основным недостатком потенциометрического титрования, затрудняющим его автоматизацию, является инерционность установления потенциала индикаторного электрода при изменении концентрации ионов, определяющих потенциал раствора. Причины инерционности — процессы массообмена на границе электрод — раствор (в приэлектродном слое раствора и в поверхностных слоях чувствительной мембраны электрода).

Вследствие инерционности потенциометрической ячейки возможно перетитрование, поэтому для уменьшения ошибок от перетитрования в схемы автоматических потенциометрических титрометров приходится вводить специальные устройства, которые обеспечивают снижение скорости подачи титрующего вещества по мере приближения к конечной точке титрования.

В последние годы все более широкое распространение получает новый вид потенциометрического титрования, при котором электроды измерительной ячейки поляризуются током порядка нескольких микроампер (рис. 34.6). При таком методе обычно применяют два одинаковых платиновых электрода; иногда используют измерительные ячейки, состоящие из платинового и каломельного электродов. Во многих случаях этот метод обеспечивает высокую чувствительность и точность индикации конечной точки, которая обычно выражена достаточно отчетливо. Преимущества — простота конструкции электродной измерительной ячейки и возможность использования более простых по сравнению с рН-метрами измерительных приборов.

Амперометрическое титрование. Мерой изменения концентрации является сила тока в цепи двух измерительных электродов, к которым приложено поляризующее напряжение U от внешнего источника. В лабораторной практике наибольшее распространение получил вариант амперометрического титрования с использованием одного поляризованного электрода (капельного

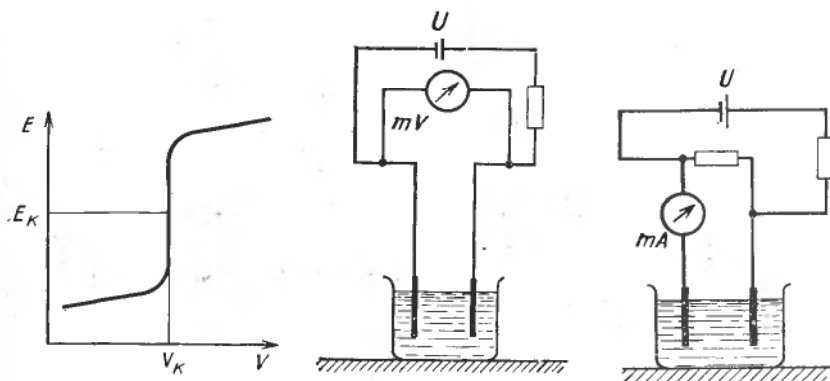


Рис. 34.5. Кривая потенциметрического титрования

Рис. 34.6. Принципиальная схема установки для потенциметрического титрования при постоянной силе тока в измерительной цепи

Рис. 34.7. Принципиальная схема установки для амперометрического титрования

ртутного или вращающегося платинового); в качестве концентратомера при этом используют полярограф.

Второй вариант амперометрического титрования при постоянном напряжении с использованием двух поляризуемых электродов известен под названием метода «титрования до резкой конечной точки». Он выгодно отличается от первого варианта простотой конструкции электродной измерительной ячейки, которая состоит из двух одинаковых платиновых электродов, поляризуемых постоянным напряжением порядка 0,01—0,5 В (рис. 34.7). Свое название метод получил благодаря характерному резкому изменению хода кривой титрования в конечной точке с параметрами I_K , V_K (рис. 34.8), индикация которой возможна с высокой точностью. Метод применяют в основном при различных йодометрических титрованиях, главным образом при титровании воды реактивом Фишера.

Фотометрическое титрование. Ход процесса титрования контролируют фотометром или спектрофотометром по изменению поглощения света с определенной длиной волны. Преимущество метода — отсутствие электродного датчика концентратомера, соприкасающегося с титруемой смесью. Это особенно важно при

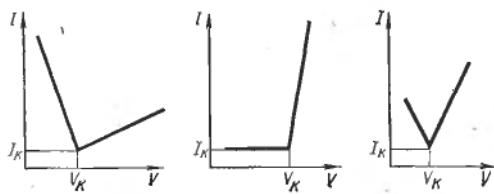


Рис. 34.8. Кривые амперометрического титрования с использованием двух поляризуемых электродов

кулонометрическом титровании с внутренним генерированием титрующего вещества при большой силе генерирующего тока.

Фотометрические титрометры можно применять для работы с окрашенными и турбулентными растворами, поскольку чувствительная система реагирует на изменение поглощения среды в процессе титрования, а современные фотоэлементами (например, фотоумножители) обладают чрезвычайно высокой чувствительностью. Такие растворы, не пропускающие видимого света, можно титровать в ультрафиолетовых или инфракрасных лучах. Можно одновременно регистрировать концентрацию различных компонентов многокомпонентных растворов, используя для каждого из них определенную длину волны.

Кривые фотометрического титрования, за исключением полученных в цветовых индикаторах, аналогичны кривым амперометрического и кондуктометрического титрования (прямые, пересекающиеся в конечной точке титрования). При использовании цветовых индикаторов кривые титрования по форме близки к потенциометрическим с конечной точкой титрования в месте перегиба кривой.

Для управления процессом титрования, т. е. для прекращения подачи титрующего вещества в конечной точке, в автоматических титрометрах применяют два основных метода.

Один метод заключается в титровании до определенного значения характеристического параметра (сигнала на выходе концентратомера), соответствующего конечной точке. Этот метод управления преимущественно распространен в автоматических титрометрах. От него приходится отказываться лишь в тех случаях, когда конечная точка титрования воспроизводима с недостаточной точностью.

Другой метод управления процессом титрования заключается в том, что титрующее вещество подается до достижения определенного значения производной (обычно первой или второй) характеристического параметра. Этот метод основан на использовании специфических статических характеристик некоторых методов титрования, чаще всего потенциометрического. Действительно, вторая производная кривой потенциометрического титрования равна нулю в конечной точке титрования. Следовательно, характеристический параметр при этом меняет полярность, что удобно для управления релейными схемами. Недостатком этого метода является необходимость стабилизации расхода титрующего раствора, так как дифференцирование с помощью RC-цепочек обычно выполняют по времени, а не по количеству титрующего раствора. Это приводит к необходимости использования автоматических бюреток специальных конструкций, затягивает процесс титрования при малом расходе и вызывает ошибки от перетитрования при большом расходе.

§ 34.2. АВТОМАТИЧЕСКИЕ ОБЪЕМНЫЕ ТИТРОМЕТРЫ

По назначению автоматические титрометры делятся на лабораторные и производственные. Лабораторные титрометры предназначены в основном для выполнения больших серий однотипных титрований. Они являются полуавтоматическими приборами, так как все подготовительные и вспомогательные операции цикла титрования выполняют вручную.

Производственные автоматические титрометры предназначены для непрерывно-циклического или непрерывного автоматического анализа технологических потоков в промышленных условиях. Приборы дискретного действия появились раньше и более широко распространены, чем приборы непрерывного действия.

Автоматический титрометр дискретного действия (рис. 34.9) работает следующим образом. Поток контролируемого вещества из пробоотборной системы 1 поступает в дозатор 2, который подает заданный объем в сосуд 3 для титрования. При необходимости разбавления или предварительной обработки пробы какими-либо реагентами применяют вспомогательные дозаторы 4, из которых необходимые объемы соответствующих веществ также поступают в сосуд для титрования. Затем из автоматической бюретки 5 начинает поступать титрующий раствор. Изменение состава титруемого раствора воспринимается датчиком 10 концентратомера 9. Выходной сигнал концентратомера поступает к регулируемому устройству 8, управляющему подачей титрующего раствора из автоматической бюретки. В момент, когда титруемая смесь достигает конечной точки титрования, регулирующее устройство 8 прекращает подачу титрующего раствора и включает систему 6 отсчета израсходованного количества этого раствора. Количество израсходованного титрующего раствора служит мерой концентрации определяемого компонента пробы. Сигнал отсчетного устройства регистрируется вторичным прибором 7, шкала которого проградуирована в единицах концентрации.

Непрерывно действующий автоматический титрометр показан на рис. 34.10. Из контролируемого технологического потока отбирается проба, которая непрерывно поступает через стабилизатор расхода 1 в смеситель 2. Сюда же поступает титрующий раствор, расход которого определяется регулирующим органом 3

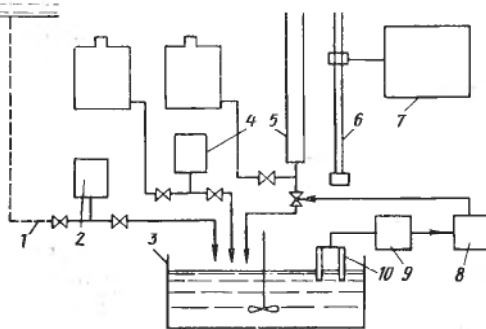


Рис. 34.9. Схема автоматического объемного титрометра дискретного действия

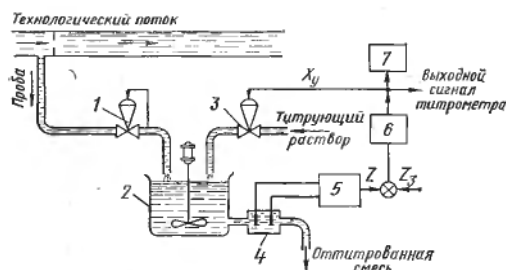


Рис. 34.10. Схема непрерывного автоматического титрометра

(например, дозирующим насосом высокой точности). Потoki пробы и титрующего раствора непрерывно смешиваются и реагируют между собой. Если количество титрующего раствора, поступившего в

смеситель в единицу времени, эквивалентно (в соответствии со стехиометрическим соотношением реакции титрования) количеству титруемого вещества, поступившего с пробой за то же время, то прореагировавшая смесь будет соответствовать конечной точке титрования. В противном случае в оттитрованной смеси будет избыток одного из веществ.

Соотношение количеств титрующего раствора и титруемого вещества в смеси контролируется вспомогательным автоматическим концентратомером 5 с первичным преобразователем 4. Выходной сигнал Z датчика сравнивается с заданным значением Z_3 , соответствующим конечной точке титрования. При их равенстве расход титрующего раствора остается неизменным и характеризует концентрацию контролируемого компонента пробы. В противном случае преобразуемый по определенному закону регулятором 6 сигнал рассогласования подается на регулирующий орган 3, который изменяет количество подаваемого титрующего раствора. При линейной характеристике регулирующего органа 3 расход титрующего раствора пропорционален управляющему сигналу X_y . Следовательно, вторичный прибор 7, регистрирующий величину X_y , можно проградуировать в единицах концентрации определяемого вещества.

Фактически такой прибор является самостоятельной замкнутой системой автоматического регулирования. Задача этой системы — поддержание (с минимально возможными отклонениями) постоянных количеств титруемого и титрующего растворов (последний добавляется с регулируемой скоростью) при определенном значении характеристического параметра.

В некоторых случаях можно упростить конструкцию непрерывного автоматического титрометра стабилизацией обоих потоков: пробы и титрующего раствора. Если при этом изменение характеристического параметра является линейной функцией концентрации контролируемого компонента, то такой прибор можно использовать в качестве датчика системы автоматического регулирования.

ОПТИКО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА ГАЗОВ

§ 35.1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

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

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

Специфичность спектра поглощения позволяет качественно определять состав газовых смесей, а интенсивность абсорбционного спектра связана с количеством поглощающего энергию вещества. Количественное соотношение между концентрацией C определяемого компонента и изменением интенсивности поглощаемого этим компонентом излучения устанавливается законом Бугера — Ламберта — Бера (см. с. 270).

Поток излучения, поглощенный анализируемым компонентом, определяется безразмерной величиной

$$A_\lambda(C) = (\Phi_{0\lambda} - \Phi_\lambda) / \Phi_{0\lambda} = 1 - T_\lambda = 1 - e^{-D_\lambda}, \quad (35.1)$$

где $D_\lambda = \epsilon Cl = \ln T_\lambda$ — оптическая плотность вещества на длине волны λ .

Если анализируемое вещество является смесью нескольких компонентов, поглощающих излучение на заданной длине волны λ , то оптическая плотность смеси есть сумма оптических плотностей компонентов

$$D_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n D_i = l \sum_{i=1}^n \epsilon_{\lambda i} C_i, \quad (35.2)$$

где n — число компонентов смеси; $\epsilon_{\lambda i}$, C_i — коэффициент поглощения и концентрации i -го компонента.

Из приведенных соотношений видно, что для измерения концентрации определяемого компонента достаточно измерить либо оптическую плотность вещества D_λ , либо одну из функционально связанных с ней величин $T_\lambda(C)$ или $A_\lambda(C)$. На рис. 35.1 приведена структурная схема простейшего абсорбционного анализатора состава вещества, используемого при любой длине электромагнит-

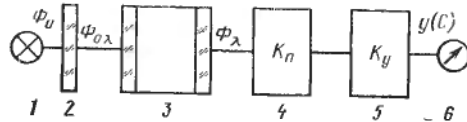


Рис. 35.1. Структурная схема простейшего абсорбционного анализатора

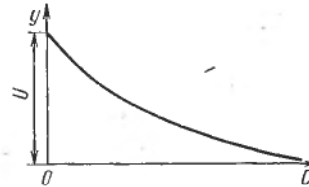


Рис. 35.2. Статическая характеристика анализатора

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

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

$$y(C) = \Phi_0 s_\lambda T_\lambda(C) K_\Pi K_Y = U [1 - A_\lambda(C)], \quad (35.3)$$

где s_λ — спектральная характеристика (пропускание) оптического фильтра; K_Π — коэффициент преобразования фотоприемника; K_Y — коэффициент усиления усилителя 5; $U = \Phi_0 s_\lambda K_\Pi K_Y$ — обобщенный параметр анализатора.

Соотношение (35.3) определяет математическую модель простейшего абсорбционного анализатора или является уравнением его статической характеристики. Из соотношения (35.3) следует, что при $C = 0$ выходной сигнал анализатора достигает максимального уровня, равного U , а с увеличением концентрации $y(C)$ уменьшается по экспоненте, т. е. статическая характеристика прибора нелинейна (рис. 35.2).

Чувствительность анализатора к изменению концентрации определяемого компонента

$$S = dy(C)/dC = -U \epsilon_\lambda l e^{-\epsilon_\lambda C l}. \quad (35.4)$$

Таким образом, чувствительность S прибора растет при увеличении параметров прибора Φ_0 , s_λ , K_Π , K_Y и уменьшается по экспоненте с увеличением определяемой концентрации C . Вследствие избирательного характера поглощения излучения веществом важное значение для повышения чувствительности абсорбционного анализатора имеет выбор его спектральных характеристик. Обычно стараются выбрать спектральную характеристику фильтра $s(\lambda)$ таким образом, чтобы в полосе его пропускания коэффициент поглощения определяемого компонента ϵ_λ достигал максимального значения. Вместе с тем, как нетрудно видеть из (35.4), зависимость S от ϵ_λ и l неоднозначна. С увеличением ϵ_λ или l чувствительность S

сначала возрастает, при $D_\lambda = 1$ достигает максимума, а затем падает. Для промышленных приборов, к линейности статических характеристик которых предъявляют жесткие требования, обычно принимают $D_{\lambda \max} = \epsilon_\lambda l C_{\max}$, где $D_{\lambda \max}$ — оптическая плотность, соответствующая максимальной концентрации C_{\max} . Это соотношение является критерием выбора длины l рабочей кюветы $l \approx \approx D_{\lambda \max} / (\epsilon_\lambda C_{\max}) \approx 0,2 / (\epsilon_\lambda C_{\max})$.

Если анализируемый газ многокомпонентный, и полосы поглощения определяемого и мешающего компонентов частично перекрываются, то проявляется зависимость показаний анализатора y (C , \bar{C}_m) и от изменения концентрации C_m мешающих компонентов. Чувствительность анализатора к j -му мешающему компоненту определим по аналогии с (35.4):

$$S_j = \frac{dy(C, C_m)}{dC_{mj}} = -U \epsilon_{\lambda j} e^{-D_{cm}}. \quad (35.5)$$

где $\epsilon_{\lambda j}$ — коэффициент поглощения j -го неопределяемого компонента в полосе пропускания фильтра s_λ .

Отношение $H_j = S/S_j$ определяет показатель избирательности анализатора к j -му мешающему компоненту. Очевидно, чем больше показатель H_j , тем меньше влияние j -го неопределяемого компонента. Из (35.4) и (35.5) следует, что $H_j \approx \epsilon_\lambda / \epsilon_{\lambda j}$. В связи с этим для повышения избирательности абсорбционного анализатора при выборе его спектральной характеристики s_λ стараются максимизировать не коэффициент поглощения ϵ_λ , а показатели H_j для всех наиболее существенных мешающих компонентов. Наилучшая избирательность выявлена в средней и дальней ИК областях спектра, где часто удается получить $H_j > 10^3$.

Абсорбционному методу анализа свойственна широкая универсальность, что подтверждается следующим: метод позволяет определять концентрации большей части практически важных веществ за исключением некоторых одноэлементных (O_2 , N_2 и др.); чувствительность метода достаточна, чтобы перекрыть все диапазоны изменения концентраций определяемых веществ от микропримесей до 100 %; метод допускает относительно простое аппаратное оформление, что позволяет автоматизировать абсорбционные анализаторы и широко использовать их в промышленности для непрерывного контроля технологических процессов.

Рассмотренная одноканальная однолучевая схема (см. рис. 35.1) иллюстрирует физические основы и принципы построения аппаратуры абсорбционного метода анализа. Однако на ее основе трудно реализовать абсорбционный анализатор с высокими метрологическими характеристиками; поэтому современные промышленные абсорбционные анализаторы реализуют на базе более сложных структурно-избыточных схем, лучше защищенных от влияния основных мешающих факторов. К ним относятся, в частности, дифференциальные и компенсационные схемы анализаторов, рассмотренные далее.

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

§ 35.2. ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

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

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

На рис. 35.3 показана принципиальная схема компенсационного оптико-акустического газоанализатора для определения содержания CO_2 , CO , CH_4 . Измерительная схема газоанализатора построена по принципу электрической компенсации. Источником инфракрасного излучения являются два нихромовых излучателя 4, помещенные в фокусах металлических сферических зеркал 3. Излучатели питаются от источника 1. Потоки радиации, отраженные зеркалами, поступают в два оптических канала. Оба потока излучения одновременно прерываются обтюратором 5 с частотой

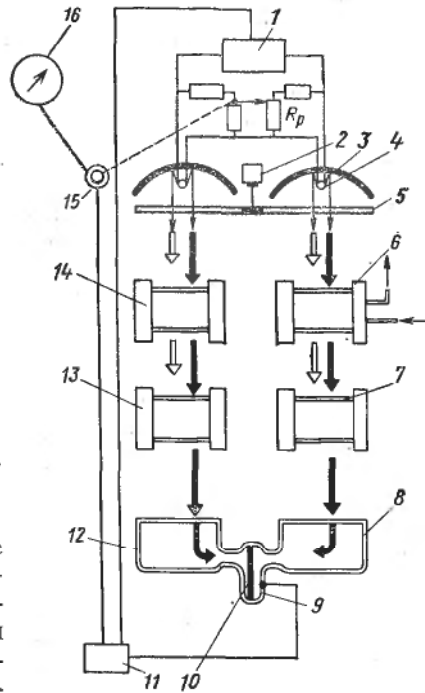
Рис. 35.3. Принципиальная схема компенсационного оптико-акустического газоанализатора

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

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

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

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



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

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

Газоанализаторы, построенные на принципе оптической компенсации, используют для определения содержания: окиси углерода в воздухе производственных помещений; окиси углерода и двуокиси углерода — в азотоводородной смеси и конвертированном газе при получении синтетического аммиака; метана в циркуляционной азотоводородной смеси и конвертированном газе производства синтетического аммиака; аммиака в аммиачно-воздушной смеси производства слабой азотной кислоты, в азотоводородной смеси и конвертированном газе производства синтетического аммиака; ацетилена в этиленовой фракции и в газах пиролиза метана; дивинила в холодном контактном газе; изобутилена в бутан-бутиленовой фракции.

В газоанализаторе (рис. 35.4) потоки инфракрасного излучения от двух нихромовых излучателей 3, нагреваемых от источника питания 7, одновременно прерываемые обтюратором 4 (вращается от электродвигателя 5), проходят через две кюветы и заслонки 1 и 8 в лучеприемник 9. Кювета 2 (сравнительная камера) заполнена азотом, а кювета 6 (измерительная камера) — исследуемым газом. Лучеприемник 9 состоит из двух камер, разделенных конденсаторным микрофоном и заполненных смесью азота с определяемым компонентом. Выходной сигнал микрофона после прохождения усилителя 10 подается на реверсивный двигатель 11, перемещающий стрелку вторичного прибора 12 и заслонку 1, расположенную между сравнительной камерой и камерой лучеприемника 9. Перемещение заслонки уравнивает потоки инфракрасного излучения в обеих камерах лучеприемника.

Описанные газоанализаторы являются дифференциальными (двухлучевыми, двухканальными) компенсационными приборами. Основной их недостаток — наличие дрейфа нуля шкалы вследствие старения излучателей, загрязнения рабочей кюветы, изменения прозрачности стекол и т. д.

Существенно более высокую стабильность нуля имеет однолучевой газоанализатор (рис. 35.5). Особенность прибора заключается в применении специального дифференциального лучеприемника, приемные камеры 4 и 6 которого расположены в оптической последовательности. Лучеприемник, как обычно, заполнен

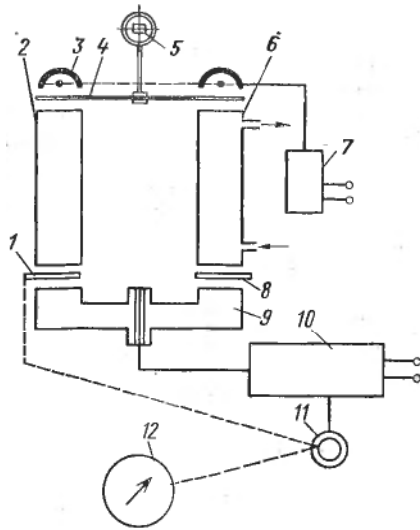


Рис. 35.4. Схема газоанализатора с оптической компенсацией

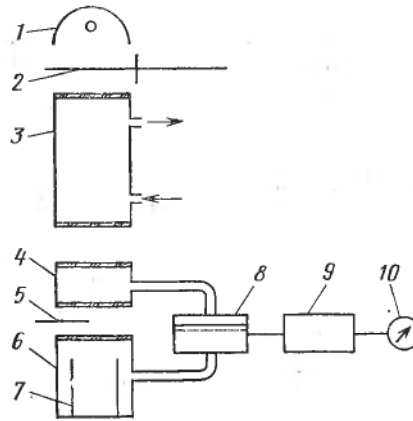


Рис. 35.5. Схема однолучевого оптико-акустического газоанализатора

смесью анализируемого компонента с инертным газом. Первая приемная камера лучеприемника является фильтром по отношению ко второй, поэтому спектральные характеристики камер существенно различаются. Максимальная чувствительность первой камеры приходится на центр полосы поглощения, второй — на ее края. При отсутствии в смеси анализируемого компонента амплитуды колебаний давления, возникающих в приемных камерах под воздействием пульсаций излучения, выравниваются при помощи заслонки 5, расположенной между приемными камерами. Эта заслонка ослабляет поток излучения, поступающий во вторую камеру. Если в рабочей кювете 3 находится анализируемый компонент, то в ней происходит ослабление той части инфракрасного излучения, которая соответствует центру полосы поглощения. Величина разбаланса давлений преобразуется конденсаторным микрофоном 8 в электрический сигнал, который затем поступает в усилитель 9 и на вторичный прибор 10.

Прибор имеет один источник инфракрасной радиации — излучатель 1. Излучение, которое поглощается в обеих приемных камерах лучеприемника, прерывается обтюратором 2 и проходит через одну и ту же рабочую кювету. В связи с этим изменение интенсивности источника излучения и пропускания кюветы одинаково отражается на поглощении светового потока в обеих камерах и практически не сказывается на положении нулевой точки прибора. Например, при изменении интенсивности источника на 1% нуль газоанализатора остается прежним, а шкала изменяется также на 1%. Такое же изменение интенсивности

одного из источников излучения в двухлучевом приборе вызывает смещение нуля на 10 %.

Однолучевой прибор отличается более высокой избирательностью по сравнению с дифференциальными приборами. Например, при анализе метана влияние CO_2 , CO и влаги для однолучевого прибора сказывается в 3—5 раз меньше, чем для двухлучевого. Высокая избирательность однолучевого прибора с лучеприемником, приемные камеры которого расположены в оптической последовательности, обусловлена тем, что в результирующем повышении давления участвуют лишь центральная часть полосы поглощения и, таким образом, активная часть полосы сужается.

Для устранения разбаланса фаз колебаний давления в приемных камерах лучеприемника вторая приемная камера выполнена в виде двойного цилиндра. Внутренний цилиндр 7 уменьшает постоянную времени камеры. Для более точного выравнивания фаз канал, соединяющий камеру 4 с микрофоном 8, снабжен калиброванным капилляром. Газоанализатор ГОА работает по схеме непосредственного измерения и предназначен для определения небольших концентраций CH_4 (0—1 %; 0—3 %). Для устранения температурной зависимости прибор термостатирован.

Наибольшее применение, особенно в последнее время, нашли схемы непосредственного измерения, в частности, двухлучевые схемы, несколько уступающие компенсационным в отношении стабильности шкалы, но отличающиеся существенно более простым аппаратным оформлением и более высокой надежностью.

По двухлучевой схеме непосредственного измерения построены газоанализаторы, предназначенные для анализа микропримесей окиси и двуокиси углерода в технологических смесях и окиси углерода в воздухе производственных помещений химических производств. В отличие от газоанализатора на рис. 35.5 они содержат обтюратор, осуществляющий попеременную модуляцию потоков излучения, и камеры лучеприемника, расположенные по одну сторону от конденсаторного микрофона. В газоанализаторах нет элементов компенсационной схемы (реверсивный двигатель и компенсационная заслонка), а выпрямленный сигнал с усилителя поступает непосредственно на вторичный прибор. Диапазон измерения газоанализатора 0—0,005 % по объему (для CO или CO_2). Наличие в конструкции этих анализаторов двух излучателей и двухкамерного лучеприемника снижает их стабильность.

Газоанализатор ГОА-4, реализованный по схеме непосредственного измерения, содержит один излучатель и лучеприемник с одной камерой, воспринимающей потоки инфракрасного излучения, потоки попеременно проходят рабочую и сравнительную кюветы. Кюветы газоанализатора образованы разделением одной трубы продольной перегородкой. Газоанализатор имеет 17 модификаций, предназначенных для анализа макроконцентраций CO ,

CO_2 , CH_4 и C_2H_2 в технологических смесях химических производств. Основная приведенная погрешность газоанализатора $\pm 4\%$. Применение данной схемы для газоанализатора микропримесей затруднено в связи с большой сложностью изготовления так называемой «разрезной» кюветы большой длины.

§ 35.3. ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Эти приборы в основном используют для измерения концентрации паров ртути в воздухе, так как ртуть имеет характерные линии поглощения в ультрафиолетовом диапазоне спектра. Кроме того, газоанализаторы ультрафиолетового поглощения применяют для измерения концентраций хлора, сероводорода, двуокиси азота и некоторых других веществ.

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

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

Принципиальная схема газоанализатора ультрафиолетового поглощения с электрической компенсацией приведена на рис. 35.6. Компенсация производится автоматическим изменением напряжений, подаваемых на нижнюю (с рабочим вакуумным фотоэлементом 9) и верхнюю (со сравнительным вакуумным фотоэлементом 5) ветви мостовой схемы. Реверсивный двигатель 7 перемещает движок КПП R_p до тех пор, пока напряжение на входе электронного усилителя 8 не станет равно нулю. Таким образом, положение движка реохорда характеризует содержание анализируемого компонента в газовой смеси, проходящей через кювету 10. Полупрозрачная пластина 2, вводимая вручную в сравнительный оптический канал, служит для периодической проверки и установки нуля шкалы при пропускании через кювету 10 контрольной газовой смеси.

Недостаток схемы на рис. 35.6 — наличие двух фотоэлементов, которые трудно подобрать с одинаковыми характеристиками. Схема газоанализатора на хлор с одним фотоэлементом, работающего по принципу оптической компенсации, приведена на рис. 35.7. Поток излучения прерывается обтюратором 5 с частотой 50 Гц. Модулированные в противофазе потоки излучения поступают в измерительную 3 и сравнительную 4 кюветы. При появлении в измерительной кювете хлора равенство потоков излучения нарушается; в цепи фотоэлемента 6 появляется пульсирующий фототок частотой 50 Гц, который усиливается в фазочувствительном усилителе 7 и подается к реверсивному электродви-

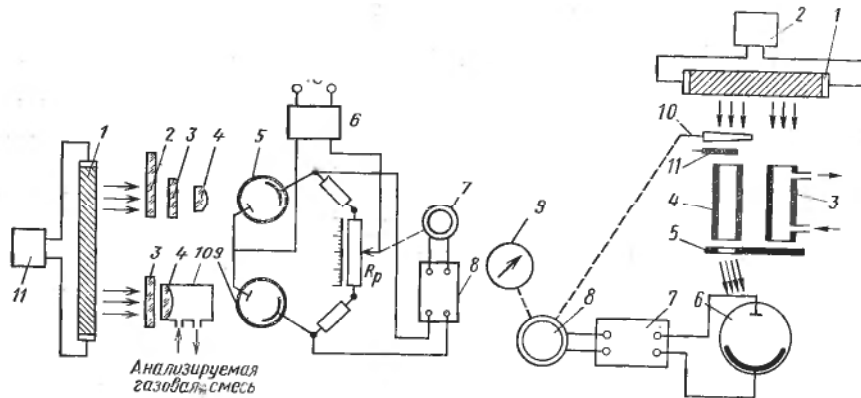


Рис. 35.6. Принципиальная схема газоанализатора ультрафиолетового поглощения с электрической компенсацией:

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

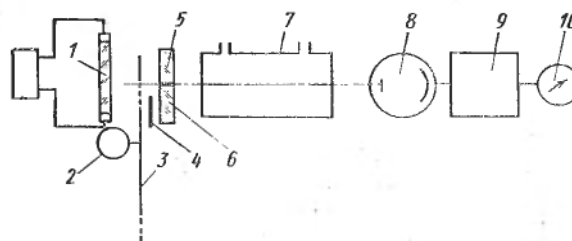
Рис. 35.7. Принципиальная схема газоанализатора ультрафиолетового поглощения с оптической компенсацией:

1 — ртутно-кварцевая лампа; 2 — генератор высокой частоты; 3 и 4 — измерительная и сравнительная кюветы; 5 — obtюратор; 6 — фотоэлемент; 7 — электронный фазочувствительный усилитель; 8 — реверсивный двигатель; 9 — вторичный прибор; 10 — компенсационный клин; 11 — заслонка регулировки нуля

гателью 8. Двигатель кинематически связан с компенсационным оптическим клином 10. Для корректировки нуля шкалы газоанализатора служит заслонка 11. Диапазоны измерения 0—0,3 и 0—2 %; основная погрешность $\pm 5\%$ максимального значения шкалы.

Однолучевой газоанализатор ультрафиолетового поглощения (рис. 35.8) имеет один источник 1 и один фотоприемник 8. Излучение источника прерывается obtюратором 3, вращаемым электродвигателем 2, и разбивается им на два одинаковых потока, изменяющихся в противоположных фазах. Каждый из этих потоков проходит через соответствующий оптический светофильтр — рабочий 5 или сравнительный 6. Полосы прозрачности фильтров не перекрываются и сосредоточены в диапазоне частот соответственно ν_1 и ν_2 . Профильтрованные потоки радиации проходят рабочую кювету 7, через которую продувается анализируемый газ, поглощающий радиацию на частоте ν_1 , затем поток попадает в общий приемник излучения. При отсутствии анализируемого компонента в кювете 7 интенсивности рабочего и сравнительного потоков выравниваются перемещением заслонки 4 регулирования нуля. В этом случае система сбалансирована, и разностный сигнал, снимаемый с фотоприемника, равен нулю. При поступлении анализируемого газа в кювету интенсивность потока радиации на частоте ν_1 уменьшится, а на частоте ν_2 остается неизменной. На выходе фотоприемника появляется разностный сигнал, который

Рис. 35.8. Структурная схема однолучевого ультрафиолетового газоанализатора



усиливается усилителем 9. Амплитуда разностного сигнала служит мерой концентрации анализируемого компонента. Концентрация фиксируется вторичным прибором 10.

Для устранения температурной погрешности прибор термостатируют. Пределы измерения 0—30 мг/л; 0—3 % по массе; основная погрешность ± 4 % диапазона шкалы.

Недостаток схемы на рис. 35.8 — наличие двух фильтров 5 и 6. Неодинаковое изменение со временем характеристик фильтров обуславливает сравнительно низкие стабильность и точность газоанализатора.

Газоанализатор УФА построен по оптической схеме с одним источником и фотоприемником. В отличие от газоанализатора на рис. 35.8 в нем применены один фильтр на оба оптических канала и разрезная кювета. Газоанализатор предназначен для определения содержания хлора и имеет диапазоны измерения 0—5, 0—10, 0—100 % по объему.

Глава 36

ТЕРМОКОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

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

В табл. 36.1 приведены абсолютные и относительные значения коэффициента теплопроводности некоторых газов при температуре 0 °С и давлении 0,1 МПа.

Т а б л и ц а 36.1

Теплопроводность некоторых газов

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

Примечание. $\lambda_{гг}$ и $\lambda_{гв}$ — коэффициент теплопроводности соответственно газа и воздуха

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

$$\lambda_{см} = C_1\lambda_1 + C_2\lambda_2 + \dots + C_n\lambda_n, \quad (36.1)$$

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

Как следует из уравнения (36.1), для бинарной газовой смеси с различными теплопроводностями компонентов теплопроводность смеси является однозначным критерием состава. Это справедливо и для квазибинарной многокомпонентной смеси, в которой теплопроводность λ_1 определяемого компонента с концентрацией C_1 значительно отличается от теплопроводности $\lambda_{нк}$ неопределяемых компонентов: $\lambda_{см} = \lambda_1 C_1 + \lambda_{нк} (1 - C_1)$.

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

Простейшая принципиальная схема термокондуктометрического анализатора приведена на рис. 36.1. В плечи измерительного неуравновешенного моста включены одинаковые терморезисторы δ ; два из них размещены в рабочих камерах 1 и 3, через которые проходит анализируемый газ, и включены в противоположные плечи моста, а два других размещены в сравнительных камерах 2 и 4, заполненных или продуваемых сравнительным газом известного и постоянного состава (например, воздухом).

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

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

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

Из этого уравнения видно, что измерения следует проводить при $I_0 = \text{const}$, так как только в этом случае I однозначно зависит от ΔR , т. е. от содержания искомого компонента в газовой смеси.

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

$$I = k[(T_{\text{н}} - T_{\text{ст}}) - (T_{\text{н0}} - T_{\text{ст0}})], \quad (36.2)$$

где k — постоянная прибора; $T_{\text{н}}$ — абсолютная температура терморезистора в рабочей камере; $T_{\text{ст}}$ — абсолютная температура стенки внутри рабочей камеры; $T_{\text{н0}}$ — абсолютная температура терморезистора в сравнительной камере; $T_{\text{ст0}}$ — абсолютная температура стенки внутри сравнительной камеры.

Уравнение (36.2) можно представить в виде

$$I = k[(T_{\text{н}} - T_{\text{н0}}) - (T_{\text{ст}} - T_{\text{ст0}})]. \quad (36.3)$$

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

Основные причины погрешностей в термокондуктометрических газоанализаторах: колебания температуры окружающей среды, вызывающие изменение температуры стенки измерительных камер; колебания напряжения источника питания измерительного моста; изменение скорости продувки газовой смеси через рабочие камеры. Наличие неанализируемых компонентов, в частности, водяных паров.

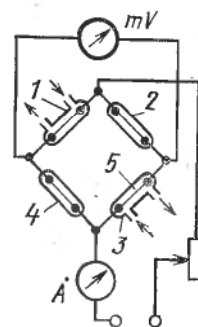


Рис. 36.1. Схема термокондуктометрического газоанализатора

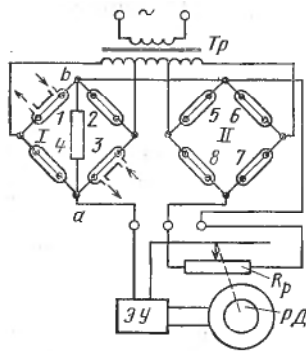


Рис. 36.2. Измерительная компенсационная схема газоанализатора

Влияние температуры окружающей среды на показания термокондуктометрических газоанализаторов снижают объединением всех измерительных камер в массивном металлическом моноблоке с достаточной поверхностью для отдачи теплоты, выделяемой нагревательными элементами. В газоанализаторе обычно предусматривают систему термостатирования блока преобразования.

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

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

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

Необходимость термостатирования измерительного блока и применения стабилизированных источников питания усложняет и удорожает приборы. Более совершенны схемы компенсационного типа (рис. 36.2). Схема состоит из двух неуравновешенных мостов I и II, питающихся от сети переменного тока через трансформатор T_r . Два рабочих плеча I и 3 измерительного моста I омываются анализируемым газом. Другие два плеча 2 и 4 находятся в газовой среде, состав которой соответствует началу шкалы прибора. Два плеча 6 и 8 сравнительного моста II находятся в газовой среде, соответствующей началу шкалы прибора, а плечи 5 и 7 — в газовой среде, состав которой соответствует концу шкалы.

В диагональ сравнительного моста II включен КПР R_p , движок которого и вершина b моста I включены на вход электронного усилителя ЭУ. Реверсивный двигатель РД перемещает движок КПР R_p и указывающую стрелку по шкале до тех пор, пока напряжение на вершинах a и b моста не уравнивается напряжением, снимаемым движком с КПР. Благодаря принципу сравнения показания газоанализатора не зависят от колебаний напряжения питания и изменения температуры окружающей среды.

Термокондуктометрические газоанализаторы, построенные по одной из приведенных схем, применяют для определения H_2 , He , CO_2 , SO_2 , NH_3 , Ar , Cl_2 , HCl в технологических смесях различного состава.

Глава 37

ТЕРМОМАГНИТНЫЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

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

Удельная магнитная восприимчивость газа (отнесенная к 1 г вещества)

$$k = \kappa/\rho, \quad (37.1)$$

где ρ — плотность газа.

В зависимости от абсолютного давления p и температуры T плотность газа

$$\rho = pM/(RT), \quad (37.2)$$

где M — молекулярная масса; R — газовая постоянная.

С учетом выражения (37.1) и (37.2) можно записать выражение для объемной восприимчивости диамагнитных газов $\kappa = k\rho = = kpM/(RT)$ или

$$\kappa = \kappa_0 p T_0 / (p_0 T), \quad (37.3)$$

где κ_0 — объемная магнитная восприимчивость при нормальных условиях (температура $T_0 = 273,15$ К и давление $p_0 = = 101\,325$ Па).

Для кислорода (парамагнитного газа) согласно закону Кюри $k = C/T$ (где C — постоянная Кюри) и $\kappa = C\rho/T = = C\rho M/(RT^2)$ или

$$\kappa = \kappa_0 p T_0^2 / (p_0 T^2). \quad (37.4)$$

Из выражения (37.4) следует, что κ зависит от температуры и давления, а следовательно, и от плотности.

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

$$\kappa_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n \kappa_i v_i,$$

где κ_i и v_i — магнитная восприимчивость и относительная объемная концентрация i -го компонента; n — общее число компонентов смеси.

Из всех газов наибольшей магнитной восприимчивостью обладает кислород, магнитная восприимчивость которого на 2—3 порядка больше по сравнению с другими газами (кроме кислорода, парамагнитными газами можно считать только NO и NO₂, но эти газы не подчиняются закону Кюри). Это позволяет использовать магнитные свойства кислорода для избирательного измерения его концентрации в промышленных газовых смесях.

Непосредственное измерение объемной магнитной восприимчивости сложно, поэтому измерения содержания кислорода в газовых смесях основаны на косвенных методах, связанных с магнитными свойствами кислорода. Из косвенных методов наибольшее применение получил *терромагнитный метод*, основанный на использовании изменения объемной магнитной восприимчивости кислорода при изменении его температуры. В основе терромагнитного метода лежит явление терромагнитной конвекции, сущность которого заключается в следующем. Если нагретый электрическим током проводник поместить в неоднородное магнитное поле, то вследствие уменьшения объемной магнитной восприимчивости кислорода, обусловленной нагреванием газовой смеси вблизи проводника, создается движение газовой смеси в направлении от больших напряженностей магнитного поля к меньшим. Усилие, перемещающее объем газа, можно рассчитать по уравнению

$$F_V = \int_0^V \kappa H \frac{dH}{dl} dV,$$

где dH/dl — градиент напряженности магнитного поля в направлении действия силы; V — объем газа.

С учетом формулы (37.4) можно записать

$$F_V = k \int_0^V \frac{Hp}{T^2} \frac{dH}{dl} dV,$$

где $k = \kappa_0 T_0^2 / p_0$ — коэффициент пропорциональности.

Из уравнения (37.4) следует, что с повышением температуры объемная магнитная восприимчивость газа уменьшается. Это приводит к возникновению вынужденного потока газовой смеси, в котором нагретая газовая смесь непрерывно вытесняется холодной смесью. Создающийся поток называют потоком *терромагнитной конвекции*.

На рис. 37.1 приведена принципиальная схема терромагнитного газоанализатора. Датчик газоанализатора состоит из кольцевой камеры с горизонтальной стеклянной трубчатой перемыш-

кой, помещенной между полюсами постоянного магнита так, что магнитное поле создается на одной стороне измерительной пере­мычки. На стеклянную пере­мычку навита двухсекционная на­гре­ваемая обмотка из тонкой платиновой проволоки. Секции обмоток представляют собой два плеча неуравновешенного моста и служат измерительными элементами. Двумя другими плечами являются манганиновые резисторы $R1$ и $R2$.

При наличии в газовой смеси кислорода часть потока ответ­вляется в пере­мычку, где образуется поток газа в направлении слева направо (от большей напряженности магнитного поля к меньшей). Образующийся конвекционный поток газа переносит теплоту от обмотки $R3$ к $R4$, вследствие чего изменяются тем­пература секций ($R3$ охлаждается, $R4$ нагревается) и их сопро­тивление. Разность сопротивлений функционально связана с кон­центрацией кислорода в исследуемой газовой смеси.

Разбаланс моста измеряется вторичным прибором, шкала кото­рого отградуирована в единицах концентрации кислорода. Изме­рительный мост питается постоянным током от стабилизированного источника питания. Резистор $R5$ служит для регулирования силы тока питания моста.

Для обеспечения постоянства температуры датчик термоста­тирован. Система термостатирования обеспечивает постоянство температуры с точностью ± 1 °С. Основная погрешность прибора не превышает $\pm 2,5$ % диапазона шкалы.

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

Такие газоанализаторы используют для контроля чистоты кислорода при его содержании от 20 до 100 %. Основная погрешность прибора ± 5 %. Основ­ными источниками погрешностей при термомагнитном методе измерения яв­ляются изменения: температуры окружающей среды, влияющей на объемную магнитную восприимчивость газовой сме­

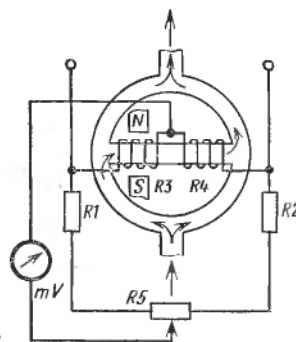


Рис. 37.1. Принципиальная схема термомагнитного газоанализатора

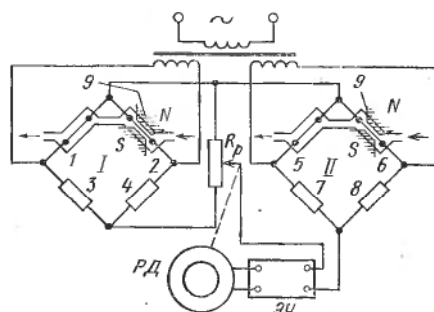


Рис. 37.2. Компенсационная измерительная схема термомагнитных газоанализаторов

си; температуры нагрева чувствительного элемента (напряжения питания измерительного моста); давления анализируемой газовой смеси или атмосферного давления; напряженности магнитного поля в результате старения магнитов.

Для устранения погрешностей измерения в рассмотренных термомагнитных газоанализаторах применяют специальные системы термостатирования, различные системы стабилизации питания измерительной схемы и устройства для стабилизации давления анализируемой смеси (регуляторы давления, регулирующие ротаметры).

Указанных погрешностей лишены термомагнитные газоанализаторы с компенсационными мостовыми измерительными схемами (рис. 37.2). В этих газоанализаторах один или два элемента плеч 1—8 (противоположные плечи) каждого из мостов помещены в неоднородное магнитное поле, создаваемое магнитами 9. Смежными плечами этих элементов являются чувствительные элементы, помещенные в такие же тепловые условия, но без магнитного поля. Чувствительные элементы сравнительного моста I омываются воздухом, рабочего моста II — анализируемой газовой смесью. Изменения температуры, давления и силы тока питания одинаково влияют на напряжения в измерительных диагоналях каждого из мостов, поэтому на показаниях газоанализатора эти изменения не сказываются. Применение кольцевых магнитных систем позволяет исключить влияние изменения напряженности магнитного поля из-за старения магнитов. Газоанализаторы изготовляют на различные пределы измерения.

Глава 38

ПНЕВМАТИЧЕСКИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

Пневматические газоанализаторы основаны на использовании таких газодинамических процессов, как дросселирование потоков, взаимодействие струй, вихреобразование, преобразование ламинарного течения в турбулентное и некоторых других. В зависимости от применяемого газодинамического процесса различают соответственно дроссельные, струйные, вихревые и другие газоанализаторы.

Пневматические газоанализаторы все шире применяют в химической и нефтеперерабатывающей промышленности, где использование электрических методов затруднено или недопустимо. Помимо пожаро- и взрывобезопасности пневматические газоанализаторы обладают и другими преимуществами: простота конструкции и эксплуатации, высокая надежность работы, длительный срок службы.

В химических производствах наиболее распространены дроссельные и струйные газоанализаторы.

§ 38.1. ДРОССЕЛЬНЫЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

В дроссельных газоанализаторах реализуется газодинамический дроссельный метод анализа, основанный на определении интенсивности истечения анализируемой газовой смеси через соответствующие дроссельные элементы в зависимости от параметров смеси, например ее вязкости μ , плотности ρ и показателя адиабаты k . Такие газоанализаторы включают дроссельные элементы, создающие газодинамическое сопротивление потоку газа. В зависимости от природы газодинамического сопротивления дроссельные элементы подразделяются на ламинарные и турбулентные.

К ламинарным относят дроссели, имеющие, как правило, цилиндрический проходной канал с большим отношением длины к диаметру; в канале обеспечивается ламинарное течение газа, и потери давления в дросселе обусловлены в основном трением при протекании газа по каналу.

Свойство ламинарного дросселя оказывать газодинамическое сопротивление протекающему через него потоку газа отражает его расходная характеристика, связывающая перепад давления Δp на дросселе с объемным расходом газа через него, конструктивными размерами дросселя и параметрами газа. Для канала цилиндрической формы эта характеристика имеет вид

$$Q = \frac{\pi d^4}{128l} \frac{\rho}{\mu} \Delta p,$$

где d и l — диаметр и длина цилиндрического канала дросселя; ρ и μ — плотность и динамическая вязкость газа.

Если одну из величин — Q или Δp — поддерживать постоянной, то другая однозначно определяется значениями параметров ρ и μ газовой смеси, так как конструктивные размеры дросселя d и l постоянны. Таким образом, при изменении состава газовой смеси меняются параметры ρ и μ , вследствие чего изменяется сопротивление дросселя, определяемое величинами Q и Δp .

В качестве ламинарных дросселей применяют стеклянные или металлические капилляры.

К турбулентным относят дроссели, имеющие канал цилиндрической формы с малым отношением длины к диаметру; течение в канале является турбулентным, и эффект дросселирования

вызывается местными сопротивлениями на входе и потерями на выходе, причем силы трения при течение газа по каналу дросселя заметно не влияют на эффект дросселирования. В зависимости от скорости течения газа в канале дросселя различают докритический и надкритический режимы истечения. Условие перехода докритического режима истечения в надкритический можно выразить через давление газа до и после дросселя (соответственно p_1 и p_2) и показатель адиабаты k газа:

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right)_{\text{кр}} = \left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}}.$$

При $p_2/p_1 > (p_2/p_1)_{\text{кр}}$ — режим течения докритический, а при $p_2/p_1 < (p_2/p_1)_{\text{кр}}$ — надкритический.

Расходная характеристика турбулентного дросселя с докритическим режимом истечения газа имеет вид

$$Q = \alpha s \sqrt{\rho p_1 \frac{2k}{k-1} \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{2/k} - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k+1}{k}} \right]}, \quad (38.1)$$

где α и s — коэффициент расхода и площадь проходного сечения дросселя.

Как видно из (38.1), сопротивление такого дросселя зависит от плотности и показателя адиабаты газа, протекающего через дроссель.

В качестве турбулентных дросселей обычно применяют тонкостенные диафрагмы.

Газодинамические дроссельные преобразователи состава с указанными дроссельными элементами могут быть построены по различным измерительным схемам: дроссельных делителей давления, дифференциальным или мостовым. В зависимости от измерительной схемы и применяемых в ней дроссельных элементов выходной сигнал газоанализатора является функцией вязкости μ , плотности ρ или показателя адиабаты k либо соотношения указанных параметров, например, комплекса ρ/μ^2 анализируемой смеси.

Дроссельные делители давления образуются последовательным соединением дроссельных элементов и в зависимости от типа применяемых дросселей могут быть ламинарно-ламинарными, турбулентно-турбулентными, ламинарно-турбулентными и турбулентно-ламинарными.

Дифференциальные схемы преобразователей образуются из двух, работающих независимо один от другого, дроссельных делителей; при этом один из делителей (рабочий) питается анализируемым газом, а другой (сравнительный) — эталонным газом.

На рис. 38.1 дана принципиальная измерительная схема дроссельного газоанализатора, построенного по дифференциальной схеме. Оба делителя измерительной схемы выполнены ламинарно-турбулентными. Через рабочий делитель I газоанализатора проходит анализируемый газ; при этом давления газа p_1 на входе

делителя и p_2 на выходе делителя должны быть постоянны. Сравнительный делитель II питается сравнительным газом постоянного состава (например, воздухом), также имеющим постоянные давления питания p_3 и p_4 . При изменении состава анализируемой газовой смеси меняются значения ее параметров ρ , μ и k . Вследствие различного изменения газодинамических сопротивлений дросселей I и II соответственно изменяется междроссельное давление p_a , регистрируемое дифманометром 5 . Применение сравнительного делителя (дроссели 3 и 4) позволяет повысить чувствительность измерения и уменьшить влияние неинформативных параметров (температура, барометрическое давление) на результат измерения.

Мостовую измерительную схему дроссельного газоанализатора образуют также из двух делителей давления, однако в отличие от дифференциальной схемы мостовая схема имеет общий источник питания — на вход обоих делителей поступает один и тот же анализируемый газ с одинаковыми для обоих делителей давлениями питания. Возможны разнообразные варианты построения мостовых измерительных схем с различным сочетанием турбулентных и ламинарных дросселей в различных режимах снятия выходного сигнала моста. В частности, различают мостовые схемы с бесконечным входным сопротивлением вторичного преобразователя (при фиксировании выходного сигнала дифманометром) и с нулевым входным сопротивлением вторичного преобразователя (для случая, когда в выходной диагонали моста имеется проточный канал, в котором установлен чувствительный элемент расходомера).

На рис. 38.2 показана принципиальная измерительная схема газоанализатора, построенного на базе мостовой дроссельной схемы. Измерительная схема составлена из двух разнотипных делителей давления: турбулентно-ламинарного, составленного из дросселей 1 и 2 , и ламинарно-турбулентного, составленного из дросселей 3 и 4 . В одно из плеч моста входит также подстроечный дроссель 6 , служащий для начального уравнивания измерительной схемы. Схема работает в безнагрузочном режиме, так как в измерительную диагональ включен дифманометр 5 . Регуляторы 7 и 8 абсолютного давления p_a устанавливают давления питания p_1 и p_2 измерительной схемы.

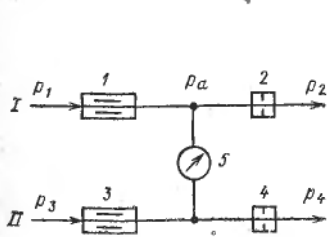


Рис. 38.1. Принципиальная измерительная дифференциальная схема дроссельного газоанализатора

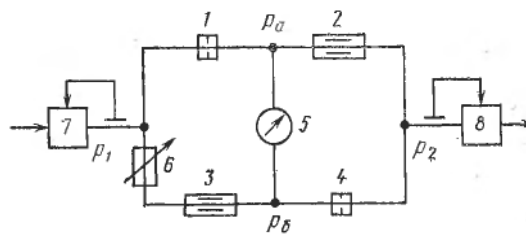


Рис. 38.2. Принципиальная измерительная мостовая схема дроссельного газоанализатора

При изменении состава анализируемой газовой смеси, поступающей в регулятор 7, изменяются газодинамические сопротивления всех дросселей моста, вследствие чего изменяются междроссельные давления p_a и p_b , причем за счет применения в схеме разнотипных делителей давления p_a и p_b изменяются в противоположные стороны. Таким образом, мостовая схема обеспечивает большую чувствительность измерения, чем дифференциальная измерительная схема.

§ 38.2. СТРУЙНЫЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

Струйные газоанализаторы основаны на использовании различных свойств газовой струи, из которых наиболее часто используют зависимость динамического напора струи, вытекающей из дроссельного элемента, от параметров протекаемого газа, таких, как ρ и μ . Для измерения напора применяют струйный элемент типа сопло — приемный канал. В качестве сопла и приемного канала в таком элементе используют трубки; в этом случае его также называют элементом трубка — трубка. Чувствительный элемент этого типа (рис. 38.3) сконструирован таким образом, что питающая трубка (капилляр) 1 расположена в камере 3 соосно с приемной трубкой 2 на небольшом расстоянии δ . Давление, воспринимаемое приемной трубкой, зависит от вязкости и плотности газа, а также от геометрических размеров питающей и приемной трубок и давлений газа на входе и выходе элемента. Характеристику элемента сопло — приемный канал можно представить в виде

$$p = kp_{\text{вх}}^2 \rho / \mu^2,$$

где p — избыточное давление, воспринимаемое приемной трубкой; k — коэффициент, определяющийся геометрическими размерами трубок элемента; $p_{\text{вх}}$ — избыточное давление газа на входе в элемент.

В конструкции газоанализатора «Ламинар» применены струйные элементы сопло — приемный канал (рис. 38.4). Схема газоанализатора дифференциальная. На вход элемента 1 подается анализируемый газ, а на вход элемента 2 (при таком же, как и для

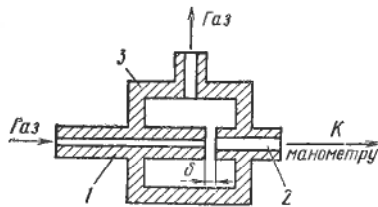


Рис. 38.3. Элемент сопло — приемный канал

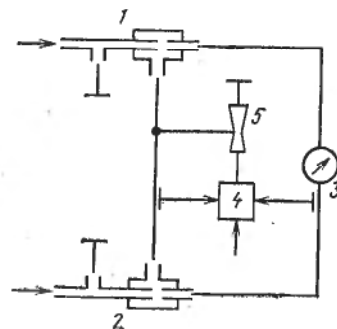


Рис. 38.4. Принципиальная схема газоанализатора «Ламинар»

элемента 1, давлении) — сравнительный газ постоянного состава, например воздух. Мерой концентрации анализируемого компонента является в этом случае перепад давления, измеряемый дифманометром 3. Влияние температуры и барометрического давления на результаты измерения снижают введением в схему регулятора 4 перепада давления. Регулятор 4 поддерживает постоянной разность между давлением на выходах элементов 1, 2 и давлением в приемном канале элемента 2, изменением расхода воздуха через эжектор 5, создающий разрежение.

Газоанализатор «Ламинар» предназначен для определения содержания водорода в азотоводородной смеси и рассчитан для работы в помещениях любой категории взрывоопасности; основная погрешность не превышает 2,5 %. Питание от сети сжатого воздуха при давлении 0,14—0,014 МПа.

Для некоторых газов ниже приведены значения относительной величины $(\rho/\mu^2) = (\rho/\mu^2)_г / (\rho/\mu^2)_в$ (индексы г и в соответствуют газу и воздуху):

Газ	$(\rho/\mu^2)_{отн}$	Газ	$(\rho/\mu^2)_{отн}$
Воздух	1,000	Аммиак	1,924
Водород	0,292	Окись углерода	1,055
Гелий	0,120	Двуокись углерода	2,328
Азот	1,016	Сероводород	2,410
Кислород	0,881	Метан	1,518
Неон	0,236	Этан	4,060
Аргон	0,923	Этилен	3,110
Криптон	1,542	Ацетилен	2,375
Ксенон	2,923	Пропан	7,790
Хлор	4,455	Двуокись серы	4,650

Глава 39

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

Электрохимические методы используют для непрерывного автоматического анализа газов и паров. Особенно широко эти методы применяют для определения микроконцентраций примесей токсичных веществ в атмосфере. В то же время использование полимерных пленок в качестве диффузионных барьеров позволило расширить область применения электрохимических методов на большие концентрации веществ. Эти газоанализаторы применяют также для определения концентрации газов, растворенных в жидкостях. Ниже рассмотрены приборы, получившие наиболее широкое распространение.

§ 39.1. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

Эти газоанализаторы основаны на измерении электрической проводимости поглотительных растворов, абсорбирующих измеряемый компонент газовой смеси.

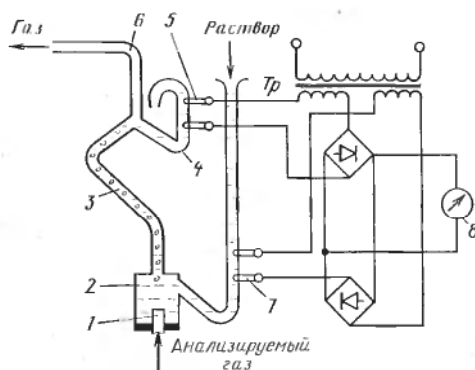


Рис. 39.1. Схема кондуктометрического газоанализатора

Контактные кондуктометрические методы характеризуются тем, что поглотительный раствор непосредственно контактирует с электродами измерительной ячейки. Участие в реакции всего подаваемого вещества обеспечивает высокую чувствитель-

ность измерений без применения усилителей. Кондуктометрические приборы не требуют сложных устройств, обеспечивают непосредственный отсчет показаний, просты в изготовлении и эксплуатации.

В качестве поглотительного обычно подбирают такой раствор, который взаимодействует с анализируемым компонентом по необратимой реакции, например, $\text{CO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$.

В результате уменьшения числа диссоциированных молекул электрическая проводимость раствора уменьшается пропорционально количеству поглощенного компонента. В результате необратимых реакций поглотительных растворов с анализируемым компонентом образуются осадки на стенках коммуникаций прибора и измерительных электродах, что значительно искажает результаты измерений и ограничивает применение газоанализаторов для определения макроконцентраций компонентов.

Для кондуктометрических измерений можно использовать и обратимые реакции абсорбции измеряемого компонента; их преимущества: отсутствие при реакциях абсорбции осадков и возможность регенерации поглотительных растворов. Однако в большинстве случаев такие поглотительные растворы в меньшей степени избирательны. Примером такой реакции является абсорбция сероводорода водным раствором моноэтаноламина (МЭА): $2\text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons (\text{RHNH}_2)_2\text{S}$; $(\text{RHNH}_2)_2\text{S} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{RHNH}_2\text{HS}$; здесь R — группа $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

При температуре 25—40 °С осуществляется реакция слева направо, т. е. происходит процесс абсорбции сероводорода. При повышении температуры до 100—130 °С равновесие реакций смещается влево, на чем и основан процесс регенерации раствора МЭА.

На рис. 39.1 приведена схема газоанализатора, работающего на принципе кондуктометрии. Анализируемый газ проходит через капиллярную трубку 1 и подается в реакционную емкость 2 и змеевик 3, где определяемый компонент абсорбируется раство-

ром электролита, подаваемым с постоянной скоростью. Далее раствор электролита проходит через измерительную ячейку 4 с парой электродов 5, а газовая фаза выводится из газоанализатора через трубку 6. Сравнительные электроды 7 находятся в трубке, по которой подается свежий раствор электролита.

Таким образом, в газоанализаторе измеряется электрическая проводимость раствора электролита до и после абсорбции измеряемого компонента. Разность значений проводимости пропорциональна концентрации определяемого компонента, фиксируемой вторичным прибором 8. Для предотвращения при электролизе отложения осадков на электроды ячеек подается переменное напряжение, которое затем выпрямляется. Прибор градуируют с использованием газа известной концентрации.

Газоанализаторы, основанные на измерении электрической проводимости, можно применять для анализа O_2 , CO_2 , H_2S , SO_2 , NH_3 водяного пара и других компонентов.

§ 39.2. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

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

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

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

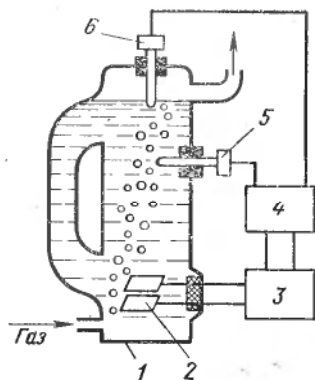


Рис. 39.2. Схема ячейки электрохимического газоанализатора

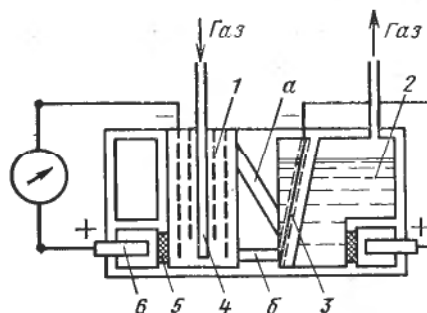


Рис. 39.3. Схема ячейки кулонометрического газоанализатора

вах, эквивалентных количеству серосодержащего компонента, который поступает в электрохимическую ячейку в единицу времени. При стабилизации расхода газовой смеси сила тока I электролиза согласно закону Фарадея пропорциональна концентрации C определяемого компонента: $I = kQC$, где Q — объемный расход газа; k — постоянный коэффициент, учитывающий массовые и объемные соотношения реагирующих веществ, электрохимический эквивалент титранта и единицы измерения величин, входящих в уравнение.

На рис. 39.2 дана схема электрохимической ячейки газоанализатора (ЭХГ) для непрерывного определения малых концентраций SO_2 в газовых смесях. Анализируемый газ непрерывно барботирует через ячейку 1 газоанализатора, заполненную подкисленным раствором КЖ. В раствор опущены две пары идентичных электродов: индикаторный платиновый 5 и каломельный сравнительный 6. Электроды служат для измерения окислительно-восстановительного потенциала, по величине которого контролируют процесс титрования. Два одинаковых платиновых электрода 2, установленные в нижней части ячейки, подключены к источнику постоянного тока и служат для электролиза раствора КЖ. В результате электролиза выделяется титрант — молекулярный йод, который окисляет SO_2 с образованием серной кислоты. Если количество SO_2 , поступающего с потоком пробы в ячейку в единицу времени, эквивалентно количеству J_2 , получаемого от электролиза, то окислительно-восстановительный потенциал системы соответствует конечной точке титрования. При этом сила тока электролиза пропорциональна концентрации SO_2 . Для измерения силы тока предназначен стандартный автоматический электронный потенциометр.

При нарушении эквивалентности между количествами поступившего SO_2 и выделившегося J_2 изменяется окислительно-

восстановительный потенциал системы и по сигналу потенциометрического датчика 4 регулирующее устройство 3 изменит силу тока электролиза.

Метод кулонометрии при контролируемом потенциале состоит в измерении силы тока при электролизе раствора, содержащего определяемое вещество, причем потенциал измерительного электрода во время электролиза поддерживают в таких пределах, что определяемый компонент реагирует полностью. На базе этого метода разработаны газоанализаторы для определения озона, сероводорода, сернистого газа и др. Одним из приборов подобного типа, работающим в непрерывном режиме, является газоанализатор для анализа микроконцентраций сернистого газа. Ячейка анализатора (рис. 39.3) содержит измерительный электрод 1 и два вспомогательных электрода 6. Вспомогательные электроды отделены ионообменными мембранами 5 от измерительного электрода и от камеры 2 с запасным электролитом, в которой находится электрод очистки 3. Соединительные каналы *a* и *b* обеспечивают поддержание уровня электролита в камере измерительного электрода. Анализируемая смесь подается в камеру измерительного электрода через отверстия, радиально расположенные в нижней части трубки 4. На дне камеры под электродом всегда находятся несколько кусочков элементарного йода, где они медленно растворяются. При барботировании газовой смеси через электролит сернистый газ восстанавливает йод до йодида, который затем окисляется на измерительном электроде. В качестве электролита используют 5 %-ный раствор серной кислоты.

Ячейка работает в режиме гальванического элемента. Для этого в качестве вспомогательного электрода используют электрод на основе двуокиси марганца. Ячейка не нуждается в калибровке и периодической проверке, так как определяемую концентрацию всегда можно рассчитать, исходя из закона Фарадея. Для этого необходимо знать лишь силу тока и расход анализируемого газа. При расходе газа через ячейку 50 л/ч и концентрации сернистого газа 1 мг/м³ выходной сигнал составляет 41,8 мкА, что достаточно для его записи на выпускаемых промышленностью потенциометрах без усиления.

Для уменьшения силы фоновых токов, который возникает вследствие побочных химических реакций, а также из-за наличия примесей в электролите, которые восстанавливают йод, в электролитическую ячейку введена вторая пара электродов. Она аналогична измерительной паре, но замкнута накоротко. Эта пара электродов обеспечивает очистку электролита в камере с запасным электролитом перед его поступлением в измерительную камеру.

Ячейка газоанализатора смонтирована в теплоизолированном корпусе с обогревом и может работать при температуре окружающего воздуха от +40 до -40 °С. Анализируемый газ попадает в ячейку через фильтр очистки от механических примесей. Поскольку газ после ячейки несет пары йода и брызги серной кисло-

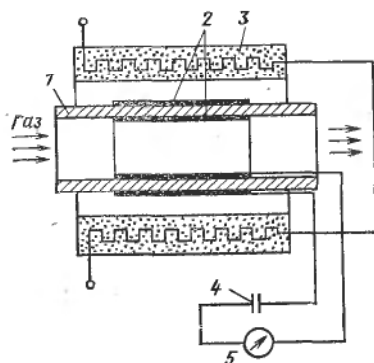


Рис. 39.4. Схема кулонометрического газоанализатора микроконцентраций кислорода

ты, после ячейки установлен фильтр для очистки газа. Выходной сигнал датчика линейно зависит от расхода. В приборе применена двухпозиционная схема поддержания расхода, обеспечивающая необходимую точность.

Газоанализатор имеет четыре диапазона измерения концентрации сернистого газа: 0—1; 0—2; 0—5; и 0—10 мг/м³. Основная

погрешность $\pm 6\%$ диапазона измерения.

Высокоточные измерения микроконцентраций кислорода в инертных газах можно реализовать на базе метода, использующего твердоэлектrolитный чувствительный элемент, работающий в кулонометрическом режиме. Метод основан на свойстве твердоэлектrolитной керамики при достаточно высокой температуре проводить ток, обусловленный переносом через нее кислорода из анализируемого газа под действием приложенного напряжения. При этом сила тока переноса кислорода является мерой концентрации кислорода в анализируемом газе.

Чувствительный элемент прибора (рис. 39.4) представляет собой трубку 1 из твердого электролита состава $0,85 \text{ ZrO}_2 + 0,15 \text{ Y}_2\text{O}_3$. На внутренней и внешней поверхностях трубки расположены газопроницаемые платиновые электроды 2. Часть элемента, ограниченная электродами, разогревается электропечью 3 до температуры 850—1000 °С, при которой обеспечивается достаточная ионная проводимость электролита. К электродам чувствительного элемента подключен источник постоянного тока 4.

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

Для установившегося режима при условии полного переноса кислорода из потока анализируемого газа и отсутствия других механизмов проводимости, кроме кислородо-ионной, зависимость между силой тока переноса и концентрацией кислорода можно выразить соотношением

$$C = 0,7 \cdot 10^9 \frac{IM}{(QnF)},$$

где C — концентрация кислорода; I — ток; M — молекулярная масса кислорода; Q — расход газа; n — число электронов, затрачиваемых на образование двух ионов кислорода; F — число Фарадея.

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

§ 39.3. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

Полярографический метод газового анализа основан на электролизе электролитов, содержащих электрохимически активные вещества, количество которых пропорционально парциальному давлению этих веществ в газе, непрерывно продуваемом (барботирующем) через электролит.

Сила тока электролиза

$$I_d = nFsDC/\delta, \quad (39.1)$$

где *n* — заряд иона; *F* — число Фарадея; *s* — площадь поверхности индикаторного электрода; *D* — коэффициент диффузии; *C* — концентрация определяемого вещества; δ — общая толщина диффузионного слоя.

При постоянном δ сила тока $I_d = kC$.

Полярографический метод используют при газовом анализе для определения O_2 , CO, SO_2 , Cl_2 , H_2S , NO и других газов.

Работа полярографических газоанализаторов основана на измерении предельной силы диффузионного тока [согласно уравнению (39.1)] в цепи трехэлектродной электролитической ячейки с индикаторным, сравнительным и вспомогательным электродами. В процессе измерения контролируется разность потенциалов между индикаторным электродом и сравнительным; потенциал последнего построивший. Разность потенциалов сравнивается с потенциалом, заданным блоком питания. При отклонении разности потенциалов от заданного значения автоматически изменяется подаваемое на электроды напряжение, что вызывает изменение потенциала вспомогательного и, соответственно, индикаторного электрода до восстановления изменившейся разности потенциалов.

При отсутствии в электролите электрохимически активного вещества индикаторный электрод поляризуется и сила тока в измерительной цепи практически равна нулю. При введении в ячейку электрохимически активного вещества в измерительной цепи

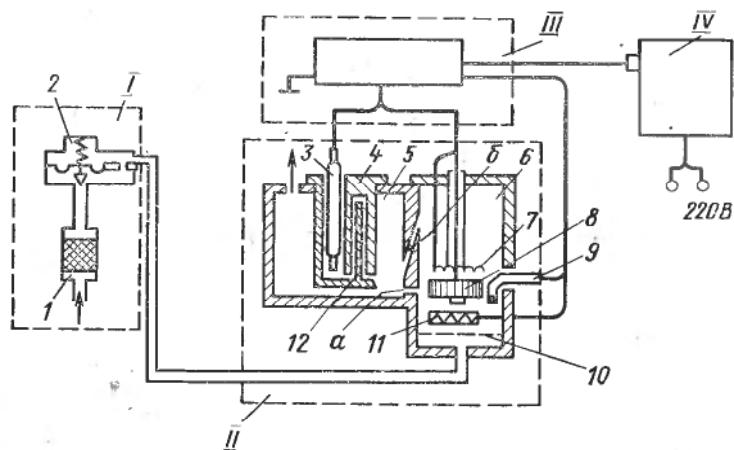


Рис. 39.5. Схема полярографического газоанализатора

появляется ток, сила которого пропорциональна концентрации вещества.

На рис. 39.5 приведена схема газоанализатора для определения кислорода. Газоанализатор состоит из блока I подготовки пробы, ячейки II, блока питания III, потенциометра IV. Индикаторный 8 и вспомогательный 7 электроды смонтированы на стержне, помещенном в индикаторной камере 6. Сравнительный электрод 3 расположен в отдельном корпусе 4, помещенном в камеру 5 с запасным электролитом, и соединен с рабочим электролитом мостиком 12 из агаровой соли. Постоянный уровень электролита в индикаторной камере поддерживается с помощью электролитного *a* и газового *б* каналов. В индикаторную камеру введены нагревательный элемент 11 и индикатор температуры 9, предназначенные для термостатирования рабочего объема камеры.

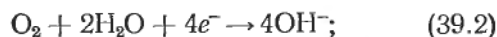
Индикаторный и вспомогательный электроды изготовлены из золота, а в качестве сравнительного — используют насыщенный каломельный или хлорсеребряный электрод. При определении кислорода электролитом в ячейке могут служить: 0,1 н. раствор NaOH или 0,1 н. раствор NHCO_3 .

Анализируемый газ подается в датчик газоанализатора из технологической линии через фильтр 1, очищающий пробу от механических примесей. Скорость подачи пробы регулируется регулятором расхода 2. Поступая в ячейку, газ разбивается на мелкие потоки на пористой пластине 10. Кислород, содержащийся в газе, растворяется в электролите пропорционально своему парциальному давлению. Собираясь над электродом, анализируемый газ вытесняет электролит из индикаторной камеры до уровня нижнего среза канала *a*, а затем барботирует через камеру с запасным электролитом и сбрасывается в атмосферу.

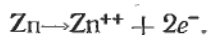
Газоанализатор имеет пять диапазонов измерения: 0—0,1; 0—0,2; 0—0,5; 0—1; 0—2 % кислорода; основная погрешность ± 5 % диапазона измерения.

Мембранные кулонометрические газоанализаторы (с диффузионным барьером) позволяют определить парциальное давление и концентрацию различных газов в жидкостях и газовых смесях. Наиболее распространены такие газоанализаторы при контроле содержания кислорода, растворенного в воде. Датчик прибора (рис. 39.6) состоит из цилиндрического корпуса 5, один из торцов которого закрыт газопроницаемой полимерной мембраной 7, прикрепленной к корпусу резиновыми кольцами 2. Внутренняя полость корпуса заполнена электролитом — 0,1 н. раствором уксуснокислого натрия. В корпусе размещены: измерительный электрод 1 из золотой сетки в виде диска, соприкасающийся с газопроницаемой мембраной, вспомогательный цинковый электрод 3 в виде перфорированного цилиндрического стакана и антидиффузионный электрод 6 цилиндрической формы также из золотой сетки. Выводы от измерительного и вспомогательного электродов загерметизированы и подключены к электрическому кабелю 4. Антидиффузионный электрод соединен со вспомогательным электродом.

Датчик работает следующим образом. Растворенный в анализируемой среде кислород диффундирует через газопроницаемую мембрану датчика к поверхности измерительного электрода. Если замкнуть измерительный и вспомогательный электроды через внешнее нагрузочное сопротивление, то измерительный золотой электрод в децинормальном растворе уксуснокислого натрия по отношению к цинковому электроду примет потенциал, достаточный для протекания на нем электрохимической реакции:



при этом на вспомогательном электроде протекает реакция



Концентрация кислорода на поверхности измерительного электрода падает до значений, близких к нулю. Через некоторое время (время переходного процесса) при условии перемешивания анализируемой среды образуется постоянный градиент активности кислорода на участке между поверхностью измерительного электрода и ядром движущейся среды, что обеспечивает стационар-

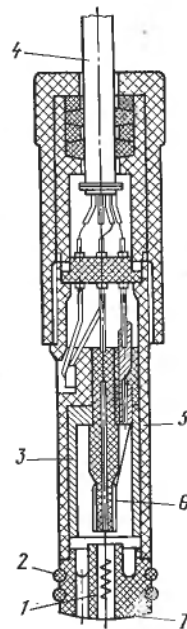


Рис. 39.6. Электрохимическая ячейка (датчик) кулонометрического газоанализатора с диффузионным барьером

ный поток кислорода в зону электрохимической реакции. Это приводит к возникновению электрического тока во внешней цепи датчика; сила тока I функционально связана с парциальным давлением кислорода (p_{O_2}) в анализируемой среде

$$I = nFs \frac{p_{O_2}}{\frac{l_1}{P_1} + \frac{l_2}{P_2} + \frac{l_3}{P_3}},$$

где n — число электронов, участвующих в электрохимической реакции (39.2); F — число Фарадея; s — площадь поверхности измерительного электрода; l_1 — толщина слоя электролита между измерительным электродом и газопроницаемой мембраной; l_2 — толщина газопроницаемой мембраны; l_3 — толщина диффузионного пограничного слоя движущейся анализируемой среды у поверхности мембраны датчика; P_1, P_2, P_3 — коэффициенты проницаемости кислорода соответственно в растворе электролита, полимерной мембране, анализируемой среде.

Для газоанализатора АКВА при скорости движения анализируемой жидкости в датчике не менее 1 м/с диффузионное сопротивление пограничного слоя (l_3/P_3) становится значительно меньше диффузионного сопротивления мембраны (l_2/P_2) и его можно не учитывать, т. е. при этом условии показания прибора не зависят от скорости движения жидкости.

Имеющийся в электрохимической ячейке дополнительный антидиффузионный электрод необходим для связывания кислорода, который может проникнуть в электролит в полости корпуса (на этом электроде происходит такая же электрохимическая реакция, как и на измерительном). При отсутствии такого электрода кислород из полости корпуса может поступать к измерительному электроду, искажая выходной сигнал датчика.

Градуировку прибора в единицах p_{O_2} выполняют по газовой смеси, содержащей кислород, или по воде, насыщенной кислородом при известном его парциальном давлении. Для перевода показаний в единицы концентрации необходимо p_{O_2} умножить на коэффициент растворимости кислорода в воде при температуре измерений.

Анализатор АКВА имеет четыре диапазона измерения: 0—5; 0—10; 0—20; 0—30 мг/л растворенного кислорода; основная погрешность $\pm 5\%$ диапазона измерения.

Глава 40

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИИ ТОКСИЧНЫХ И ВЗРЫВООПАСНЫХ ГАЗОВ

Для непрерывного контроля воздуха с целью предупреждения загрязнения его выше допустимой нормы используют различные газоанализаторы, основанные на разнообразных физико-хими-

ческих принципах. Разнообразие принципов и приборов вызвано как различием объектов контроля (воздух населенных мест, воздух производственных помещений, выхлопные газы автотранспорта и т. д.), так и химическим разнообразием контролируемых веществ и широким диапазоном их концентраций. По данным санитарной службы более 600 видов встречающихся в воздухе химических веществ вредны для человека, животных и растений.

Из большого разнообразия приборов ниже рассмотрены лишь наиболее распространенные и выпускаемые серийно.

§ 40.1. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

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

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

Уравнение теплового баланса при этом имеет вид

$$\frac{\alpha}{100} a q \left(1 - \frac{\beta}{100} \right) = \sum (\vartheta \Delta t), \quad (40.1)$$

где α — коэффициент, характеризующий полноту реакции; a — число молей реагирующего компонента; q — удельная теплота горения; β — коэффициент потерь теплоты в окружающую среду; $\sum \vartheta$ — удельное содержание продуктов реакции; Δt — повышение температуры платиновой нити.

При одних и тех же конструктивных размерах камеры, в которой находится платиновая нить, коэффициент β зависит только от теплопроводности и температуры нити.

Так как на практике определяют микроконцентрации компонента в газовой смеси, то без особых погрешностей для всех случаев можно принять теплоемкость анализируемой среды равной теплоемкости воздуха.

Выражение $\sum \vartheta$ для микроконцентраций компонента в воздухе можно считать постоянным, так как в основном оно определяется энтальпией воздуха. На основании сделанных допущений формулу (40.1) можно привести к виду $\Delta t = k \alpha a q$, где k — постоянная для данного типа прибора, определяемая экспериментально. Следовательно, для данного прибора $\Delta t = f(q, a, \alpha)$. Влияние α вызывает необходимость индивидуальной градуировки шкалы газоанализатора для каждого анализируемого компонента.

Измерительная схема газоанализатора (рис. 40.1) представляет собой неуравновешенный мост постоянного или переменного тока. Проточная измерительная ячейка, называемая рабочей, образует

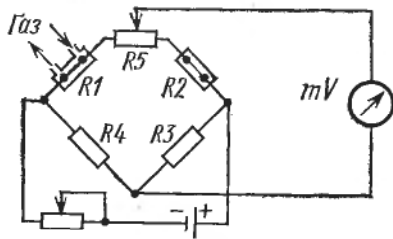


Рис. 40.1. Принципиальная схема переносных термохимических газоанализаторов с каталитическими активными платиновыми нитями

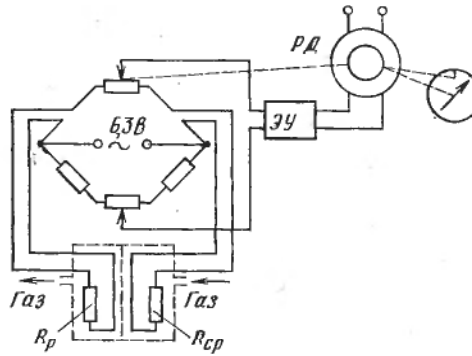


Рис. 40.2. Принципиальная схема автоматического термохимического газоанализатора

одно плечо моста $R1$. Сравнительная камера, образующая плечо $R2$ моста, эквивалентная по параметрам и конструкции рабочей, заполнена воздухом. Постоянные резисторы $R3$ и $R4$ выполнены из манганина. Реостат $R5$ предназначен для установки нуля мостовой схемы. Изменение электрического сопротивления платиновой нити в рабочей камере при повышении температуры из-за сгорания анализируемого компонента приводит к нарушению равновесия измерительного моста. Сила тока разбаланса пропорциональна содержанию анализируемого компонента в газовой смеси.

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

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

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

В автоматическом термохимическом газоанализаторе с насыпным катализатором (рис. 40.2) тепловой эффект измеряется двумя термометрами сопротивления, из которых один (рабочий) R_p находится в слое катализатора, а другой (сравнительный) R_{cp} —

в слое инертной массы. Термометры сопротивления включены в смежные плечи автоматического уравновешенного моста. Исследуемый газ проходит последовательно слой инертной массы, омывает сравнительный термометр, а затем слой катализатора с рабочим термометром. С появлением в газовой смеси анализируемого компонента на катализаторе происходит экзотермическая реакция. При повышении температуры сопротивление рабочего термометра возрастает, возникает разбаланс моста и в диагонали его появляется ток, сила которого пропорциональна содержанию определяемого компонента.

Для приборов второй группы при измерении температуры термoeлектрическим термометром (термобатарей) ЭДС

$$E = f(C, t, \Delta t, A, B, \alpha, v, N),$$

где C — концентрация определяемого компонента; t — температура термометра до реакции; Δt — приращение температуры за счет реакции сгорания (окисления) определяемого компонента (Δt находят из теплового баланса); A — коэффициент, учитывающий потери тепла из-за теплопроводности конструктивных элементов камеры; B — коэффициент, учитывающий потери теплоты из-за теплоемкости газа; α — коэффициент неполного сгорания (окисления), зависящий от соотношения скорости реакции и скорости v газовой смеси; N — коэффициент, зависящий от свойств материала и числа термочувствительных элементов.

В качестве катализатора обычно используют гапколит (60 % MnO_2 + 40 % CuO) и металлическую платину, нанесенную на поверхность пористого носителя.

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

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

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

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

Наиболее трудноучитываемой погрешностью в газоанализаторах с насыпным катализатором является падение активности катализатора. Обычно предусматривают специальные корректирующие устройства для регулирования показаний при снижении активности катализатора. Для защиты катализатора анализиру-

емую газовую смесь предварительно очищают в химических фильтрах.

Кроме определения микроконцентраций термохимические газоанализаторы применяют также в качестве индикаторов и сигнализаторов дозрывных концентраций горючих газов и паров в воздухе. При этом их выпускают преимущественно переносными и градуируют таким образом, чтобы появился сигнал при концентрации, равной 20 % нижнего предела воспламенения (НПВ). Сигнал может быть световым или звуковым. Термохимический метод является универсальным; его используют для определения дозрывных концентраций порядка 80 веществ. Время выдачи сигнала не превышает 20 с. Основной недостаток приборов — «отравление» катализатора при наличии в воздухе соединений Cl_2 , HCl , H_2S , SO_2 , фосфора, мышьяка, сурьмы и других каталитических ядов.

§ 40.2. ПЛАМЕННО-ИОНИЗАЦИОННЫЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

Пламенно-ионизационный метод анализа применяют как для определения органических микропримесей на уровне токсических концентраций, так и для контроля взрывоопасности газовых смесей.

Пламенно-ионизационные газоанализаторы основаны на явлении ионизации органических веществ в водородном пламени. Пламенно-ионизационный преобразователь представляет собой водородную горелку, помещенную в электрическое поле. При горении чистого водорода почти не образуется ионов, поэтому электрическая проводимость чистого водородного пламени чрезвычайно низкая. При появлении в пламени органических веществ происходит их ионизация и электрическая проводимость пламени резко возрастает. Механизм ионизации окончательно не выяснен. Из гипотез, объясняющих механизм ионизации органических веществ в пламени, наиболее обоснована гипотеза химионизации, согласно которой на первом этапе молекулы органических веществ распадаются на радикалы типа CH , содержащие по одному атому углерода. Затем последовательно протекают: а) первичная реакция ионообразования $CH + O \rightarrow CHO^+ + e^-$, при которой атомарный кислород присутствует в плазме пламени; б) реакция протонного обмена с молекулами воды, в изобилии присутствующей в пламени водорода; $CHO^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + CO$; в) реакции рекомбинации заряженных частиц $H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2O + H$ или $H_3O^+ + e^- \rightarrow OH + H_2$.

Принципиальная схема пламенно-ионизационного преобразователя приведена на рис. 40.3. Одним из измерительных электродов является горелка 1, на которую от источника 4 подается постоянное напряжение 60—300 В; горелка изготовлена из металла (коррозионностойкая сталь, титан). Вторым (так называемым «коллекторным») электродом служит тонкостенный цилиндр 2,

соосный с горелкой 1 и изготовленный из благородного металла (платина, золото, титан).

Помимо основных потоков (водорода и контролируемой среды), поступающих в горелку, в ионизационную камеру 3 преобразователя поступает также поток воздуха для поддержания горения и предотвращения конденсации воды, являющейся продуктом сгорания водорода.

В пламенно-ионизационном преобразователе появление в цепи коллекторный электрод — горелка так называемого «ионизационного» тока обусловлено разрядом на электродах положительных и отрицательных носителей заряда, образовавшихся в ходе реакций а и б. Рекомбинации заряженных частиц не происходит. Более того, основная метрологическая характеристика преобразователя (линейность) связана с полнотой сбора носителей заряда на электродах при практически полном исключении рекомбинации.

Сила ионизационного тока даже при контроле макроконцентраций, каковыми являются дозрывные концентрации, не превышает 10^{-7} — 10^{-8} А. В связи с этим токовый сигнал преобразователя поступает в усилитель постоянного тока 5, обладающий входным сопротивлением порядка 10^7 — 10^8 Ом. Усиленный сигнал поступает на вторичный прибор 6 (например, автоматический потенциометр) или на устройство сигнализации, выдающее сигнал при превышении концентрации заданного значения.

Универсальность пламенно-ионизационного преобразователя при контроле дозрывных концентраций обусловлена тем, что его чувствительность пропорциональна теплоте условной реакции типа $C_xH_yO_zCl_t + F_vN_w \rightarrow xCO_2 + \frac{y-t-v}{2} H_2 + tHCl + vHF +$

$+ \frac{w}{2} N_2$. Теплота этой реакции меньше теплоты сгорания, причем разность соответствует теплоте образования одного из продуктов сгорания — воды. Для большей части органических веществ теплота условной реакции пропорциональна теплоте сгорания и, следовательно, чувствительность прибора связана с НПВ. Для небольшого количества простейших органических веществ таких, как HCHO, HCOOH), а также для ряда практически важных неорганических горючих веществ (H_2 , NH_3 , H_2S , CO) чувствительность прибора равна нулю. Для контроля дозрыв-

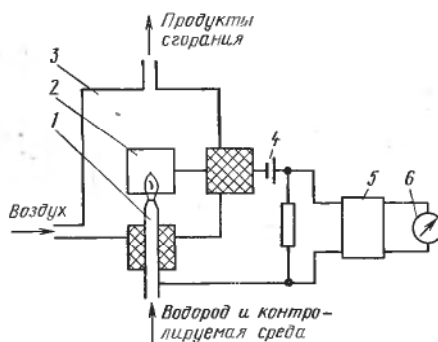


Рис. 40.3. Схема пламенно-ионизационного преобразователя

ных концентраций этих веществ пламенно-ионизационный преобразователь неприменим. Тем не менее, число контролируемых органических веществ превышает 110.

Быстродействие пламенно-ионизационного преобразователя определяется временем прохождения контролируемого воздуха по газовым коммуникациям, поскольку время ионизации и сбора ионов на электродах очень мало. Время запаздывания пламенно-ионизационных сигнализаторов 5—20 с.

§ 40.3. АЭРОЗОЛЬНО-ИОНИЗАЦИОННЫЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

Аэрозольно-ионизационные газоанализаторы относятся к радиозотопным приборам газового анализа, в которых измеряется физический параметр газовой среды — электрическая проводимость газов, подвергнутых воздействию ионизирующего излучения. Чувствительным элементом этих приборов является проточная токовая ионизационная камера, имеющая внутренний источник ионизации газа в виде α - или β -активного изотопа. Мерой концентрации контролируемого компонента среды служит сила ионизационного тока, возникающего между электродами камеры под действием приложенного к ним напряжения.

Особенность аэрозольно-ионизационных газоанализаторов состоит в том, что в них контролируемый компонент предварительно избирательно переводится в аэрозольное состояние. При этом число образующихся аэрозольных частиц, пропорциональное концентрации контролируемого компонента, определяет изменение измеряемой силы ионизационного тока. Избирательный перевод контролируемого компонента в аэрозольное состояние обеспечивает его избирательное определение на фоне других компонентов смеси.

Высокая чувствительность ионизационной камеры к появлению в ней аэрозолей определяет преимущественное использование аэрозольно-ионизационных газоанализаторов для контроля микропримесей.

Механизм влияния аэрозолей на силу тока ионизационной камеры связан с тем, что появление в ионизационной газовой среде твердых или жидких аэрозольных частиц диаметром от 10^{-7} до 10^{-4} см сопровождается интенсивной адсорбцией этими частицами газовых ионов. Образующиеся при этом тяжелые ионы имеют большие размеры по сравнению с размерами газовых ионов и, как следствие этого, малую подвижность. Появление тяжелых ионов способствует ускорению процессов рекомбинации при тепловом движении ионов и их дрейфе к электродам ионизационной камеры. Этот процесс приводит к значительному снижению силы ионизационного тока камеры.

Измерение силы ионизационного тока I камеры под действием аэрозольных частиц описывается следующим приближенным соотношением:

$$I = I_0 e^{-CN\tau}, \quad (40.2)$$

где I_0 — начальная сила тока в камере в отсутствие аэрозольных частиц; N — постоянная Брикарда, определяемая вероятностью осаждения газовых ионов на аэрозольных частицах; C — концентрация аэрозольных частиц в газе; τ — время «жизни» газовых ионов внутри камеры, определяемое конструкцией ионизационной камеры и напряженностью электрического поля; r — средний радиус аэрозольных частиц.

Переходя к массовой концентрации аэрозольных частиц G , можно преобразовать выражение (40.2) к виду

$$I = I_0 e^{-\frac{Na\tau G}{r^2}}, \quad (40.3)$$

где a — коэффициент, зависящий от плотности и формы аэрозольных частиц.

Выражение (40.3) показывает, что чувствительность ионизационной камеры к аэрозолям максимальна при малых размерах частиц. Однако это справедливо лишь до некоторого нижнего предела размеров, поскольку по мере их уменьшения снижается и вероятность адсорбции газовых ионов.

Чувствительность ионизационной камеры к аэрозолям весьма высокая. С помощью ионизационной камеры можно обнаруживать аэрозольные частицы с массовой концентрацией до 10^{-6} — 10^{-7} мг/л. Это свойство ионизационной камеры используют также в анализаторах запыленности воздуха — ионизационных пылемерах и противопожарных ионизационных дымомерах.

С точки зрения использования в аэрозольно-ионизационных газоанализаторах, наиболее пригодны следующие способы избирательного перевода газовых примесей в аэрозоли.

1. Химическая реакция газообразных веществ в некотором объеме. При этом газовую смесь, содержащую контролируемый газ или пар, смешивают с другим специально подобранным газом (химическим реагентом), создавая новое вещество, обладающее более низким давлением насыщенного пара, чем исходные вещества. При определенных концентрациях реагирующих веществ продукт реакции в результате конденсации пересыщенного пара переходит в состояние аэрозоля. Например, в результате реакции аммиака с парами соляной кислоты образуется белый дым — хлористый аммоний: $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} \downarrow$.

2. Пиролиз анализируемого газового компонента. В результате пиролиза некоторые сложные химические соединения разлагаются на вещества, которые при определенных условиях конденсируются в аэрозоли. Например, в результате паров тетраэтилсвинца или карбонила никеля в газах образуются мелкодисперсные частицы соответствующих металлов: $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Pb} \downarrow$.

3. Сочетание пиролиза или каталитической конверсии с последующей химической реакцией. При пиролизе галогенопроизводных углеводородов образуются галогеноводородные соедине-

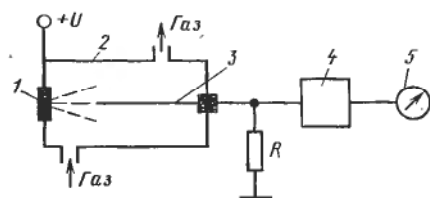


Рис. 40.4. Принципиальная схема аэрозольно-ионизационного газоанализатора

ния, которые с помощью химической реакции переводятся в аэрозоли. Например, при пиролизе трихлорэтана получается хлористый водород, который при реакции с аммиаком образует аэрозоль: $C_2H_3Cl \rightarrow HCl \xrightarrow{NH_3} NH_4Cl \downarrow$. При пропускании хлорорганического соединения над нагретой окисью меди образуется хлористый водород, который также взаимодействует с окисью меди. Образующийся хлорид меди конденсируется в аэрозоль $C_nH_mCl_p \xrightarrow{CuO} HCl \xrightarrow{CuO} CuCl \downarrow$. Возможны и другие, менее распространенные, способы образования аэрозолей.

На рис. 40.4 приведена принципиальная схема аэрозольно-ионизационного газоанализатора. В проточную ионизационную камеру 2, где находятся источник излучения 1 и коллектор ионов 3, побудителем расхода газа засасывается анализируемый воздух. Одновременно внутрь камеры вводятся пары соответствующего химического реагента. Внутри камеры происходит химическая реакция, в результате которой определяемый компонент переходит в аэрозоль. Ионизационный ток создает на высокоомном нагрузочном резисторе R падение напряжения, которое усиливается усилителем 4 постоянного тока; сила ионизационного тока, изменяющаяся в соответствии с концентрацией аэрозольных частиц, является мерой концентрации определяемого компонента.

Прибор можно использовать для контроля в воздухе ряда вредных веществ, в том числе окислов азота, хлористого водорода, аммиака, аминов. В зависимости от назначения верхний предел шкалы газоанализатора устанавливают от 0,5 до 50 мг/м³ определяемого компонента; основная погрешность 10—15 % диапазона шкалы.

Обслуживание прибора заключается в периодической смене химического реагента и промывке смесительной насадки ионизационной камеры. Предусмотрена возможность периодической проверки и подстройки шкалы газоанализатора по реперным точкам. При этом проверяют и восстанавливают ход вольт-амперной характеристики ионизационной камеры, изменяя напряжение U на электродах и регистрируя силу ионизационного тока вторичным прибором 5.

Наряду с высокой избирательной чувствительностью к микроконцентрациям различных газовых примесей газоанализатор обладает высоким быстродействием благодаря отсутствию у ионизационной камеры сорбционной памяти. Это является результатом того, что контролируемый компонент попадает в камеру в среду, насыщенную парами химического реагента, и, сразу трансформируясь в аэрозольное состояние, выносится из камеры потоком воздуха.

§ 40.4. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

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

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

Фотоколориметрический метод анализа обладает высокими чувствительностью и избирательностью. Высокая чувствительность метода объясняется возможностью накапливания анализируемого компонента в растворе или на индикаторной ленте. Высокая избирательность метода определяется специфичностью химической реакции между анализируемым компонентом и реактивом (индикатором). Благодаря указанным преимуществам фотоколориметрический метод широко применяют для анализа чистоты воздуха производственных помещений.

На рис. 40.5 приведена схема фотоколориметрического газоанализатора с периодической подачей раствора и газа. Датчик имеет

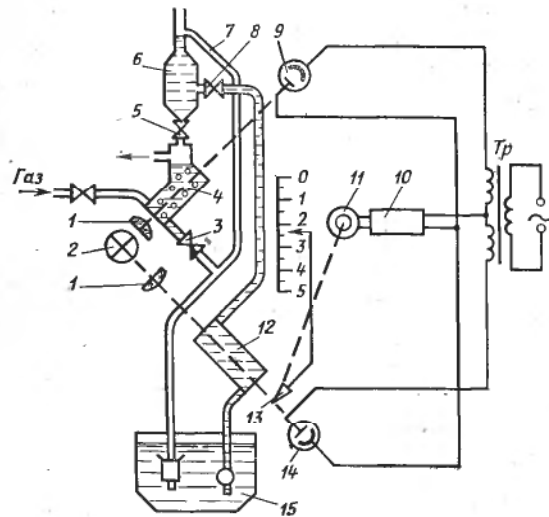


Рис. 40.5. Схема фотоколориметрического газоанализатора с периодической подачей раствора и газа

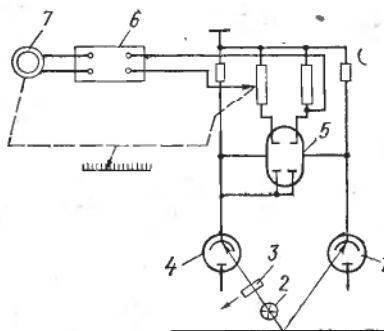
два оптических канала: рабочий и сравнительный, в которых установлены рабочая 4 и сравнительная 12 кюветы. Абсорбирующий раствор из бака 15 прокачивается насосом через сравнительную кювету в дозатор 6. Дозатор снабжен переливной трубкой 7, по которой излишки раствора сливаются обратно в бак. Через равные промежутки времени, устанавливаемые командным реле, срабатывает электромагнитный клапан 3, выпускающий отработанный раствор из кюветы 4 в бак, где раствор регенерируется. После опорожнения кюветы срабатывают клапаны 5 и 8, которыми дозатор отключается от подающей раствор трубы и одновременно соединяется с кюветой 4, подавая в нее отмеренный объем раствора. Затем клапаны 5 и 8 возвращаются в начальное положение для наполнения дозатора новым раствором. В кювете 4, где через поданную порцию раствора барботирует исследуемый газ, происходит цветная реакция. После выдержки в течение определенного времени командное реле открывает клапан 3 и начинается следующий цикл. Через обе кюветы проходит световой поток от осветительной лампы 2 через линзы 1. За кюветами расположены фотоэлементы 9 и 14, воспринимающие световые потоки после прохождения их через раствор в кюветах. Фотоэлементы дифференциально включены на вход электронного усилителя 10, усиливающего разностный сигнал двух фотоэлементов. Усиленный сигнал поступает на управляющую обмотку реверсивного двигателя 11, перемещающего в нужном направлении компенсирующий оптический клин 13 в оптическом канале кюветы 12 до тех пор, пока оба фотоэлемента не получат одинаковую освещенность. Величина перемещения оптического клина и связанного с ним указателя прибора является мерой концентрации определяемого компонента в исследуемом газе.

В фотоколориметрических газоанализаторах с непрерывной подачей потоки газа и раствора взаимодействуют в проточном абсорбере, а разность оптических плотностей раствора в рабочей и сравнительной кюветах измеряется также компенсационным методом с оптической компенсацией. Газоанализаторы с непрерывной подачей раствора и газа при одинаковом с периодическим способом подачи запаздывании имеют меньшую чувствительность.

Для ленточных фотоколориметрических газоанализаторов характерен весьма малый расход рабочего раствора и связанная с этим легкость достижения высокой чувствительности, так как отношение реагирующих количеств газа и раствора может быть очень большим. Однако из-за неоднородности поверхности ленты и некоторых других факторов погрешность ленточных фотоколориметрических газоанализаторов выше погрешностей жидкостных фотоколориметрических газоанализаторов.

На рис. 40.6 дана измерительная схема универсального ленточного газоанализатора. Действие газоанализатора основано на сравнении светового потока, отраженного от окрашенного в результате химической реакции пятна на ленте, с эталонным

Рис. 40.6. Измерительная схема ленточного фотоколориметрического газоанализатора



световым потоком. При выявлении возможности применения газоанализатора для различных газов определяющим является подбор индикаторного раствора, вызывающего цветную реакцию при взаимодействии с анализируемым компонентом. Рабочий фотоэлемент 1 освещается световым потоком, отраженным от пятна на ленте, а сравнительный фотоэлемент 4 освещается лампой накаливания 2. Световые потоки уравниваются диафрагмой 3, установленной в сравнительном световом канале. Фотоэлементы подключены к сеткам лампы катодного повторителя 5. При отсутствии в смеси газа определяемого компонента световые потоки равны; равны и силы токов фотоэлементов. Сетки лампы катодного повторителя находятся в одинаковых условиях; напряжение на входе электронного усилителя 6 равно нулю. При окраске ленты (наличие определенного компонента в газовой смеси) равновесие фотоэлектрической схемы нарушается; на входе электронного усилителя возникает напряжение, которое после усиления подается на реверсивный двигатель 7. Двигатель перемещает движок реохорда до момента восстановления равновесия.

Специальный программный механизм автоматически наносит индикаторный состав на ленту, перемещает ее, подает анализируемый газ и включает измерительную схему. В приборе предусмотрена возможность регулирования продолжительности цикла работы в зависимости от скорости реакции на ленте.

Фотоколориметрические газоанализаторы предназначены для измерения микроконцентраций различных газов (H_2S , SO_2 , NH_3 , Cl_2 , NO , NO_2 и т. п.), вступающих в цветную реакцию с раствором.

Глава 41

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА СОСТАВА ГАЗОВ

При измерении масс-спектрометрами используют основной физический параметр вещества — массу молекулы или атома. Это позволяет определять состав вещества независимо от его химических и физических свойств. Преимущество масс-спектромет-

рического метода — быстрый и полный анализ многокомпонентных газовых смесей. При этом для анализа требуются ничтожно малые количества вещества.

В условиях глубокого вакуума молекулы или атомы анализируемого вещества ионизируются с образованием положительно заряженных ионов. Ионы, получившие ускорение в электрическом поле, разделяются по своим массам в магнитном поле. Сумма электрических зарядов движущихся ионов образует ионный ток. Измерение силы ионного тока, создаваемого частицами той или иной массы, позволяет судить о концентрации частиц в общем составе анализируемого вещества. В масс-спектрометре любой конструкции основной частью является масс-анализатор, в котором происходят ионизация, формирование ионного луча, разделение его на составляющие ионные лучи, соответствующие строго определенным массам, и последовательное раздельное собирание ионных лучей на коллекторе. Соответственно указанным процессам масс-анализатор любого масс-спектрометра состоит из источника ионов, собственно анализатора и приемника ионов.

По конфигурации и взаимной ориентации магнитных и электрических полей, а также по характеру изменения этих полей во времени масс-спектрометры делятся на четыре группы: с разделением ионов в однородном магнитном поле; с разделением ионов в неоднородном магнитном поле; с разделением ионов по времени пролета; радиочастотные.

Преимущественное применение получили масс-спектрометры с разделением ионов в однородном магнитном поле и по времени пролета.

§ 41.1. МАСС-СПЕКТРОМЕТР С РАЗДЕЛЕНИЕМ ИОНОВ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Магнитные поля, с помощью которых ионы разделяются по массам, могут иметь различные конфигурации. Наиболее часто применяют поля с углом развертки 180° и секторные с углом 90° и 60° .

Принципиальная схема масс-спектрометра для анализа газа с разделением ионов однородным магнитным полем (180°) приведена на рис. 41.1. В ионизационную камеру I , где создан глубокий вакуум, системой пуска вводится анализируемая газовая смесь. Молекулы газа бомбардируются пучком электронов, испускаемых раскаленным катодом. Получающиеся в результате бомбардировки положительные ионы, обладающие одинаковым положительным зарядом e , но различной массой m (для различных компонентов), имеют незначительную начальную энергию. Под действием электрического поля, обусловленного приложением к стенкам ионизационной камеры разности потенциалов U , ионы получают ускорение и вылетают с определенной скоростью через щель ионизационной камеры.

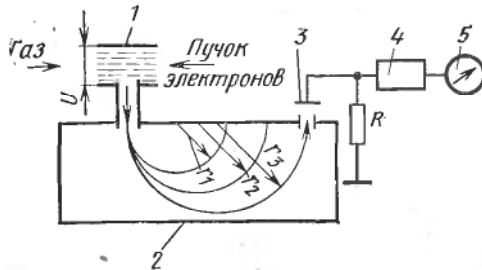


Рис. 41.1. Принципиальная схема масс-спектрометра с разделением ионов в магнитном поле

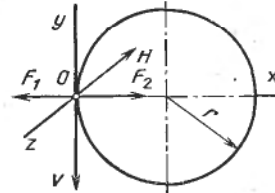


Рис. 41.2. Схема к определению радиуса траектории ионов

Далее ионы попадают в камеру 2 анализатора, где действует однородное магнитное поле с вектором напряженности H , перпендикулярным плоскости чертежа. В зависимости от величины H , скорости входа ионов (т. е. величины U), а также отношения m/e различные ионы опишут траектории разных радиусов r_1, r_2, r_3 и т. д. При постоянных U, H и e в выходную щель камеры 2 и далее на коллектор 3 попадают только ионы с определенным значением m . Попав на заземленный через резистор R коллектор, ионы отдают ему свои заряды. Ионный ток создает на резисторе R падение напряжения, которое усиливается усилителем постоянного тока 4 и передается на вторичный измерительный прибор 5.

Изменяя напряженность H магнитного поля или разность потенциалов U либо обе величины одновременно, можно направить на коллектор ионы различных масс (различных компонентов газа) и записать на диаграмме вторичного прибора кривую с пиками, соответствующими ионам определенной массы. Высота отдельных пиков, пропорциональная силе ионного тока, проходящего через резистор R , характеризует концентрацию компонентов в газовой смеси.

Радиус r траекторий ионов, движущихся в магнитном поле, определяют из условий равновесия центробежной силы F_1 и силы F_2 , действующей на заряженную частицу со стороны магнитного поля (рис. 41.2): $F_1 = mv^2/r, F_2 = Hev$, где v — скорость ионов. Силы F_1 и F_2 равны и противоположны по знаку, поэтому

$$mv^2/r = Hev \text{ или } mv = Her. \quad (41.1)$$

Из уравнения (41.1) видно, что при неизменном количестве движения mv радиус траектории постоянный, т. е. траектория является окружностью.

В масс-спектрометре ионы, приобретающие свою скорость под воздействием электрического поля с потенциалом U , имеют потенциальную энергию eU . Потенциальная энергия, полученная ионом, должна быть равна его кинетической энергии, т. е. $eU = mv^2/2$, откуда

$$v = \sqrt{2Ue/m}. \quad (41.2)$$

Подставив это выражение для v в уравнение (41.1) и решив его относительно r , получим

$$r = \frac{1}{H} \sqrt{2Um/e}. \quad (41.3)$$

Из уравнения (41.3) следует, что, изменяя напряженность магнитного поля или потенциал, можно выделить из газовой смеси лишь ионы с определенным отношением m/e , описывающие траекторию определенного радиуса.

Основными характеристиками любого масс-спектрометра являются диапазон масс и разрешающая способность. *Диапазон масс* — это интервал атомных масс (массовых чисел), в пределах которого осуществляется анализ веществ на данном масс-спектрометре. Диапазон масс зависит от пределов регулирования напряженности H магнитного поля анализатора и разности потенциалов U .

В спектральных приборах разделение линий спектра возможно лишь до известного предела. Этот предел называется *пределом разрешения*, а величина, обратная ему, — *разрешающей способностью*. Например, разрешающая способность 5000 означает, что линии масс-спектра, различающиеся на $1/5000$ массы компонента, еще могут быть разделены. Разрешающая способность обычно выражается отношением $K = M/\Delta M$, где M — максимальное массовое число компонента, регистрируемого отдельно от другого компонента, массовое число которого отличается от максимального на величину ΔM , равную единице.

Разрешающая способность масс-спектральных газоанализаторов порядка 50—100.

Обычно в масс-спектрометрах угол поворота радиуса ионов 60° ; это упрощает изготовление электромагнита. Радиус траектории в этих масс-спектрометрах $r = \frac{1}{H} \sqrt{Um/e}$.

§ 41.2. ВРЕМЯПРОЛЕТНЫЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТР

Этот масс-спектрометр основан на принципе разделения ионов по времени их пролета в пространстве, свободном от электрических и магнитных полей. Ионы направляются на собирающий коллектор фокусирующей и ускоряющей системами. Каждому массовому числу (для однократно заряженных ионов) соответствует определенная скорость и ионы с разным отношением массы к заряду достигают собирающего коллектора через разные промежутки времени.

Время пролета определенного пространства определяют из следующих соображений. Скорость ионов

$$v = l_0/\tau, \quad (41.4)$$

где l_0 — длина пути от источника ионов до собирающего коллектора; τ — время пролета ионов.

Из уравнений (41.2) и (41.4)

$$\tau = l_0 \sqrt{\frac{1}{2U} \frac{m}{e}}$$

На рис. 41.3 приведена принципиальная схема масс-спектрометра с разделением ионов по времени пролета, который предназначен для промышленного анализа сложных газовых смесей. Масс-спектрометр состоит из четырех основных частей: источника ионов, камеры дрейфа, приемника ионов и вспомогательного оборудования. Анализируемая газовая смесь подается в источник 4 ионов с коллектором 1, где ионизируется потоком электронов, вылетающих из раскаленного катода 2. В результате образуется «облако» А ионов различных масс.

Ионизация создается напряжением $U_{и}$, действие которого может проявиться при наличии импульса напряжения U_0 длительностью около 1 мкс, подаваемого на сетку 3. Для запирающего электронного потока при отсутствии импульсов на сетку подается запирающее напряжение U_c . После ионизации на сетку 5, регулируемую поток ионов, подается импульс отрицательного напряжения U_v длительностью 1,5 мкс, заставляющий ионы перейти в ускоряющее пространство Б. Под действием ускоряющего напряжения U_y ионы приобретают дополнительную энергию и вылетают в камеру дрейфа 6, в которой распределяются по скорости (времени) пролета, зависящей от массы. В результате ионы различной массы достигают приемника 7 ионов в различные моменты времени.

Приемник ионов состоит из коллектора 8 ионов и системы сеток а, б, в, г. Сетка а защищает пространство дрейфа от влияния электрических полей со стороны приемника. На сетку б подается импульс напряжения $U_{вен}$. Этот импульс обеспечивает кратковременный вентильный эффект, без которого ионы заданной массы не могут преодолеть тормозящего поля, образующегося между сетками б и в под действием положительного задерживающего

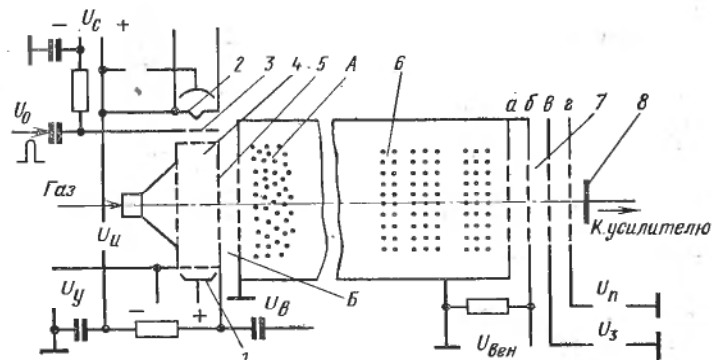


Рис. 41.3. Принципиальная схема масс-спектрометра с разделением ионов по времени пролета

потенциала U_3 на сетке $в$. Сетка $г$ задерживает вторичные электроны, для чего на нее подается подавляющее напряжение $U_п$.

Изменение момента времени подачи вентильного импульса на сетку $б$ позволяет пропустить на коллектор $д$ ионы различной массы и измерить силу ионного тока, являющуюся мерой концентрации. Время пролета ионов в камере дрейфа 5 равно периоду между выталкивающим импульсом в источнике ионов и вентильным импульсом в приемнике.

Масс-спектрометры с разделением по времени пролета ионов проще по устройству, чем масс-спектрометры с однородным магнитным полем, поэтому пригодны для анализа переменных по времени концентраций, что особенно важно при непрерывном химическом анализе.

Разрешающая способность времяпролетного масс-спектрометра $M/\Delta M = \tau/2\Delta\tau$, где $\Delta\tau$ — длительность регистрируемого импульса ионного тока. Уменьшение $\Delta\tau$ позволяет увеличить разрешающую способность масс-спектрометра.

Глава 42

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

§ 42.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

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

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

Схема хроматографического анализа двухкомпонентной смеси (рис. 42.1) иллюстрирует принцип действия и взаимосвязь основных устройств хроматографа. Доза исследуемой смеси $A + B$ строго определенного объема вводится дозатором I в поток под-

вижной фазы *C* и попадает в хроматографическую колонку 2 (рис. 42.1, I). В колонке вследствие взаимодействия с неподвижной фазой *D* компоненты смеси *A* и *B* замедляют движение и приобретают разные скорости. Различие скоростей движения компонентов в колонке приводит к образованию зон бинарных смесей (компонент + подвижная фаза), разделенных зоной чистой подвижной фазы (рис. 42.1, II).

При дальнейшем перемещении компонентов по колонке зона чистой подвижной фазы между ними увеличивается до тех пор, пока компоненты не выйдут с потоком подвижной фазы из колонки (рис. 42, 1, III, IV). После выхода из колонки компоненты в установленной последовательности поступают в детектор 3 — устройство, преобразующее изменение состава подвижной фазы в выходной электрический сигнал. Этот сигнал регистрируется вторичным прибором 4 в виде графика, называемого хроматограммой.

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

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

Разновидностями адсорбционной хроматографии, применяемой в газовых, и жидкостных хроматографах, являются, соответственно, *газо-адсорбционный* и *жидкостно-адсорбционный* ме-

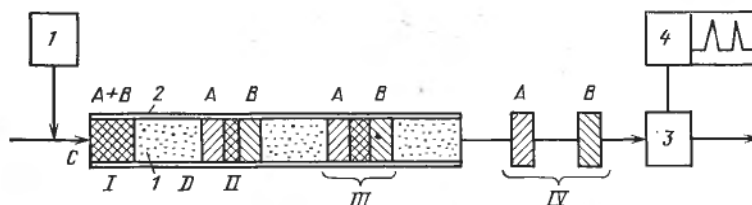


Рис. 42.1. Схема хроматографического анализа

тоды. В обоих случаях неподвижная фаза представляет собой твердое порошкообразное вещество.

В распределительной хроматографии разделение веществ происходит за счет распределения разделяемых веществ между пленкой жидкой неподвижной фазы и подвижной фазой, причем разделение смеси на компоненты обусловлено различием скоростей растворения компонентов в жидкой неподвижной фазе. В газовых хроматографах применяют два варианта распределительной хроматографии: *газо-жидкостный* и *капиллярный*. В первом случае жидкая неподвижная фаза нанесена в виде пленки на поверхность порошкообразного твердого носителя, который помещают в хроматографические колонки, называемые насадочными, во втором — жидкая фаза нанесена на внутреннюю поверхность капилляра, называемого капиллярной хроматографической колонкой. В жидкостных хроматографах метод распределительной хроматографии называется жидко-жидкостным методом. По технике исполнения метод аналогичен газо-жидкостному.

В соответствии с теорией Ленгмюра количество a вещества, поглощаемого единицей массы адсорбента в равновесном состоянии:

$$a = mbC/(1 + bC), \quad (42.1)$$

где m и b — постоянные, зависящие от свойств адсорбента и адсорбируемого вещества (сорбата); C — концентрация раствора.

Если $C \ll 1$, то $a = mbC$ (уравнение прямой, выходящей из начала координат). Этот случай соответствует уравнению Генри: $a = \Gamma C$, где Γ — коэффициент Генри. Если $C \gg 1$, то $a = mbC/bC$ — уравнение прямой, параллельной оси абсцисс.

При адсорбции смеси из n компонентов уравнение (42.1) для i -го компонента имеет вид

$$a_i = mb_i C_i / \left(1 + \sum_{i=1}^{i=n} b_i C_i \right). \quad (42.2)$$

Графическая зависимость $a = f(C)$ при постоянной температуре, называемая изотермой адсорбции, является основной характеристикой адсорбционной способности сорбента. Зависимость количества адсорбированного вещества от температуры при постоянном давлении выражается уравнением изобары адсорбции

$$a = k \exp(Q/RT) / \sqrt{T},$$

где k — константа; Q — теплота адсорбции; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Фазовое равновесие между раствором газа в жидкости и газовой смесью над жидкостью в процессе адсорбции газа при температуре ниже критической система жидкость — насыщенный пар характеризуется законом Рауля:

$$p_{\text{г}} = p_{\text{н}} C_{\text{м}},$$

где $p_{\text{п}}$ — парциальное давление компонента в парах над жидкостью; $p_{\text{н}}$ — давление насыщенного пара чистого компонента при данной температуре; $C_{\text{м}}$ — мольная доля данного компонента в растворе.

На процесс хроматографического разделения существенно влияют диффузионные процессы, протекающие одновременно с движением компонента по колонке. Диффузия в значительной мере определяет характер распределения массы компонента в потоке подвижной фазы. Если принять, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации, то можно определить распределение концентраций компонента вдоль колонки в любой момент времени на основе второго закона Фика:

$$\partial C / \partial \tau = D \partial^2 C / \partial x^2,$$

где τ — время; x — продольная координата; D — коэффициент диффузии; C — концентрация компонента.

Решение этого уравнения при условии, что начальный объем компонента в смеси достаточно мал, приводит к уравнению кривой Гаусса:

$$C = C_{\text{max}} \exp(-x^2/4D\tau_0),$$

где $C_{\text{max}} = q/V \sqrt{\pi D \tau_0}$ — максимальная концентрация компонента в потоке подвижной фазы (q — масса компонента); τ_0 — время пребывания компонента в хроматографической колонке; C — концентрация компонента в потоке подвижной фазы на расстоянии x от координаты, соответствующей C_{max} .

В реальных процессах хроматографического разделения при линейной изотерме сорбции и незначительном объеме исследуемой смеси распределение концентраций компонентов в потоке подвижной фазы также близко к распределению по кривой Гаусса.

На рис. 42.2 приведен график хроматографического пика на выходе из колонки в процессе вымывания (элюирования) компонента.

В хроматографе хроматографический пик преобразуется детектором в электрический сигнал и регистрируется на диаграммной ленте вторичного самопишущего прибора (см. рис. 42.1). Если детектор и регистрирующий прибор не искажают форму хроматографического пика, то зарегистрированный на диаграммной ленте график отличается от изображенного на рис. 42.2 лишь единицами измерения и масштабом.

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

$$s \approx h\mu, \quad (42.3)$$

где μ — ширина пика при $h/2$ (рис. 42.3).

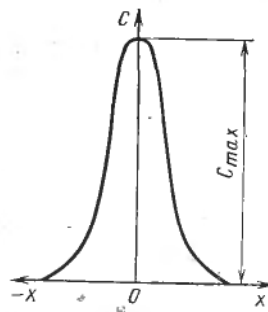


Рис. 42.2. График изменения концентрации анализируемого компонента в подвижной фазе на выходе из колонки

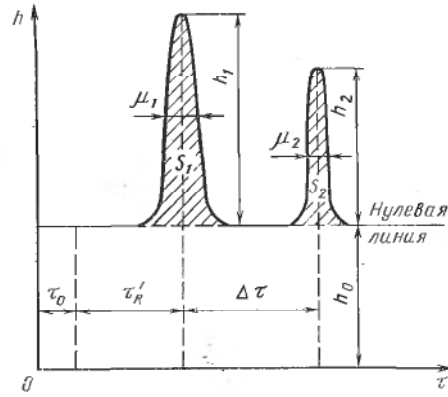


Рис. 42.3. Хроматограмма двухкомпонентной смеси

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

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

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

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

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

где Δ — уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала хроматографа (нулевой сигнал — сигнал хроматографа при отсутствии в подвижной фазе анализируемых компонентов); $h_{\text{п}}$ — амплитуда максимума хроматографического пика, приведенная к шкале, на которой измерена величина Δ .

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

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

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

где V_0 — объем пустот в колонке (в хроматографе V_0 складывается из свободных объемов всех устройств, через которые проходит анализируемая смесь); Q — объемный расход подвижной фазы.

Совокупность хроматографических пиков, зарегистрированных на диаграммной ленте в процессе разделения дозы исследуемой смеси, образует хроматограмму (см. рис. 42.3); нулевая линия соответствует нулевому сигналу хроматографа, зарегистрированному на хроматограмме.

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

Вид хроматограммы зависит от характера связи выходного сигнала детектора с составом подвижной фазы. Детекторы по этому признаку подразделяются на два типа — *дифференциальные* и *интегральные*. Выходной сигнал дифференциального детектора пропорционален концентрации или массовой скорости компонента; поэтому хроматограмма, полученная при помощи дифференциального детектора, подобна графику изменения состава подвижной фазы в детекторе (см. рис. 42.3).

На рис. 42.4 дана хроматограмма, полученная с помощью интегрального детектора. Выходной сигнал интегрального детектора пропорционален массе компонента, прошедшего через детектор. Так, высота h ступени хроматограммы пропорциональна массе компонента, прошедшего через детектор в интервал времени $\tau_2 - \tau_1$.

Несмотря на очевидные преимущества интегральных детекторов в части обработки хроматограмм, они не нашли широкого применения, и в современных хроматографах их практически не используют. Причинами этого является малая чувствительность, недостаточная универсальность, большая инерционность, невозможность определения времени удерживания и, следовательно, невозможность использования хроматографа для качественного анализа. Хроматограмма на рис. 42.3 типична для современных хроматографов, но в большинстве практических случаев значительно сложнее.

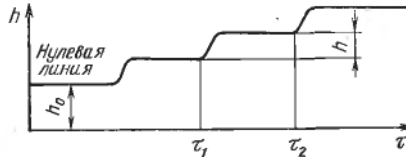


Рис. 42.4. Интегральная хроматограмма

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

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

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

Замечательной особенностью хроматографического метода является возможность разделения веществ с одинаковыми температурами кипения, что недостижимо, например, методом дистилляции. Высокоэффективная жидкостная хроматография при анализе многих веществ, особенно малолетучих и нетермостабильных, конкурирует с газовой хроматографией в отношении эффективности разделения, а также скорости и удобства проведения анализов. Жидкостные хроматографы позволяют проанализировать многочисленные смеси, анализ которых невозможен газовыми хромато-

графами. Это в первую очередь относится к биологическим и физиологическим объектам, разрушающимся при высокой температуре, необходимой для их анализа газовым хроматографом, а в жидкостном хроматографе, работающем при низкой температуре хроматографической колонки, разделение таких веществ происходит без их разрушения.

Жидкостные хроматографы применяют в медицине, а также для качественного и количественного анализа: нуклеиновых кислот, наркотических и лекарственных препаратов, пестицидов и гербицидов, полимеров, аминокислот, жиров, углеводов, поверхностно-активных веществ, антиоксидантов.

Жидкостные хроматографы уступают газовым в отношении чувствительности детекторов, но обладают более эффективными и разнообразными методами разделения смесей.

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

§ 42.2. ГАЗОВЫЙ ХРОМАТОГРАФ И ЕГО ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

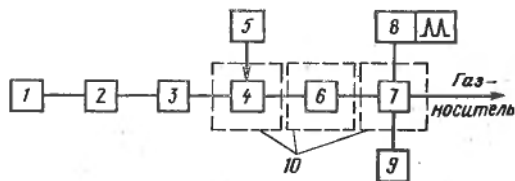
В состав хроматографа (рис. 42.5) наряду с основными элементами (хроматографическая колонка, детектор) входит ряд вспомогательных устройств, обеспечивающих требуемые условия работы (ввод анализируемой смеси в хроматограф, измерение и обработку выходного сигнала хроматографа и др.).

Подвижная фаза (газ-носитель) подается в колонку, как правило, из баллона со сжатым газом. Обычно в качестве газа-носителя используют гелий, азот, реже — водород. Газ-носитель должен удовлетворять следующим требованиям: быть инертным по отношению к анализируемым веществам, неподвижной фазе и конструктивным материалам, с которыми он контактирует; содержать минимальное количество примесей; не ухудшать условия работы детектора.

В большинстве случаев от расхода газа-носителя зависит чувствительность детектора, т. е. изменение расхода газа-носителя вызывает изменение высоты и площади пика. В связи с этим в хроматографах применяют регулятор расхода, представляющий собой сочетание стабилизатора расхода и измерителя расхода

Рис. 42.5. Схема газового хроматографа:

1 — баллон с газом-носителем; 2 — регулятор расхода газа-носителя; 3 — измеритель расхода газа-носителя; 4 — испаритель; 5 — дозатор; 6 — хроматографическая колонка; 7 — детектор; 8 — регистрирующий измерительный прибор; 9 — интегратор; 10 — термостаты



газа-носителя. Расход газа-носителя составляет в хроматографах, как правило, 15—200 мл/мин.

Доза исследуемого вещества вводится дозатором в хроматограф быстро в виде «пробки». Газы обычно вводятся герметичными газовыми шприцами или кранами-дозаторами. Объемы газовой дозы при практическом анализе составляют от 0,1 до 10 мл. Жидкости вводят микрошприцами. В хроматографическом анализе объемы доз жидкости обычно от 0,5 до 10 мкл. Краны-дозаторы и шприцы — наиболее распространенные типы дозаторов, используемых в хроматографах.

Стандартная методика ввода газообразных и жидких смесей в хроматограф состоит в прокалывании самоуплотняющейся резиновой прокладки иглой шприца с последующим выдавливанием дозы исследуемой смеси из объема шприца в поток газа-носителя. В большей части современных конструкций хроматографов игла шприца при вводе дозы входит непосредственно в хроматографическую колонку. При этом начальная часть колонки не заполняется неподвижной фазой. Устройство, в котором герметично закреплены начальный участок колонки и самоуплотняющаяся резиновая прокладка, называют испарителем. Для установки и поддержания температуры, необходимой для испарения дозы жидкой исследуемой смеси, и нагрева до необходимой температуры начального участка колонки испаритель снабжен термостатом. Рабочие температуры испарителей в современных хроматографах достигают 500 °С и выше.

В газо-адсорбционной хроматографии в качестве неподвижной фазы используют твердые порошкообразные адсорбенты. Использование твердого адсорбента, обладающего обычно большей, чем жидкость, сорбционной емкостью, позволяет разделять низкокипящие вещества при комнатной и даже повышенной температуре. Устойчивость адсорбента к высокой температуре позволяет анализировать высококипящие соединения. Адсорбент должен обладать следующими основными свойствами: селективностью; отсутствием каталитической активности и химической инертностью к компонентам разделяемой смеси; механической прочностью; линейностью изотермы адсорбции. В качестве адсорбентов в хроматографии в основном применяют угли, силикагели, окись алюминия, синтетические цеолиты (молекулярные сита), пористые стекла, различные соли, а также пористые полимеры. В газожидкостной хроматографии неподвижная фаза представляет собой жидкость, нанесенную тонкой пленкой на твердый носитель. Жидкая фаза обладает следующими свойствами: селективностью; химической инертностью к анализируемым веществам, твердому носителю, материалу колонки и газу-носителю; низким давлением пара при рабочих температурах; химической стабильностью в условиях применения; малой вязкостью, отсутствием примесей.

Для достижения эффективного разделения жидкая фаза должна быть идентична по химическому строению компонентам разделяе-

мой смеси, например, углеводороды лучше разделяются на жидкой фазе, которая также является углеводородом; полярные соединения — на полярной жидкой фазе; спирты — на амидах.

Жидкую фазу наносят на твердый носитель с большой, однородной и инертной поверхностью. Твердый носитель должен обладать следующими свойствами: инертностью; механической прочностью; большой поверхностью; иметь однородную форму и равномерный размер частиц.

Температура неподвижной фазы сложным образом влияет на степень разделения. Температуру неподвижной фазы подбирают экспериментально с помощью термостата колонки. Удерживаемый объем (время удерживания) уменьшается с повышением температуры, поэтому для надежного качественного анализа требуется высокая степень стабилизации температуры колонки. О характере влияния параметров опыта на удерживаемый объем V_R можно судить по уравнению

$$V_R = s_k L k e^{Q_c/RT},$$

где s_k — площадь сечения колонки; L — длина колонки; k — константа; Q_c — теплота сорбции; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Хроматографическая колонка представляет собой трубку из стекла, полимерного материала или металла, чаще всего из коррозионно-стойкой стали. Колонки бывают прямые, U-образные и спиральные. Спиральные колонки наиболее компактны, поэтому их применяют чаще, чем колонки других типов. В современных хроматографах используют насадочные колонки с внутренним диаметром 1—6 мм и длиной от нескольких десятков сантиметров до 5—6 м (средняя длина 1—2 м). Капиллярная колонка представляет собой трубку с внутренним диаметром 0,2—0,5 мм и длиной от 25 до 200 м (средняя длина 50 м). Размеры колонки существенно влияют на объем удерживания, степень разделения и эффективность колонки. С удлинением колонки повышается степень разделения, с уменьшением внутреннего диаметра повышается эффективность. Для достижения максимальной эффективности чаще используют колонки с внутренним диаметром 3 и даже 1,5 мм.

Хроматографические колонки устанавливают в специальном термостате. Термостаты колонок современных хроматографов обеспечивают возможность установки двух и более колонок длиной по 3—6 м. Диапазон рабочих температур термостата колонок может быть от -100 до $+500$ °C, точность поддержания температуры порядка $\pm 0,2$ °C.

Термостат колонок, как наиболее крупный блок хроматографа, определяет композиционные особенности хроматографа конкретного типа и его внешний вид. Этот блок является основным в хроматографах, поскольку в нем размещены хроматографические колонки, а на его плоскостях — детекторы, дозаторы и испарители, т. е. все основные элементы хроматографа.

В качестве регистрирующих приборов в хроматографах используют компенсационные самопишущие потенциометры.

Сложность и трудоемкость ручной обработки хроматограмм, низкая точность результатов расчета, особенно в случае асимметричных или плохо разделенных пиков, существенно затрудняет практическое использование хроматографов при анализе сложных многокомпонентных смесей. Это определило необходимость разработки и использования в хроматографии специальных средств вычислительной техники для автоматизации процесса обработки хроматограмм — электронных интеграторов и специальных вычислительных устройств на базе микро-ЭВМ (специализированные микро-ЭВМ). Кроме того, распространен вариант, основанный на регистрации хроматограмм в цифровой форме на перфоленте с последующей обработкой на цифровых ЭВМ.

Электронный интегратор вычисляет площадь пика как интеграл амплитуды сигнала во времени от момента начала до момента конца выходного пика. Процесс интегрирования состоит в преобразовании поступающего на вход интегратора напряжения в пропорциональную частоту импульсов и суммировании общего числа импульсов за время выхода пика. Кроме площадей пиков интеграторы регистрируют время удерживания каждого пика.

Специализированные микро-ЭВМ решают практически любые аналитические задачи, полностью автоматизируют обработку хроматограмм, включая расчет концентраций компонентов исследуемой смеси. Специализированные микро-ЭВМ, встроенные непосредственно в хроматограф, — новый тип измерительных устройств, появившихся в технике во второй половине 70-х годов в связи с открытием микропроцессоров.

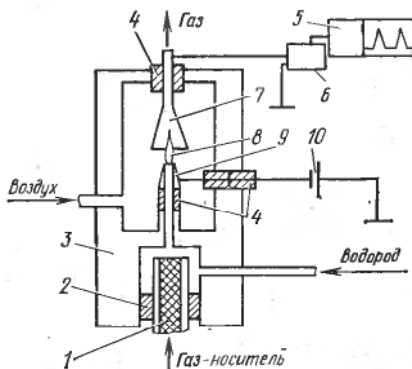
Детекторы. В настоящее время известно более пятидесяти методов детектирования в хроматографии, но лишь несколько из них широко применяют в хроматографии. Это, в первую очередь, термокондуктометрический, пламенно-ионизационный, термоионный, электронно-захватный и пламенно-фотометрический методы детектирования. Кроме указанных методов, иногда используют термохимический и кулонометрический методы детектирования.

Термокондуктометрический детектор. Принцип действия термокондуктометрических детекторов в хроматографах и газоанализаторах (см. гл. 36) аналогичный. Отличаются они лишь конструкциями. В хроматографах для уменьшения постоянной времени детектора рабочую камеру чувствительного элемента выполняют с меньшими размерами, чем камеру в газоанализаторе.

В хроматографии термокондуктометрический детектор (детектор по теплопроводности или катарометр) является одним из наиболее распространенных. Это объясняется в первую очередь его универсальностью. Термокондуктометрический детектор прост в эксплуатации, но требует термостатирования с высокой точ-

Рис. 42.6. Схема пламенно-ионизационного детектора:

1 — хроматографическая колонка; 2 — уплотнение колонки в детекторе; 3 — корпус детектора; 4 — электрические изоляторы; 5 — регистрирующий прибор; 6 — электрометрический усилитель; 7 — коллекторный электрод; 8 — водородное пламя; 9 — горелка (одновременно потенциалный электрод); 10 — источник питания детектора



ностью и защиты от попадания в рабочие камеры воздуха. Предел обнаружения (C_{\min}) хроматографов с термокондуктометрическим детектором, выраженный в единицах объемной концентрации анализируемого вещества, примерно $5 - 50 \cdot 10^{-5} \%$ по объему.

Пламенно-ионизационный детектор. Принцип действия пламенно-ионизационного детектора основан на ионизации анализируемых веществ в водородном пламени (см. § 40.2). Схема пламенно-ионизационного детектора приведена на рис. 42.6.

Ниже указаны вещества, к которым пламенно-ионизационный детектор не чувствителен или мало чувствителен: He, Ar, Kr, Ne, Xe, O₂, N₂, CS₂, COS, H₂S, SO₂, NO, N₂O, NO₂, NH₃, CO, CO₂, H₂O, SiCl₄, SiHCl₃, SiF₄.

Кроме указанных веществ пламенно-ионизационный детектор проявляет высокую чувствительность фактически ко всем соединениям. Особый интерес представляет отсутствие чувствительности к воздуху, H₂O и CS₂. Это позволяет эффективно использовать пламенно-ионизационный детектор при контроле загрязнений окружающей среды — воздуха и воды. Пламенно-ионизационный детектор надежен в эксплуатации и обладает высокой стабильностью, так как его работа незначительно зависит от изменения параметров — расхода газов, температуры, напряжения питания.

Предел обнаружения C_{\min} хроматографов с пламенно-ионизационным детектором при анализе, например пропана, выраженный в единицах массовой скорости анализируемого вещества в детекторе, составляет $\approx (1-3) \cdot 10^{-12}$ г/с или $\approx 1 \cdot 10^{-7} \%$ по объему. Таким образом, пламенно-ионизационные детекторы обладают чувствительностью, в 100—1000 раз превышающей чувствительность термокондуктометрических детекторов.

Термоионный детектор. По принципу действия термоионный детектор аналогичен пламенно-ионизационному с той лишь разницей, что в термоионном детекторе в водородное пламя дополнительно подают пары соли щелочного металла, например, CsI, CsBr и др. Присутствие паров соли в водородном пламени вызывает резкое повышение чувствительности детектора к фосфор- и азотсодержащим органическим соединениям. Разнообразные

конструкции термоионных детекторов отличаются, в основном, элементами устройств для подачи паров соли в водородное пламя.

Благодаря чрезвычайно высокой селективной (избирательной) чувствительности к фосфор- и азотсодержащим органическим соединениям термоионные детекторы широко применяют при анализе микроконцентраций, особенно в системах контроля загрязнений окружающей среды. Кроме того, селективность детектора существенно облегчает разделение компонентов, что особенно важно при анализе сложных многокомпонентных смесей.

Термоионные детекторы имеют, как правило, предельную рабочую температуру 300—350 °С. Этого вполне достаточно для решения основных аналитических задач, связанных с определением микроконцентраций фосфор- и азотсодержащих соединений, поскольку жидкие фазы для разделения этих веществ имеют предельную температуру 250—300 °С.

Предел обнаружения хроматографов с термоионными детекторами $\approx 1 \cdot 10^{-14}$ г/с при анализе фосфорсодержащих органических соединений и $\approx 1 \cdot 10^{-13}$ г/с при анализе азотсодержащих соединений.

Пламенно-фотометрический детектор. Детекторы этого типа наиболее часто используют в хроматографии для селективного анализа серосодержащих, реже фосфорсодержащих соединений. Сущность метода заключается в измерении излучения анализируемых соединений в водородном пламени. Серосодержащие органические соединения, попадая в пламя, преобразуются в результате химических реакций в радикалы SO, CS, CH и S₂. Для практических целей наиболее приемлемо излучение S₂ в диапазоне длин волн 350—460 нм. В связи с этим режимы работы и конструкции пламенно-фотометрических детекторов выбирают таким образом, чтобы создать условия для преимущественного образования в пламени частиц S₂. Для этого в зоне горения пламени создают значительный избыток водорода по сравнению со стехиометрическим соотношением. В результате температура пламени снижается, что способствует образованию S₂, и, кроме того, вследствие более интенсивной диффузии водорода по сравнению с анализируемым веществом практически весь кислород реагирует с водородом, т. е. исключается возможность окисления серы. Чувствительность и стабильность пламенно-фотометрического детектора в значительной степени зависят от режима горения пламени и, соответственно, от конструкции газовой горелки. В большинстве случаев различные типы пламенно-фотометрических детекторов отличаются именно конструкциями газовых горелок.

Газ-носитель (рис. 42.7), выходящий из колонки 1, смешивается с водородом и через сопло горелки 2 попадает в пространство, ограниченное колпаком 3. В это же пространство подается кисло-

род, смешивающийся за счет диффузии с водородом. Таким образом создаются условия для горения пламени 4. Излучение частиц S_2 , образующихся в пламени из анализируемых серосодержащих веществ, проходит через селективный светофильтр 6, пропускающий излучение с длиной волны 394 нм, и преобразуется фотумножителем 7 в электрический сигнал, который поступает в усилитель 9 и регистрируется на диаграммной ленте самопишущего потенциометра 8. Кварцевый диск 5 предохраняет светофильтр 6 от контакта с горячим газом и от загрязнения продуктами горения. Пламенно-фотометрический детектор питается от источника 10 постоянным напряжением 800—1100 В. Рабочая температура детектора, как правило, не превышает 250 °С, так как его чувствительность резко падает с повышением температуры. Отличительная особенность пламенно-фотометрического детектора — нелинейная зависимость выходного сигнала от количества вещества, поступившего в детектор. Эта зависимость выражается уравнениями:

$$h = k_h q_c^v; \quad s = k_s q_c^v,$$

где s — площадь хроматографического пика; q_c — количество серы, содержащейся в анализируемом веществе; k_h и k_s — масштабные коэффициенты; v — величина, зависящая от конструкции горелки детектора.

Предел обнаружения хроматографов с пламенно-фотометрическими детекторами (1—5) · 10⁻¹¹ г/с серы в анализируемом веществе.

Электронно-захватный детектор. Принцип действия детектора этого типа основан на использовании способности молекул некоторых веществ захватывать электроны, превращаясь при этом в отрицательные ионы. Это свойство веществ называют сродством к электрону. Электронно-захватный детектор (рис. 42.8) работает следующим образом. Радиоактивный источник β -излучения, например ⁶³Ni, испускает β -частицы, которые сталкиваются с молекулами газа-носителя (азо-

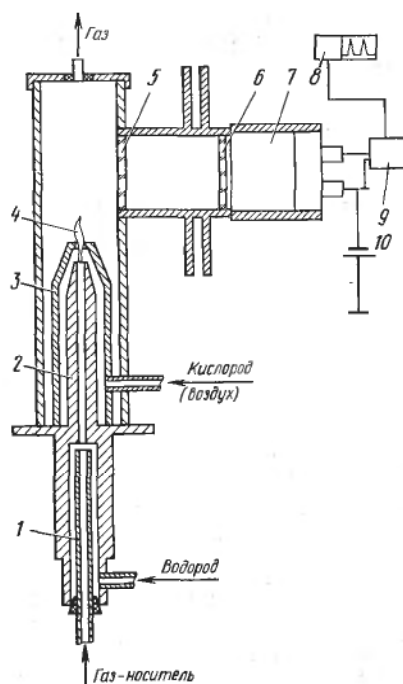
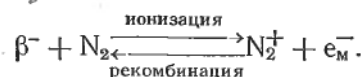


Рис. 42.7. Схема пламенно-фотометрического детектора

та), в результате чего в объеме, ограниченном стенками ионизационной камеры 5, образуются медленные электроны e_m^- и положительные ионы азота:



Стенка ионизационной камеры соединена с отрицательным полюсом источника питания 10 и является катодом, а коллекторный электрод 7 — анодом. Образовавшиеся в результате ионизации азота заряженные частицы под действием электрического поля распределяются между электродами: электроны перемещаются к коллекторному электроду, а положительные ионы — к стенке ионизационной камеры и поверхности радиоактивного источника, находящегося в электрическом контакте с ионизационной камерой. Распределение заряженных частиц между электродами приводит к образованию тока, протекающего в цепи: коллекторный электрод — электрометрический усилитель 8 «земля»; этот ток называется фоновым.

При появлении в объеме ионизационной камеры анализируемого вещества, обладающего сродством к электрону, свободные электроны захватываются молекулами анализируемого вещества, в результате чего образуются отрицательные ионы. Отрицательные ионы обладают значительно большей, чем электроны, способностью к рекомбинации с положительными ионами азота, что приводит к уменьшению числа электронов, попадающих на коллекторный электрод, и, соответственно, к уменьшению силы фонового тока. Уменьшение силы фонового тока при прохождении через детектор анализируемого вещества служит мерой количества анализируемого вещества.

Электронно-захватный детектор проявляет селективную чувствительность к галогенсодержащим органическим соединениям (хлор-, фторсодержащим и т. д.) и практически не чувствителен к углеводородам. В связи с этим детектор широко применяют в системах контроля загрязнений окружающей среды, особенно

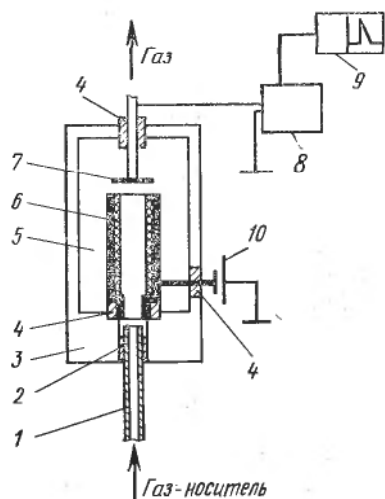


Рис. 42.8. Схема электронно-захватного детектора:

1 — хроматографическая колонка; 2 — уплотнение колонки в детекторе; 3 — корпус детектора; 4 — электрические изоляторы; 5 — ионизационная камера (потенциальный электрод); 6 — радиоактивный источник; 7 — коллекторный электрод; 8 — электрометрический усилитель; 9 — регистрирующий прибор; 10 — источник питания детектора

при анализе микропримесей вредных хлорсодержащих пестицидов, например ДДТ. Основным недостатком детектора является высокая чувствительность к кислороду, вследствие чего для его нормальной работы необходима тщательная герметизация с целью устранения возможности попадания в ионизационную камеру воздуха. Предельная рабочая температура детектора определяется допустимой температурой радиоактивного источника и при использовании ^{63}Ni составляет $350\text{ }^\circ\text{C}$. Предел обнаружения хроматографов с электронно-захватными детекторами, например, при анализе γ -гексахлорциклогексана достигает $1 \cdot 10^{-14}$ г/с.

Глава 43

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ И АВТОМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ

В связи с интенсификацией и автоматизацией процессов производства, а также с расширением и усложнением научных экспериментов существенно изменились требования к средствам измерения. Эти требования связаны с получением и использованием результатов не только отдельных измерений, а потоков измерительной информации. Например, для нормального функционирования автоматизированной системы управления крупнотоннажным агрегатом аммиака требуется информация о порядке 100 и более разнородных величинах (температуре, давлении, расходе, составе газа и жидкости, уровне сред в аппаратах и т. п.). При этом получение всего объема информации и ее обработка должны быть выполнены за ограниченное время, что делает невозможным и экономически невыгодным выполнение этих функций человеком.

Решение этой проблемы стало возможным с появлением информационно-измерительных систем (ИИС), представляющих собой совокупность функционально объединенных измерительных, вычислительных и других вспомогательных технических средств для получения измерительной информации, ее преобразования, обработки с целью представления потребителю (в том числе, ввода в АСУ) в требуемом виде.

ИИС создают на основе технических средств, которые можно разделить на две группы: средства, предназначенные для первичного преобразования измеряемых величин в сигналы информации; средства, предназначенные для обработки сигналов измерительной информации и управления процессом измерения. Первая группа технических средств очень разнообразна и специфичность этих средств определяется родом измеряемых величин. Вторая группа технических средств также достаточно разнообразна, но это разнообразие обусловлено главным образом функ-

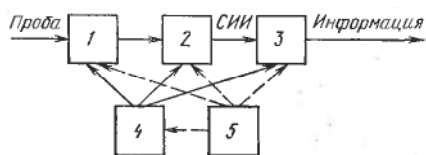


Рис. 43.1. Структурная схема измерительного процесса анализа состава газа

функциональным назначением технических средств, использование которых универсально в различных ИИС. Типичные представители технических средств второй группы — устройства отображения информации от вторичных приборов до дисплеев и цифropечатающих устройств, различные вычислительные устройства (микропроцессоры, мини-ЭВМ и т. п.).

Совокупность функционально объединенных технических средств, имеющих метрологические характеристики и предназначенных для построения информационно-измерительных систем, называют агрегатными средствами измерения (АСИ).

Рассмотрим основные операции измерительного процесса на примере анализа состава газа (рис. 43.1). Операцией 1 этого процесса является подготовка пробы газа на входе в первичный преобразователь. Параметры пробы: давление, температура, скорость движения, состав, направление движения. Операция 2 — первичное преобразование состава газа или свойства, связанного с составом, в сигнал измерительной информации (СИИ). Для выполнения этой операции служат различные датчики газоанализаторов.

Операция 3 заключается в обработке СИИ и представлении информации. В простейшем случае это — показание и регистрация, а при использовании ЭВМ — обработка СИИ согласно алгоритмам, выдача информации в требуемом виде (цифropечатать, дисплей и т. п.).

Операция 4 — обеспечение точности и надежности — заключается в стабилизации параметров пробы (температуры, скорости потока, давления) и параметров схемы первичного преобразователя (напряжения, силы тока питания и др.), а также в учете неинформативных факторов, корректировке систематических составляющих погрешности, контроле и проверке исправности системы.

Операция 5 необходима для логически-временного управления перечисленными операциями. В простейших случаях для этой цели используют командно-временные устройства, а в современных системах, отличающихся высокой степенью автоматизации, применяют ЭВМ.

В качестве примера рассмотрим схему системы измерения концентрации водорода в циркуляционном газе на входе в колонну синтеза аммиака (рис. 43.2). В этой системе операцию 1 подготовки пробы выполняют вентили *B1*, *B2* и регулятор давления *РД*. Операция 2 преобразования состава (содержание водорода) в сигнал измерительной информации выполняется чувствительным элементом *ЧЭ* термокондуктометрического датчика.

Операция 3 обработки сигнала и представления информации заключается в показаниях и записи сигнала измерительной информации на вторичном приборе ВП.

Операция 4 — обеспечение точности и надежности — включает: а) стабилизацию расхода газа ротаметром *P* и дросселем *Д*; б) термостабилизацию газа и чувствительных элементов нагревателем *H*, датчиком температуры *T* и регулятором *РТ*; в) периодическую подачу поверочных газовых смесей (*ПГС*) и регулировку начала и диапазона шкалы; г) стабилизацию электрических параметров стабилизатором силы тока *СТ*; д) периодический визуальный контроль расхода газа ротаметром *P* и контроль электрического питания *ЧЭ* схемой сигнализации *СС* и лампой *Л*; е) периодическую проверку исправности.

Операцию 5 — управление перечисленными операциями в данной системе — выполняет оператор, обслуживающий систему. Он выполняет действия по пп. в и д операции 4 через определенные промежутки времени, называемые периодом обслуживания. В этот период вследствие изменения условий эксплуатации (температуры и барометрического давления), а также характеристик первичного преобразователя изменяются систематические составляющие погрешности, что приводит к увеличению погрешности системы и необходимости ее подстройки.

Система, структурная схема которой рассмотрена на данном примере, предназначена для измерения одного компонента газовой смеси (концентрации водорода в одной технологической точке, в одном диапазоне концентрации водорода 50—80 % по объему).

На рис. 43.3 приведена структурная схема системы определения концентрации водорода в четырех точках технологического процесса получения аммиака (на рис. 43.3 П — переключатель газа; ДТ — датчик термокондуктометрический; остальные обозначения — см. текст к рис. 43.2): в конвертированном газе на выходе трубчатой печи (точка A_1), в конвертированном газе на выходе из конвертора метана (точка A_2), в газе на выходе

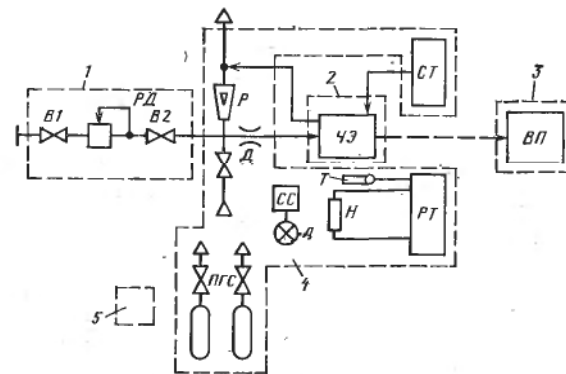


Рис. 43.2. Структурная схема автоматизированной системы измерения концентрации водорода

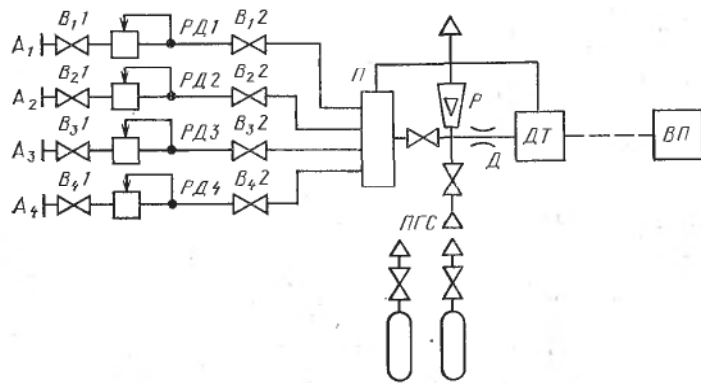


Рис. 43.3. Структурная схема многоточечной автоматизированной системы

реактора метанирования (точка A_3) и циркуляционном газе на входе аммиака (точка A_4).

В указанных точках требуется измерение концентрации водорода в диапазоне от 50 до 80 % по объему. Этой системой можно лишь поочередно измерять концентрации водорода в каждой точке. Часто в одной и той же точке контроля газовой смеси необходимо измерять содержание не только водорода, но и окиси и двуокиси углерода. Для измерения концентраций этих веществ параллельно с газоанализатором на водород можно устанавливать газоанализаторы на метан, окись углерода и двуокись углерода с соответствующими диапазонами измерения. Газоанализаторы дополняют устройствами выполнения операций для каждого компонента. В этом случае можно говорить об автоматизации контроля состава газа на базе ряда одноточечных однокомпонентных однодиапазонных систем. Если же часть устройств, выполняющих операции измерительного процесса, являются общими для всех компонентов, например, устройство отображения информации в виде многоточечного прибора или устройство формирования параметров пробы, то такую систему следует рассматривать как одноточечную многокомпонентную (в нашем случае четырехкомпонентную) и однодиапазонную по каждому компоненту.

На рис. 43.4 приведена структурная схема такой системы (на схеме $ГОА$ — газоанализатор оптико-акустический; $РАД$ — регулятор абсолютного давления; остальные обозначения — см. текст к рис. 43.2 и 43.3). По числу контролируемых точек, числу анализируемых компонентов и диапазонов их измерения возможна классификация структур систем с использованием формулы вида

$nA \sum_{i=1}^m l_i K_i$, где n — число точек контроля A ; K_i — число компонентов; l_i — число диапазонов измерения i -го компонента; m — число компонентов. Тогда структуры систем, приведенных на рис. 43.2—

43.4, можно отразить символами: $1A1K_1$ — одноточечная однокомпонентная однодиапазонная; $4A1K_1$ — четырехточечная однокомпонентная однодиапазонная и $1A(1K_1 + 1K_2 + 1K_3 + 1K_4)$ — одноточечная четырехкомпонентная однодиапазонная по каждому компоненту. Из формул структур легко получить информацию о следующих параметрах систем: числе входных измеряемых величин, как $m \times n$; числе выходов, как $n \sum_{i=1}^m l_i$, и, следовательно, о числе измерительных каналов.

Промышленные системы автоматического контроля веществ в зависимости от назначения информации можно разделить на следующие виды: для управления нормальным режимом технологического процесса; для контроля санитарного, пожаро- и взрывобезопасного состояния воздуха производственных помещений; для контроля исправности технологического оборудования; для контроля организованных сбросов производства с целью охраны окружающей среды.

Целесообразность разделения систем на указанные виды становится очевидной при рассмотрении требований, которым должна соответствовать система каждого вида.

Системы, информацию от которых используют для управления технологическим режимом, предназначены для поддержания режима в условиях, близких к оптимальным. Следовательно, погрешность измерения системами этого вида связана с потерями, вызванными отклонением режима процесса от оптимального. Особенность метрологии этих систем состоит в том, что погрешность измерения должна быть наименьшей при значениях изме-

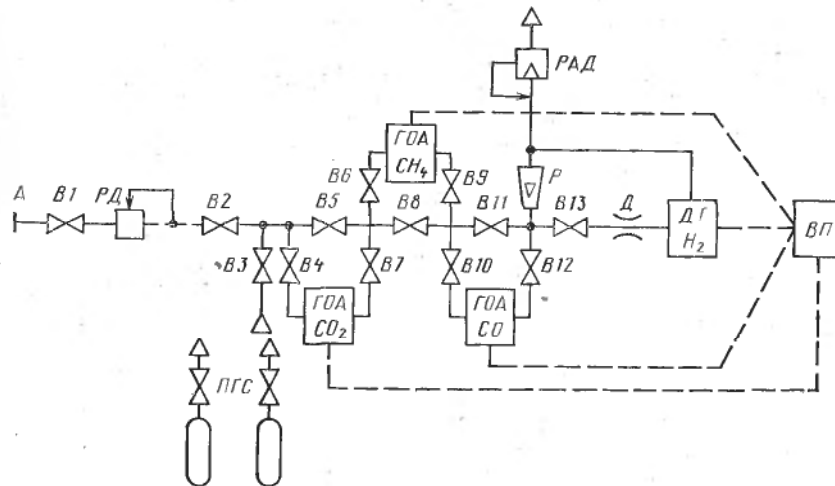


Рис. 43.4. Структурная схема одноточечной многокомпонентной автоматизированной системы

ряемого параметра, близких к оптимальным по условиям технологического процесса. Повышение точности измерений связано, как правило, с дополнительными затратами.

Системы для контроля санитарного, пожаро- и взрывобезопасного состояния воздуха производственных помещений сигнализируют о достижении содержания измеряемых компонентов в воздухе установленной предельно-допустимой концентраций токсичных веществ и определенного уровня концентраций от нижнего предела взрываемости (% НПВ). Главной задачей при создании систем этого вида является обеспечение заданной вероятности обнаружения опасного состояния при ограниченных затратах на систему. С точки зрения метрологии, задача состоит в обеспечении сигнализации заданного уровня концентраций анализируемых компонентов в установленном пределе допускаемой погрешности. При этом большое значение имеют динамические характеристики системы.

Системы автоматического контроля состава веществ используют для контроля исправности технологического оборудования в случаях, когда другие виды измерений (давлений, температур, расходов и т. п.) непригодны. Например, в производстве аммиака необходим контроль герметичности теплообменника (аммиачного испарителя), в котором по трубам проходит циркуляционный газ, содержащий водород, метан, азот и аммиак под давлением 32—35 МПа, а в межтрубном пространстве испаряется жидкий аммиак при низком давлении. При эксплуатации возможно нарушение герметичности трубок; тогда в аммиак попадает циркуляционный газ, т. е. в газообразном аммиаке на выходе из испарителя появляются компоненты циркуляционного газа, из которых наиболее опасен, при дальнейшем использовании этого аммиака, водород.

В то же время в жидком аммиаке, поступающем в испаритель, содержатся растворенные в нем компоненты циркуляционного газа, так как для этой цели используют часть получаемого аммиака. В связи с этим для оценки исправности испарителя целесообразно измерять разность содержаний водорода на входе и выходе газообразного аммиака.

Основной характеристикой системы является заданная разность содержаний водорода при ограниченной вероятности ложных срабатываний. Метрологически задача сводится к обеспечению заданной погрешности измерения разности содержания водорода.

Системы контроля организованных сбросов производства, в частности газообразных сбросов, предназначены для получения информации о концентрации и количестве вредных веществ, сбрасываемых в атмосферу. Главная задача при создании таких систем состоит в обеспечении требуемой точности измерения концентраций и количества вредных веществ во всем диапазоне измерения.

Создание системы любого вида связано с определением и обеспечением значений основных технико-экономических характеристик, удовлетворяющих требованиям конкретных условий применения системы. Основными технико-экономическими характеристиками являются: точность, надежность и затраты на реализацию системы.

Варьирование характеристик возможно двумя путями: технологическим и структурным. Технологический путь связан с поиском и применением новых методов, материалов, выбором элементной базы приборов, тщательной разработкой технологии и конструкции и т. п. Структурный путь связан с использованием методов и технических приемов достижения требуемых характеристик за счет изменения числа структурных звеньев и применения новых звеньев в системе. Этот путь является основным, используемым при создании систем.

По воздействию на характеристики системы эти технические приемы можно условно рассматривать как воздействующие на точность измерения, надежность системы и затраты.

К некоторым основным приемам, воздействующим на точность измерения, относятся: контроль и коррекция систематической составляющей погрешности по поверочным газовым смесям (коррекция начала измерения и диапазона); математическая обработка результатов измерения, в частности, для уменьшения случайной составляющей погрешности; учет и коррекция неинформативных параметров; изменение диапазона измерения в зависимости от значения измеряемой величины (сужение диапазона измерения при равенстве приведенных погрешностей).

Техническим приемом, позволяющим повысить надежность систем, является резервирование оборудования.

На рис. 43.5 приведена часть структурной схемы системы автоматического газового анализа для производства аммиака. Система состоит из следующих подсистем: одноточечных однокомпонентных однодиапазонных (9 шт.); двухточечных однокомпонентных однодиапазонных (3 шт.); трехточечной однокомпонентной однодиапазонной (1 шт.); четырехточечной однокомпонентной однодиапазонной (1 шт.).

Структуру системы САГА-1360 можно записать формулой $9(1A1K_1) + 3(2A1K_1) + 3A1K_1 + 4A1K_1$. По числу выходных сигналов САГА эквивалентна 22 одноточечным однокомпонентным однодиапазонным системам. Система создана с учетом запаса: быстрого действия на число точек контроля, анализируемых одним и тем же первичным преобразователем, что позволило создать запас по затратам; затрат на надежность резервированием первичных преобразователей состава в сигнал с автоматическим вводом резерва; быстрого действия на автоматическую коррекцию составляющей погрешности. Благодаря этому удалось в 1,4 раза уменьшить число первичных преобразователей состава в сигнал (датчиков газоанализаторов) по сравнению с эквивалентным числом

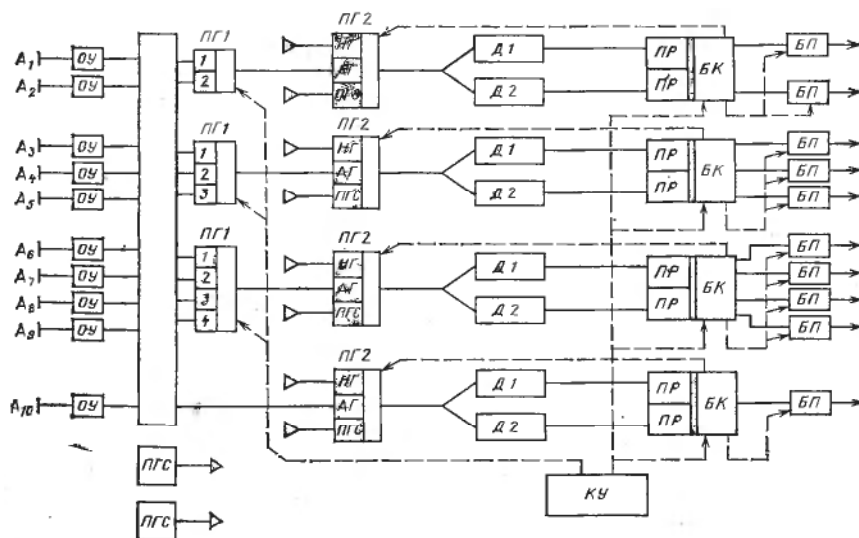


Рис. 43.5. Структурная схема автоматической системы САГА

резервированных одноточечных однокомпонентных однодиапазонных систем. Существенно повышена точность измерения, так как для первичных преобразователей состава газа в сигнал характерны относительно большие прогрессирующие систематические составляющие погрешности.

Система САГА-1360 (рис. 43.5) работает следующим образом. Отборными устройствами ОУ и устройствами подготовки пробы формируются параметры проб, соответствующие их значениям для ввода в первичные преобразователи Д1 и Д2, один из которых (Д1) является основным, а другой (Д2) — резервным. Работой системы управляет электронное командное устройство КУ, формирующее два вида командных сигналов. Сигналы одного вида представляют собой последовательность из 16 коротких импульсов регулируемой длительности от 2 до 10 с, а сигналы другого вида являются последовательностью регулируемого числа длинных импульсов (максимальное их число 16) длительностью в 16 раз больше по сравнению с первыми (32—160 с). Длительными импульсами (12 импульсов) отключаются пробы газа от соответствующих точек контроля с помощью переключателей ПГ1 на вход анализируемого газа (АГ) переключателей ПГ2; последние в зависимости от режима работы системы подключают на входы первичных преобразователей либо анализируемый газ, либо поверочные газовые смеси (ПГС). Каждая подсистема может находиться в одном из двух режимов работы: в режиме измерения или режиме проверки. Переход подсистемы из режима измерения в режим проверки происходит в следующих случаях; а) через

определенные интервалы времени (число циклов), но не более 6 ч; б) при резервировании параллельным включением первичных преобразователей в случае, когда разность преобразованных значений сигналов от *Д1* и *Д2* превысит некоторую установленную величину, например, удвоенную случайную составляющую погрешности.

В режиме проверки происходит подача в подключенные первичные преобразователи либо нуль-газа (*НГ*), либо поверочной газовой смеси (*ПГС*). По 13-му короткому импульсу производится автоматическая коррекция преобразователем *ПР* в ток силой 0—5 мА сигнала от *Д1*. Для коррекции сигнала от *Д2* используется 14-й короткий импульс. По 15-му и 16-му коротким импульсам происходит сравнение скорректированных сигналов от *Д1* и *Д2* с уставкой, соответствующей содержанию анализируемого компонента в *ПГС*. Если разность между уставкой и скорректированным значением сигнала от соответствующего первичного преобразователя (*Д1* или *Д2*) превысит заранее установленное допустимое значение, то сработает пороговое устройство и появится сигнал об отказе этого первичного преобразователя; при параллельной работе преобразователей произойдет переключение на исправный.

Если в результате проверки и корректировки первичные преобразователи окажутся исправными, то со следующего длинного импульса подсистема перейдет в режим измерения. В этом режиме при параллельно включенных и исправных первичных преобразователях в конце каждого длинного импульса, подаваемого для установления показания по 16-му короткому импульсу, происходит сравнение их сигналов на анализируемом газе. Если разность сигналов меньше допустимой, то преобразованный сигнал от *Д1* переписывается в сигнал, соответствующий данной точке блока контроля *БК* (блок памяти *БП* срабатывает при совпадении последующего длинного и первого короткого импульсов).

В режиме проверки, а также при одновременном отказе обоих первичных преобразователей переписи сигналов в блоки *БП* не происходит, что предотвращает прохождение на выход системы ложной информации. Благодаря наличию памяти на выходе системы имеются непрерывные унифицированные токовые сигналы (0—5 мА), используемые для представления информации в виде показаний и регистрации на вторичных приборах, а также для ввода в ЭВМ. При этом не требуется временного согласования работы вторичных приборов, ЭВМ и системы.

Раздел восьмой

ВЛАГОМЕРЫ ДЛЯ ГАЗОВ И СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ

Влажность газа необходимо измерять при кондиционировании воздуха, в сушильных установках, газосборниках и во многих других случаях. Часто нужно поддерживать определенную влажность при некоторых химических реакциях, контролировать и регулировать влагосодержание чистых газов (азота, водорода, кислорода, метана и др.), контролировать степень осушки воздуха и различных газов.

Влага — один из обязательных компонентов твердых неметаллических материалов. Влажность часто служит показателем качества материалов, характеризует их чистоту, теплофизические свойства, влияет на технологические свойства материала. В процессах сушки и грануляции минеральных удобрений, продуктов анилино-красочной промышленности важное место занимает автоматический контроль и регулирование влажности сыпучих материалов.

Содержание влаги в любом теле характеризуется его абсолютной или относительной влажностью; единицей измерения абсолютной влажности является кг/м^3 .

Для количественной характеристики содержания влаги в материале применяют две величины — влагосодержание U и влажность W :

$$U = \frac{M}{M_0} \text{ или } U = \frac{M_1 - M_0}{M_0} 100\%,$$

где M — масса влаги; M_0 — масса абсолютного сухого материала; M_1 — масса влажного материала.

Для перехода от влагосодержания к влажности и наоборот используют соотношения:

$$U = W/(1 - W) \text{ и } W = U/(1 + U).$$

Обычно в производственной практике используют влажность W .

Глава 44

МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ (ГИГРОМЕТРЫ) ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ ГАЗОВ

К методам измерения влажности газов относятся следующие методы.

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

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

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

сорбционно-электролитический — о влажности судят по изменению электрической проводимости пленки с нанесенным на нее поглотителем влаги (сорбентом); в качестве сорбента чаще всего используют хлористый литий или фтористый барий со смесью поваренной и сегнетовой солей;

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

пьезосорбционный метод — используют зависимость собственной частоты колебаний кварцевого резонатора от массы вещества, нанесенного на поверхность кварцевой пластины;

сорбционно-деформационный метод — используют зависимость размеров некоторых влагосорбирующих материалов от влажности окружающей среды; в качестве чувствительных элементов в этих приборах применяют капроновую нить, различные пленки;

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

сорбционно-термический метод — основан на измерении количества теплоты, выделяющейся при сорбции влаги гигроскопическим материалом;

последние три разновидности сорбционного метода используют преимущественно в лабораторной практике.

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

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

Электрохимический метод (метод К. Фишера) основан на измерении электрического потенциала, возникающего в растворе (раствор Фишера) подвергнутого возгонке металлического йода, безводного пиридина и сухого сернистого ангидрида в метаноле при попадании в него воды: $J_2 + SO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2J^- + SO_4^{2-} + 4H^+$.

Метод теплопроводности основан на различии теплопроводности сухого и влажного газа.

Ниже рассмотрены первые три из указанных методов, как наиболее распространенные.

§ 44.1. ПСИХРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

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

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

$$\varphi = [p_v - A(t_c - t_v)]/p_c,$$

где p_v — давление насыщенных паров испытуемой среды при температуре t_v влажного термометра; p_c — давление насыщенных паров испытуемой среды при температуре t_c сухого термометра; A — психрометрический коэффициент, зависящий от конструкции психрометра, скорости обдувания влажного термометра газом и давления газа.

Коэффициент A определяют по психрометрическим таблицам, составленным для психрометров определенных конструкций. Наибольшее влияние на величину A оказывает скорость обдувания влажного термометра. С возрастанием скорости потока газа A быстро уменьшается и при скорости больше 2,5—3 м/с практи-

чески состоит постоянным. В промышленных психрометрах предусматривают устройства, обеспечивающие постоянную скорость газового потока не менее 3—4 м/с. В электрических психрометрах применяют термометры термоэлектрические, полупроводниковые, металлические термометры сопротивления.

Термоэлектрические датчики изготавливают в виде термобатарей, разделенных на две группы, одна из которых смачивается. ЭДС, измеряемая на выводах термобатарей, пропорциональна психрометрической разности температур.

Большой частью электрические психрометры снабжают стандартными термометрами сопротивления.

На рис. 44.1 приведена принципиальная схема электрического психрометра с термометрами сопротивления. Измерительная часть прибора состоит из двух мостов *I* и *II*. Оба моста питаются переменным током от обмотки силового трансформатора электронного усилителя и имеют два общих плеча R_1 и R_3 . Сухой термометр сопротивления $R_{ТС}$ включен в плечо моста *I*, мокрый $R_{ТМ}$ — в плечо моста *II*.

Мост *I* образован постоянными резисторами R_1 , R_2 , R_3 , $R_{ТС}$, а мост *II* — резисторами R_1 , R_3 , R_4 и $R_{ТМ}$. Разность потенциалов на вершинах *a* и *b* диагонали моста *I* пропорциональна температуре сухого термометра сопротивления, а разность потенциалов на вершинах *a* и *c* — температуре мокрого термометра сопротивления.

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

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

Преимущества психрометрического метода — достаточная точность при положительных температурах и незначительная инер-

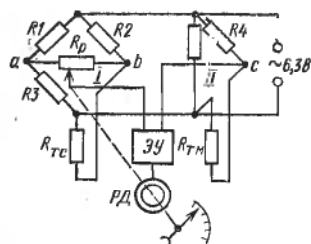


Рис. 44.1. Схема электрического психрометра

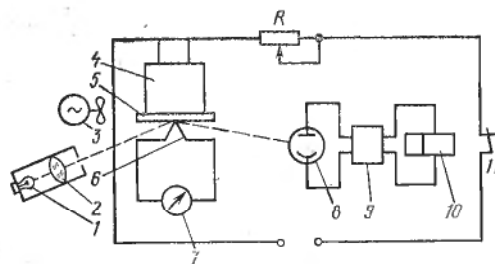


Рис. 44.2. Принципиальная схема конденсационного гигрометра точки росы

ционность; недостатки — зависимость результатов измерения от скорости движения газов и колебаний атмосферного давления, уменьшение чувствительности и рост погрешности с понижением температуры

§ 44.2. МЕТОД ТОЧКИ РОСЫ

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

При постоянном давлении точка росы не зависит от температуры исследуемого газа. Для определения момента наступления точки росы обычно используют охлаждаемое металлическое зеркало, температуру которого в момент выпадения на нем конденсата фиксируют как точку росы. Рабочая поверхность зеркала должна быть обезжирена. При наличии в исследуемом газе пыли, масел, тяжелых углеводородов и других загрязнений необходимо предусмотреть автоматическую очистку поверхности зеркала перед каждым измерением.

В автоматических приборах появление точки росы на зеркальной поверхности определяется обычно по ослаблению светового потока, отраженного от зеркала и воспринимаемого фотоприемником.

На рис. 44.2 показана принципиальная схема конденсационного гигрометра точки росы.

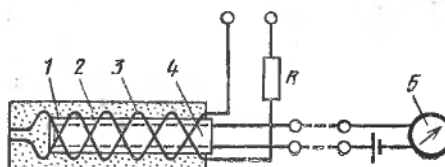
Охладителем является полупроводниковая термоэлектрическая батарея 4, работающая по принципу эффекта Пельтье. Этот эффект состоит в повышении температуры одного спая и понижении температуры другого спая при прохождении тока в термоэлектрической цепи. К холодному спаю полупроводникового термоэлемента припаяно металлическое зеркало 5; сила тока, проходящего через термоэлемент, регулируется реостатом *R*. К его поверхности припаян малоинерционный термоэлектрический преобразователь 6, подключенный к вторичному прибору 7, шкала которого градуирована в единицах измерения влажности. Лучи света от источника 1 через линзу 2 направляются на зеркало и, отразившись от его поверхности, попадают на фотоэлемент 8. Фотоэлемент включен в электронный блок 9, к выходу которого включено поляризованное реле 10.

При отсутствии конденсата на поверхности зеркала падающий на него световой поток почти полностью отражается и освещает фотоэлемент. При этом срабатывает реле, замыкается контакт 11, включающий питание полупроводниковой батареи. Последняя охлаждает зеркало до появления на его поверхности конденсата. При температуре точки росы возрастает рассеяние светового потока, что резко снижает освещенность фотоэлемента. Ток в реле изменяет свое направление, и контакт его выключает питание батареи 4. Поверхность зеркала обдувается вентилятором 3,

Рис. 44.3. Принципиальная схема электролитического гигрометра

в результате чего конденсат испаряется, а световой поток, падающий на фотозлемент, возрастает. Рассмотренный цикл повторяется.

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



§ 44.3. СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

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

В электролитическом гигрометре (рис. 44.3) в качестве влагочувствительного элемента используется хлористый литий. Насыщенный раствор хлористого лития нагревается до температуры, при которой парциальное давление водяного пара над раствором равно парциальному давлению паров в окружающей атмосфере. Следовательно, по принципу действия электролитические гигрометры с подогревным преобразователем аналогичны гигрометрам точки росы, но обладают тем преимуществом, что нагреть преобразователь значительно легче и проще, чем охладить зеркало в приборах точки росы.

Чувствительный элемент 1 прибора (трубка) представляет собой тонкостенную трубку из коррозионно-стойкой стали, покрытую слоем стекляной ваты 2, которая пропитана раствором хлористого лития. На стеклянную вату намотаны изолированные одна от другой спирали 3 (электроды) из серебряной проволоки. Сверху на элемент надета металлическая трубка с сетчатой вставкой, которая задерживает сильные газовые струи. Внутри трубки 1 помещается малоинерционный термометр сопротивления 4, к которому подключен измерительный прибор 5. Серебряные спирали питаются переменным током (во избежание поляризации) напряжением 25—30 В через резистор R.

Температура хлористого лития непрерывно и автоматически устанавливается на точке росы. Это достигается следующим образом. При подаче напряжения на серебряные спирали через раствор хлористого лития проходит электрический ток, нагревая раствор до температуры кристаллизации хлористого лития; образование твердой соли приводит к резкому увеличению сопротивления пространства между электродами, сила тока уменьшается и температура преобразователя снижается. Понижение температуры продолжается до тех пор, пока вследствие поглощения

влаги из окружающей среды проводимость раствора между электродами вновь не повысится, что вызовет увеличение силы тока и повышение температуры преобразователя. Таким образом температура в преобразователе автоматически поддерживается на уровне равновесной, соответствующей влажности окружающей преобразователь газовой среды.

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

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

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

Сорбционно-кулонометрические влагомеры. Принципиальная схема кулонометрического влагомера приведена на рис. 44.4. Во внутреннем канале цилиндрического пластмассового корпуса 1 размещены два металлических электрода 2, выполненных в виде геликоидальных несоприкасающихся спиралей. Между электродами нанесена пленка 3 частично гидратированной пятиокиси фосфора, обладающей очень хорошей высушивающей способностью. Через чувствительный элемент в направлении, указанном стрелками, непрерывно проходит анализируемый газ со строго постоянным расходом. Геометрические размеры чувствительного элемента и расход анализируемого газа подбирают таким образом, чтобы влага практически полностью извлекалась из газа. Обычно длина канала чувствительного элемента несколько десятков сантиметров, диаметр 0,5—2 мм; диаметр электродов (платиновых, родиевых) не более 0,2 мм.

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

К электродам подключен источник постоянного напряжения, которое должно превышать потенциал разложения воды; поэтому одновременно с поглощением влаги происходит ее электролиз. Получающиеся в процессе электролиза кислород и водород уносятся потоком анализируемого газа. В установившемся режиме количество поглощенной и разложенной в единицу времени воды одинаково и, следовательно, в соответствии с законом Фарадея сила тока, измеряемая микроамперметром, включенным последовательно с источником питания, является мерой концентрации влаги в анализируемом газе. При этом предполагают, что сила

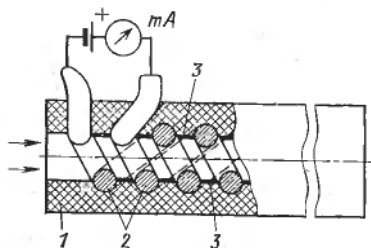


Рис. 44.4. Принципиальная схема кулонометрического влагомера

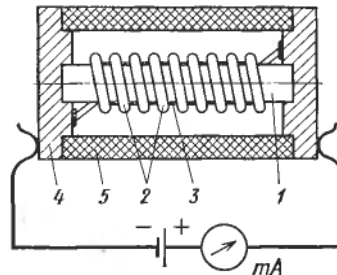


Рис. 44.5. Принципиальная схема диффузионного кулонометрического влагомера

тока, обусловленная побочными явлениями проводимости, ничтожно мала и ею можно пренебречь.

Влажность, г/см³:

$$W = I/Q\mathcal{E},$$

где I — сила тока электролиза, А; Q — расход газа, см³/с; \mathcal{E} — электрохимический эквивалент.

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

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

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

На рис. 44.5 дана принципиальная схема диффузионного кулонометрического влагомера. На центральном цилиндрическом стержне 1 из электроизоляционного материала размещены два спиральных металлических электрода 2. Между электродами нанесен слой 3 частично гидратированной пятиокиси фосфора. Миллиамперметр подключен непосредственно к торцовым металлическим вставкам 4. Соосно со стержнем расположена проникаемая для влаги перегородка 5 (из полимерных пленок, металлокерамики и т. п.), образующая диффузионный барьер. Можно использовать и непроницаемые материалы (металлы, стекло и др.), но тогда в перегородке просверливают каналы, по которым вода-

ные пары диффундируют к поверхности чувствительного элемента, покрытой пятиокисью фосфора. Преобразователь можно помещать непосредственно в технологический аппарат или трубопровод, через который протекает анализируемый газ.

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

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

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

Пьезосорбционные гигрометры. Чувствительный элемент пьезосорбционных гигрометров представляет собой пластину кварцевого резонатора, на поверхность которой нанесена пленка гигроскопичного материала.

В результате процессов сорбции или десорбции водяных паров пленкой увеличивается или уменьшается масса гигроскопичного покрытия и, как следствие этого, изменяется частота колебаний пьезосорбционного чувствительного элемента. В установившемся режиме частота колебаний является мерой влажности окружающей среды.

Изменения массы вещества на кварцевой пластине и собственной частоты колебаний связаны уравнением

$$\Delta f = f^2 \Delta m / (N \rho s), \quad (44.1)$$

где Δf — изменение собственной частоты колебаний; f — собственная частота колебаний; N — частотный коэффициент; ρ — плотность кварца; s — площадь пластины; Δm — изменение массы сорбированного водяного пара.

Отношение $f^2 / (N \rho s) = \text{const} = k$ определяется свойствами пьезоэлектрического материала, поэтому уравнение (44.1) принимает вид $\Delta f = k \Delta m$.

Конструктивно пьезосорбционный чувствительный элемент довольно прост.

Метрологические характеристики пьезосорбционных чувствительных элементов определяются главным образом правильным выбором материала сорбента и технологии его нанесения на поверхность пьезоэлемента.

С помощью кварцевого резонатора, колеблющегося на частоте 15 МГц, можно определить изменение Δm на уровне 10^{-11} , что свидетельствует о чрезвычайно высокой чувствительности пьезокварцевых элементов. Кроме того, к их преимуществам следует отнести возможность определения влажности в широком диапазоне, быстрое действие, легкость преобразования частотного выхода в цифровую форму.

При использовании высокоэффективных сорбентов, таких, как цеолиты, силикагель, сульфированный полистирол, пьезосорбционный метод применим для измерения микроконцентраций влаги в газах. В этом случае по чувствительности он сравним с сорбционно-кулонометрическим методом, но в отличие от него может быть применен для анализа сред, которые содержат компоненты, реагирующие с пятиокисью фосфора.

Теоретическое определение изотерм сорбции воды сорбентами вызывает затруднения; поэтому статические характеристики пьезосорбционных гигрометров, как правило, получают с использованием экспериментальных данных.

К недостаткам пьезосорбционных гигрометров следует отнести необходимость их градуировки на газовых смесях с известной влажностью, увеличение погрешности измерения при наличии в анализируемой среде примесей, сорбирующихся чувствительным элементом.

Пьезосорбционные гигрометры широко применяют для измерения относительной влажности в цехах по производству химического и искусственного волокна, в камерах искусственного климата, при испытаниях различных материалов и изделий.

Глава 45

МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Для определения влажности твердых и сыпучих тел применяют прямые методы, позволяющие определить непосредственно массу влаги или массу сухого вещества в навеске, и косвенные методы определения влажности измерением функционально связанной с ней величины. Характерная особенность прямых методов — высокая точность. Однако прямые методы длительны. Так, время высушивания навески до постоянной массы 5—15 ч.

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

Метод высушивания состоит в воздушно-тепловой сушке небольшой специально подготовленной навески материала до достижения равновесия с окружающей средой, что условно считают равновесным полным удалению влаги. Метод высушивания наиболее точный и его используют для поверки других методов. Влажность образца определяют по разности масс влажной и сухой навесок. Основная погрешность определения связана с неполным удалением влаги, потерей летучих компонентов и окислением вещества при сушке. В связи с этим результаты определения влаги зависят от методики подготовки навески, способа и режима сушки. Преимущество метода — простота и универсальность.

Экстракционный метод заключается в извлечении влаги из исследуемого образца водопоглощающей жидкостью (спирт, диоксан) с последующим определением характеристик жидкого экстракта (плотности, показателя преломления, температуры кипения или замерзания и т. п.), зависящих от его влагосодержания. Преимущество экстракционного метода — малое влияние на результаты определения влажности других физических характеристик материала (плотности, гранулометрического состава и др.). Недостатки метода — зависимость результатов от чистоты и дозировки водопоглощающей жидкости, большая длительность.

Химический метод предусматривает извлечение воды с помощью реагента, вступающего в химическую реакцию с влагой образца материала (например, $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$). В качестве реагента применяют реактив Фишера, карбид кальция, обезвоженный метанол. Количество влаги в материале определяют по объему выделившегося ацетилена или повышению давления в сосуде постоянного объема.

Общие недостатки прямых методов — необходимость отбора и специальной подготовки проб материала, периодичность и большая длительность процесса контроля; поэтому прямые методы используют главным образом в лабораторных исследованиях, а также при градуировке и поверке промышленных влагомеров.

Косвенные методы характеризуются быстрым определением влажности, но по точности значительно уступают прямым методам. В производственных условиях, когда требуется выполнять много анализов в короткое время, отдают предпочтение косвенным методам. Только эти методы позволяют автоматизировать контроль влажности.

К косвенным относятся следующие основные методы: кондуктометрический, диэлькометрический, сверхвысокочастотный, оптический, ядерного магнитного резонанса, термовакуумный, теплофизический.

§ 45.1. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Обычно промышленные материалы являются капиллярно-пористыми телами, у которых влага находится в порах. Для таких материалов характерна зависимость их электрических свойств от влагосодержания. В сухом виде эти материалы обычно являются диэлектриками с удельным объемным сопротивлением $\rho_v = 10^{10} \dots 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. В результате увлажнения капиллярно-пористые тела становятся проводниками, причем их удельное электрическое сопротивление резко снижается (до $\rho_v = 10^{-2} \text{ Ом}\cdot\text{см}$).

Зависимость электрического сопротивления от влажности для капиллярно-пористых материалов выражается показательной функцией вида

$$R_x = A/W^n,$$

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

График показательной функции (рис. 45.1) имеет два характерных участка.

Начальный участок (1-й), соответствующий низкой и средней влажности, характеризуется высокой крутизной и может быть аппроксимирован прямой вида $\lg R_x = a - bW$, где a и b — постоянные, зависящие от рода материала и условий измерения. На этом участке влагомер наиболее чувствителен к изменению влажности материала.

Для участка повышенной влажности (2-й) характерно уменьшение крутизны характеристики: чувствительность влагомера резко падает, начинают оказывать влияние побочные факторы.

Основная область применения кондуктометрического метода ограничена начальным участком кривой (до $W = 30\%$). Но и на этом участке есть область ($W = 0 \dots 2\%$), где практически невозможно измерить влагосодержание из-за резкого возрастания электрического сопротивления материала (сопротивление материала становится соизмеримым с сопротивлением изоляции подводящих проводов или превышает его). Степенная зависимость сопротивления от влажности материала определяет высокую чувствительность кондуктометрического метода измерения влажности капиллярно-пористых материалов. Однако слож-

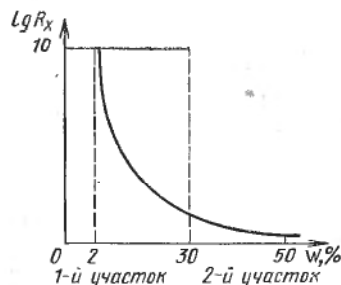


Рис. 45.1. Зависимость электрического сопротивления от влажности материала

ная зависимость сопротивления от ряда других факторов (температуры, структуры материала, насыпной плотности, химического состава, наличия электролитов и др.) делает этот метод пригодным лишь для простых низкочастотных сигнализаторов и индикаторов, не обеспечивающих высокой точности.

Преобразователи кондуктометрических влагомеров представляют собой два электрода, конструктивно выполненные в виде пластин, цилиндрических трубок, роликов и т. п. Из измерительных схем наиболее распространены мостовые (см. § 25.2).

§ 45.2. ДИЭЛЬКОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на том, что диэлектрическая проницаемость ϵ и тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ твердых капиллярно-пористых материалов, относящихся с точки зрения физики диэлектриков к макроскопически неоднородным диэлектрикам, в большой степени зависят от их влажности. Связь между этими величинами определяется комплексной диэлектрической проницаемостью

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon' (1 - j \operatorname{tg} \delta) = \epsilon' - j\kappa / (\omega \epsilon_0),$$

где ϵ' — активная составляющая диэлектрической проницаемости; ϵ'' — коэффициент диэлектрических потерь; κ — электрическая проводимость; ϵ_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума; ω — круговая частота приложенного электрического поля.

Очевидно, что и емкостный преобразователь, заполненный влагосодержащим веществом, должен характеризоваться комплексной электрической емкостью, зависящей от влажности материала.

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

$$\tilde{\epsilon}_B = \tilde{\epsilon}_2 \left(1 + \frac{\tilde{\epsilon}_1 - \tilde{\epsilon}_2}{a\tilde{\epsilon}_1 + b\tilde{\epsilon}_2} \frac{\rho}{\rho_B} \frac{W}{100} \right),$$

где $\tilde{\epsilon}_B$, $\tilde{\epsilon}_1$ и $\tilde{\epsilon}_2$ — комплексная диэлектрическая проницаемость соответственно влажного материала, поглощенной материалом воды и сухого материала; ρ и ρ_B — плотность соответственно анализируемого материала и воды; W — влажность анализируемого материала; a и b — постоянные коэффициенты (для большей части материалов $a = 0,01 \dots 0,03$; $b = 0,5 \dots 1,5$).

Большая часть капиллярно-пористых материалов является хорошими диэлектриками, их диэлектрическая проницаемость $\tilde{\epsilon}_2 = 1 \dots 6$, в то время как для воды, как правило, обладающей значительной электрической проводимостью, диэлектрическая проницаемость $\tilde{\epsilon}_1 = 81$. Таким образом, присутствие влаги в твердом материале должно в значительной степени изменять комплексную диэлектрическую проницаемость $\tilde{\epsilon}_B$.

Емкостные преобразователи диэлькометрических влагомеров обычно выполняют в виде двух пластин или двух соосных цилиндров, пространство между которыми заполнено анализируемым веществом. Применяют также датчики рассеянного поля с металлическими электродами, нанесенными на стеклянную, кварцевую или стеклотекстолитовую пластины (см. рис. 28.3).

Для автоматического контроля влажности сыпучих материалов на конвейерной ленте преобразователи выполняют в виде односторонних пластин с внешним полем, копьевидными из двух пластин, а также в виде более сложных конструкций, обеспечивающих постоянство уплотнения и толщины слоя материала.

Для измерения параметров емкостного преобразователя применяют обычно резонансные измерительные схемы. Из резонансных схем наиболее перспективны схема измерительного преобразователя с модулированным параметром (емкости) контура и схема с настройкой контура по фазовому углу. Общие преимущества схем — возможность автоматизации процесса измерения и достаточно высокая чувствительность даже при низкой добротности резонансного контура.

Упрощенная функциональная схема измерительного преобразователя с модулированным по емкости пассивным колебательным контуром приведена на рис. 45.2. Напряжение высокой частоты с генератора G через резистор связи $R_{св}$ поступает на пассивный колебательный контур, содержащий катушку индуктивности L , элементы схемы замещения первичного преобразователя (датчика) C_x и эквивалентной активной проводимости g_x , модулирующий конденсатор C_m . Измерительный контур настраивается в резонанс с частотой генератора G конденсатором C_n , подключаемым к измерительному контуру переключателем P . Модулятор M управляет контактом K .

При пустой ячейке после настройки в резонанс конденсатором C_n и индикатором резонанса ИР емкость вспомогательного конденсатора равна C'_n . Переключателем P вспомогательный конденсатор переключается в контур отсчетного генератора OG и определяется частота f_1 .

После заполнения ячейки исследуемым веществом и настройки измерительного контура в резонанс емкость вспомогательного конденсатора равна C''_n , а после подключения его к отсчетному генератору частота последнего равна f_2 . Изменение емкости вспомогательного конденсатора $C'_n - C''_n$ равно приращению емкости ячейки. Выражение, связывающее приращение емкости ячейки и частоты отсчетного генератора, имеет вид

$$C'_n - C''_n = k [(f_1/f_2)^2 - 1],$$

где k — коэффициент пропорциональности.

На схеме с модулированным контуром построен влагомер минеральных удобрений (хлористого калия).

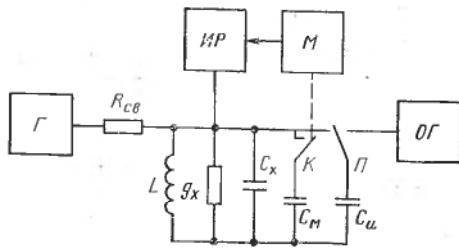


Рис. 45.2. Схема измерительного преобразователя с модулированным по емкости колебательным контуром

Функциональная схема измерения емкости при настройке контура в резонанс по фазовому углу приведена на рис. 45.3. Устройство содержит задающий генератор 1 с двумя выходами,

напряжения которых сдвинуты на $\pi/2$, дополнительный генератор 2, первый 3 и второй 4 балансные модуляторы, усилитель 5, синхронный детектор 6, усилитель постоянного тока 7, реверсивный двигатель 8, колебательный контур 9, состоящий из катушки индуктивности L , компенсирующего конденсатора C_k , емкостного преобразователя (C_x и g_x).

Напряжение с выхода 1 генератора 1 через резистор связи $R_{св}$ поступает на колебательный контур. При настройке контура в резонанс с частотой генератора 1 фазовый сдвиг $\Delta\phi$ между напряжением на контуре и напряжением на выходе 1 генератора 1 равен нулю.

О величине измеряемой емкости C_x судят по изменению емкости компенсирующего конденсатора C_k , необходимому для выполнения условия настройки в резонансе ($\Delta\phi = 0$)

$$C_k - C_x = C = 1/(\omega^2 L),$$

где ω — круговая частота задающего генератора 1; C — полная емкость контура.

Напряжение с генератора 2 и с выхода II генератора 1 поступает на балансный модулятор 3. Напряжения с выхода последнего, а также с контура поступают на балансный модулятор 4. Далее сигнал поступает на усилитель 5, который уменьшает влияние изменения активных потерь преобразователя на точность настройки. Постоянная составляющая напряжения на выходе синхронного детектора 6 после усиления управляет работой двигателя 8; ось которого связана с конденсатором C_k .

Показания дизелькомнатрических влагомеров в значительной степени зависят от насыпной плотности материалов, поэтому в большинстве случаев требуют стабилизации плотности, например, специальным уплотнением.

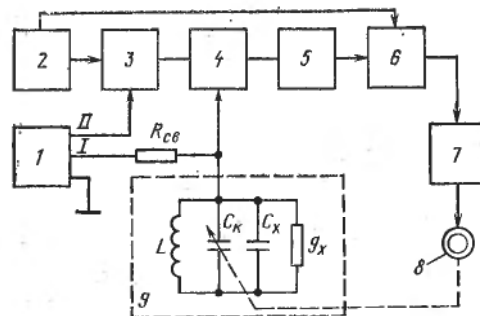


Рис. 45.3. Схема измерительного преобразователя с настройкой контура в резонанс по фазовому углу

Диэлектрическая проницаемость большей части веществ зависит от температуры. При измерении влажности в лабораторных условиях температуру вещества поддерживают постоянной термостатированием преобразователя; в промышленных влагомерах должна быть предусмотрена автоматическая температурная компенсация.

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

§ 45.3. СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫЙ МЕТОД

Как известно, молекулы воды являются диполями и под влиянием переменного электрического поля совершают колебательное движение. Частота колебаний определяется временем релаксации молекул. Если период колебаний внешнего поля близок периоду колебаний молекул воды, то наступает резонанс, обуславливающий их усиленное взаимодействие.

Радиоволны сверхвысоких частот (СВЧ) длиной от 20 см до нескольких миллиметров охватывают область дисперсии воды, поэтому их используют при измерении влажности. Проходя через влажный образец (рис. 45.4), радиоволны ослабляются, что выражается в изменении амплитуды E_0 , и замедляются, что обуславливает фазовый сдвиг $\Delta\varphi$. Эти изменения в зависимости от диэлектрических свойств среды (ϵ , $\operatorname{tg} \delta$), толщины L плоскопараллельного слоя и длины волны λ описываются выражениями:

$$\Delta E = \frac{2\pi L}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon}{2} (\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta} - 1)}; \quad (45.1)$$

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi L}{\lambda} \left[\sqrt{\frac{\epsilon}{2} (1 + \sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta})} - 1 \right]. \quad (45.2)$$

Так как ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ для воды в десятки раз больше, чем для сухого материала (кроме сегнетодиэлектриков и растворов электролитов), то, естественно, с изменением содержания влаги в веществе резко меняются его диэлектрические характеристики: другими словами, ослабление радиоволн и фазовый сдвиг являются функциями влажности. Обычно ослабление выражают в децибелах: $A = 0,43 \ln \frac{E(0)}{E(L)} = 0,43 \Delta E$. Единица измерения фазового сдвига — угловые градусы. Так как реальные влажные материалы неоднородны и при взаимодействии радиоволны с веществом возникают чисто волновые явления дифракции и интерференции, уравнения (45.1) и (45.2) нельзя использовать для определения A и $\Delta\varphi$. В связи с этим при измерениях влажности СВЧ-

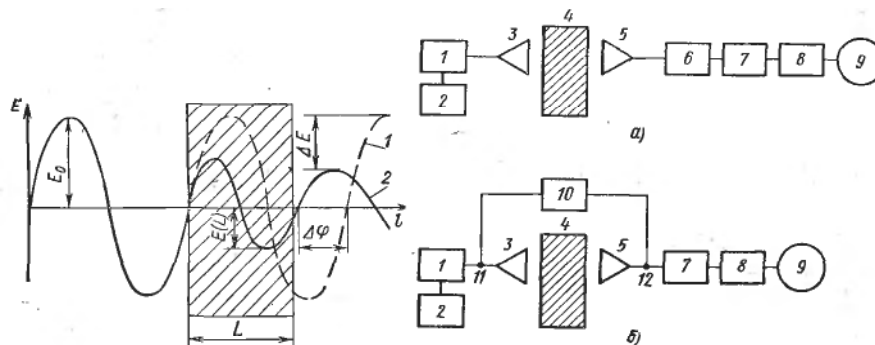


Рис. 45.4. График прохождения радиоволны: 1 — в газовой среде; 2 — во влажном материале

Рис. 45.5. Структурные схемы СВЧ влагомеров, работающих по принципу ослабления радиоволны (а) и фазового сдвига (б)

методом пользуются кривыми, получаемыми в процессе градуировки прибора.

Наиболее распространенные СВЧ-влагомеры работают по принципу ослабления радиоволн и фазового сдвига (рис. 45.5, а). СВЧ-генератор 1 вырабатывает синусоидальные колебания строго фиксированной частоты, которые для дальнейшего их усиления модулируются прямоугольными импульсами, генерируемыми модулятором 2. С помощью передающей антенны 3 узкий пучок радиоволны направляется на образец 4 влажного материала. Пройдя через него электромагнитная энергия улавливается приемной антенной 5, подается на измерительный аттенюатор 6 и поступает на полупроводниковый диод 7, выделяющий сигнал низкой частоты. Последний усиливается усилителем низкой частоты 8 и измеряется микроамперметром 9.

Процесс измерения состоит в следующем. В отсутствие влажного образца вводят аттенюатор на величину A_1 и добиваются определенного положения стрелки прибора 9. Вносят образец в измерительное пространство, уменьшают ослабление, вносимое аттенюатором, до величины A_2 при тех же показаниях прибора 9. Разность $A_1 - A_2 = A$ соответствует ослаблению энергии волны во влажном материале. Пользуясь предварительно построенной зависимостью $A(W)$, где W — влажность материала, выраженная в процентах по отношению к массе влажного образца, можно определить W .

В отличие от описанного метода в работе фазового СВЧ-влагомера (рис. 45.5, б) используется зависимость $\Delta\varphi(W)$, где $\Delta\varphi$ — фазовый сдвиг в угловых градусах. Влагомер работает следующим образом. Колебания также вырабатываются генератором 1, модулируются низкочастотным модулятором 2 и в делителе 11 разделяются на два канала — опорный и измерительный. В фазовращателе 10 передающей и приемной антеннами измеряется

фаза сигнала так, чтобы он стал синфазным с колебанием, прошедшим через влажный образец. В делителе 12 оба сигнала смещаются. Напряженность электромагнитного поля в делителе 12 измеряется по схеме, аналогичной рис. 45.5, а. В момент синфазности колебаний, прошедших через опорную и измерительную ветви, показания микроамперметра 9 минимальны или равны нулю. Мерой влажности материала является фазовый сдвиг $\Delta\varphi$, вносимый фазовращателем 10. Перед использованием фазового влагомера необходимо выполнить его градуировку.

Погрешность рассмотренных влагомеров не превышает 0,5 % влажности. Помимо лабораторных приборов имеются также автоматические варианты влагомеров, пригодные для контроля материалов в потоке. СВЧ-метод бесконтактный и безынерционный, менее чувствителен к наличию электролитов в материале и неравномерному распределению влаги в образце по сравнению с кондуктометрическим и диэлькометрическим методами.

Фазовые СВЧ-влагомеры перед влагомерами по ослаблению радиоволн имеют некоторые преимущества. На их точность меньше влияют колебания химического состава материала, поэтому их можно применять для контроля веществ с переменным составом твердой фазы.

Основные недостатки СВЧ-влагомеров — зависимость от плотности и толщины слоя материала, а также сложность аппаратурного оформления.

§ 45.4. ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД

Анализ состава материалов оптическими методами основан на измерении потока излучения после взаимодействия его с контролируемым материалом. При этом различают потоки; прошедший через слой материала и отраженный от него. Использование прошедшего потока (метод пропускания) для измерения влажности твердых материалов целесообразно лишь для тонких листовых материалов постоянной толщины. Для анализа влажности светорассеивающих твердых материалов и веществ исследуют отраженный поток от слоя такой толщины, при которой прошедший через слой поток практически равен нулю (метод отражения). В отраженном потоке излучения различают две составляющие: зеркальную, поток которой не прошел ни через одну частицу контролируемого материала, а испытал только регулярное отражение от поверхности, и диффузную, поток которой многократно прошел через частицы и испытал поглощение. Зеркальная составляющая потока описывается на основании уравнения Френеля об отражении и практически не несет информации о влажности слоя. Диффузная составляющая потока зависит от влажности слоя. Коэффициент диффузного отражения для бесконечно толстого слоя материала приближенно описывается известным уравнением Гуревича—Кубелки—Мунке:

$$R = 1 + k/k_p - \sqrt{(k/k_p)^2 + 2k/k_p},$$

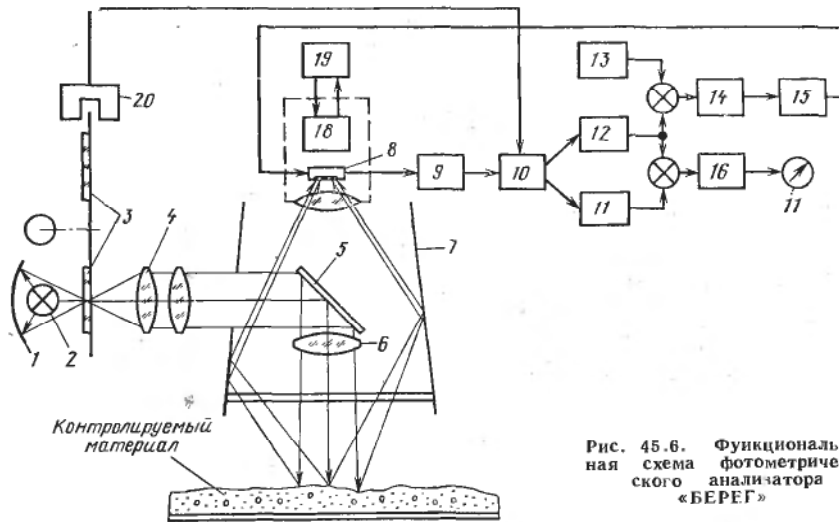


Рис. 45.6. Функциональная схема фотометрического анализатора «БЕРЕГ»

где k_p и k — константы рассеяния и поглощения слоя материала единичной толщины.

Константа поглощения

$$k = \xi k_B W + k_0 (1 - W),$$

где k_0 , k_B — константы поглощения основного вещества и воды; W — относительная влажность материала; ξ — коэффициент, учитывающий форму связи молекул воды с основным веществом.

Так как величины k_0 и k_B являются спектрально зависимыми, то выбором спектральной полосы излучения можно достигать требуемой чувствительности метода. Наибольшей чувствительностью метод обладает в инфракрасной области спектра.

Измерительные схемы оптических влагомеров твердых материалов по аналогии с инфракрасными анализаторами жидкостей (см. § 29.2) могут иметь различные структуры. Наиболее распространена однолучевая двухканальная схема, позволяющая свести до минимума зависимость показаний от изменения расстояния до контролируемого материала, плотности и гранулометрического состава материала.

Фотометрический анализатор «БЕРЕГ» (рис. 45.6) предназначен для измерения влажности различных твердых сыпучих материалов, в том числе минеральных удобрений. Анализатор работает следующим образом. Поток излучения от источника 2 формируется стражательем 1 и конденсором 4 и направляется зеркалом 5 через линзу 6 на контролируемый материал. Отраженный контролируемым материалом поток направляется собирающим устройством 7 на приемник 8. Двухканальность схемы обеспечивается попеременным вводом в поток излучения датчиком по-

ложения 20 светофильтров 3, установленных в окнах непрозрачного диска, который вращается электродвигателем. При этом одновременно происходит модуляция потока излучения с частотой, пропорциональной частоте вращения диска. С этой же частотой на приемнике создаются два импульса сигнала, соответствующие попаданию на него излучения в спектральных интервалах пропускания двух светофильтров.

Спектральные интервалы пропускания светофильтров выбирают таким образом, чтобы поток излучения, пропускаемый рабочим светофильтром, максимально или оптимально зависел от влажности контролируемого материала, а поток излучения, пропускаемый сравнительным светофильтром, минимально зависел от влажности. Этим потокам излучения на приемнике соответствуют импульсы рабочего и сравнительного сигналов.

С приемника оба сигнала поступают на предварительный усилитель 9. Распределительным устройством 10 усиленные сигналы направляются по двум трактам.

Электрическая схема анализатора измеряет отношение двух сигналов дифференциально-компенсационным методом. Уровень обоих сигналов синхронным датчиком 19 автоматически регулируется таким образом, чтобы сравнительный сигнал был постоянно равен заданному опорному сигналу. Тогда разность между напряжениями сравнительного и рабочего сигналов будет пропорциональна их отношению.

В общую цепь прямого преобразования сигналов входят приемник 8, питаемый от источника 18, предварительный усилитель 9 и распределительное устройство 10. В обратную цепь системы автоматического регулирования уровня сигналов входят источник 11 опорного напряжения, устройство 12 сглаживания напряжения сравнительного сигнала, дифференциальный усилитель 13 напряжения постоянного тока (УПТ) и устройство 14 регулирования напряжения питания приемника. В цепь измерения разности напряжения сигналов входят устройство 12, устройство 15 сглаживания напряжения рабочего сигнала, дифференциальный измерительный УПТ 16 и вторичный измерительный прибор 17.

Схема автоматического поддержания уровня сигналов работает следующим образом. После усиления сигналы распределительным устройством 10 направляются на устройства сглаживания 12 и 15. Разность между опорным напряжением и напряжением сравнительного сигнала усиливается дифференциальным УПТ 13, выходной сигнал которого управляет регулятором напряжения питания приемника 8. При этом напряжение питания приемника изменяется таким образом, чтобы свести к минимуму разность между опорным напряжением и напряжением сравнительного сигнала. Коэффициент передачи цепи обратного преобразования выбирают таким образом, чтобы статическая погрешность, определяемая относителем разности напряжений на входе усилителя 13, не превышала заданного значения. Разность напряжений

сравнительного и рабочего сигналов после усиления измерительным УПТ 16 поступает на регистрирующее устройство 17.

Выходной сигнал анализатора с известным приближением можно описать выражением

$$\alpha = U_0 \left[1 - \frac{\Phi_{0c}}{\Phi_{0p}} \frac{\Phi_p(W)}{\Phi_c(W)} \right],$$

где U_0 — опорное напряжение; Φ_{0c} , Φ_{0p} — сравнительный и рабочий потоки излучения, действующие на приемник излучения при влажности, соответствующей началу шкалы; $\Phi_c(W)$, $\Phi_p(W)$ — сравнительный и рабочий потоки излучения, действующие на приемник при влажности W .

Преимущества фотометрических анализаторов влажности — бесконтактность измерения, возможность установки непосредственно в технологических потоках, возможность измерения как малых влажностей (до 0,5 %), так и больших (до 80 %).

Недостатком оптического метода измерения влажности по отражению является то, что информацию о влажности материала можно получить лишь с верхнего слоя толщиной 5—30 мм.

§ 45.5. МЕТОД ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

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

Ядро атома водорода (протон) можно рассматривать как заряженный шарик, обладающий механическим и ядерным магнитным моментом и вращающийся вокруг своей оси. Если такой вращающийся шарик поместить в постоянное внешнее магнитное поле, то шарик начнет вращаться в направлении силовых линий магнитного поля с угловой скоростью

$$\omega_0 = \gamma H_0,$$

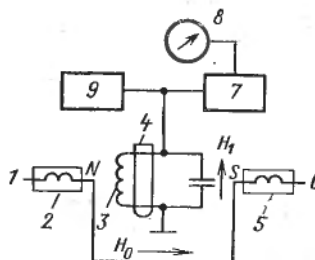
где γ — гиромагнитное отношение, характеризующее отношение величины магнитного момента ядра к его механическому моменту импульса; H — напряженность внешнего магнитного поля.

При воздействии на протон дополнительного переменного радиочастотного поля, вектор напряженности H_1 которого вращается или колеблется и перпендикулярен вектору напряженности H_0 поля, на магнитный диполь действует пара сил, стремящаяся изменить угол между вектором напряженности H_0 поля и вектором магнитного диполя. Если при этом частота и напряжение переменного радиочастотного поля напряженностью H_1 совпадают с угловой скоростью ω_0 и направлением прецессии диполя, то наступит ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Интенсивность поглощения исследуемым образцом энергии при ЯМР пропорциональна числу протонов водорода в единице объема исследуемого вещества; следовательно, по величине поглощения можно однозначно оценить влагосодержание.

Рис. 45.7. Схема влагомера ЯМР

Для наблюдения ЯМР образец исследуемого материала помещают в цилиндрическую катушку, ось которой перпендикулярна направлению постоянного магнитного поля. По катушке от специального генератора проходит переменный ток высокой частоты. Резонанс достигается либо сохранением постоянства напряженности H_0 поля и изменением частоты переменного тока, либо изменением в узких пределах H_0 при постоянной частоте переменного тока. Поглощение радиочастотной энергии определяется параметром высокочастотного колебательного контура, в который входит катушка с исследуемым образцом.

На рис. 45.7 приведена схема влагомера ЯМР. Цилиндрический сосуд 4 с исследуемым материалом помещен между полюсами 2 и 5 постоянного магнита, создающего в образце магнитное поле определенной напряженности. Сосуд с образцом находится во внутренней полости катушки 3, входящей в параллельный резонансный контур; последний питается током высокой частоты от генератора 9. Полюсы постоянного магнита снабжены развертывающимися катушками 1 и 6, питающимися от генератора низкой частоты (на схеме не показан). Радиочастотный сигнал усиливается и детектируется блоком 7, а затем регистрируется вторичным измерительным прибором 8. Прибор градуируют по материалу с известной влажностью. Недостатки метода ЯМР — необходимость отбора пробы и сложность аппаратуры.



§ 45.6. ТЕРМОВАКУУМНЫЙ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ

Эти методы измерения влажности твердых материалов основаны на измерении параметров температурной кривой материала в процессе десорбции влаги в вакууме.

Сущность термовакuumного (калориметрического) метода заключается в следующем. В герметичную кювету 3 (рис. 45.8) помещают слой исследуемого материала 5 и вакуумной установкой 1 снижают давление в кювете. Происходит интенсивное испарение влаги из образца, что вызывает понижение его температуры. Одновременно происходит приток теплоты из окружающей среды; количество теплоты зависит от технологии эксперимента и конструкции кюветы 3. Суммарное действие этих факторов приводит к тому, что изменение температуры образца в процессе сброса давления носит экстремальный характер и температура, соответствующая экстремуму, пропорциональна начальной влажностной емкости образца. Температура исследуемого образца измеряется термометром сопротивления 8, который обычно не контактирует непосредственно с образцом. Между материалом и термометром

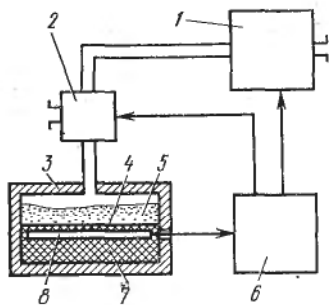


Рис. 45.8. Функциональная схема термовакуумного влагомера

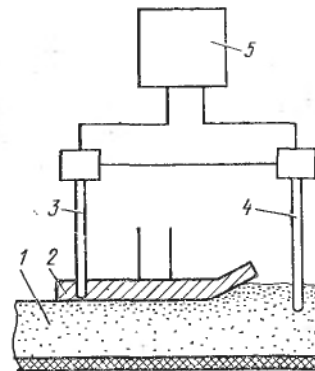


Рис. 45.9. Функциональная схема теплофизического влагомера

сопротивления находится электро- или теплоизоляционный слой 7 либо пленка; дно кюветы выполнено из тонкой металлической фольги 4. Измерительный блок 6 измеряет сигнал первичного преобразователя и управляет работой вакуумной установки. Клапан 2 предназначен для разгерметизации кюветы.

Термовакuumный метод обладает достаточно высокой чувствительностью, что связано с высокой теплотой испарения воды. Испарение 1 % воды из образца в адиабатических условиях может вызвать понижение температуры образца на 10—20 °С. На термовакuumном методе основаны приборы для экспресс-контроля влажности различных материалов, не содержащих других летучих компонентов.

Теплофизический метод основан на использовании зависимости температуры образца материала в процессе или после нагрева от влажности, т. е. на оценке влажности материала по энергии, затраченной на испарение воды из него при интенсивной контактной сушке постоянным потоком теплоты.

Непрерывно действующий влагомер (рис. 45.9) содержит пластину-нагреватель 2, которая питается стабилизированным током, и два термоэлектрических термометра 3 и 4 для измерения температуры влажного и сухого материалов. Практически вместо температуры контролируемого материала 1, находящегося на транспортере, после сушки измеряется температура пластины-нагревателя. Потенциометр 5 измеряет разность температур нагревательной пластины и влажного материала, характеризующую влажность материала независимо от его первоначальной температуры.

Показания теплофизических влагомеров зависят от плотности и гранулометрического состава материала, а также от степени налипания материала на пластину.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Автоматические приборы, регуляторы и вычислительные машины: Справочное пособие/Под ред. Б. Д. Кошарского. Л.: Машиностроение, 1976. 485 с.
2. Автоматизация и средства контроля производственных процессов: Справочник/Под ред. В. В. Карибского. Кн. четвертая «Приборы для автоматического анализа состава и свойств веществ». М.: Недра, 624 с.
3. Автоматические приборы для измерения концентрации суспензий/В. Н. Бегунов, Ю. П. Жуков, В. Л. Зудин, М. В. Кулаков, В. П. Черенков. М.: Машиностроение, 1979. 120 с.
4. Бейтс Р. Определение рН/Пер. с англ. Под ред. Б. П. Никольского и М. М. Шульца. Л.: Химия, 1968. 398 с.
5. Берлинер М. А. Измерение влажности. Изд. 2-е перераб. и доп. М.: Энергия, 1973. 399 с.
6. Ваня Я. Анализаторы газов и жидкостей/Пер. с чешск. Под ред. О. С. Арутюнова. М.: Энергия, 1970. 552 с.
7. Вентцель Е. С. Теория вероятностей. М.: Наука, 1969. 576 с.
8. Гонек Н. Ф. Манометры. Л.: Машиностроение, 1979. 176 с.
9. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии/Пер. с англ. Под ред. Б. В. Эршлера. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 509 с.
10. Головченко А. Н., Кулаков М. В., Шкатов Е. Ф. Дроссельные пневматические преобразователи для измерения температуры. М.: Энергия, 1974. 94 с.
11. Казаков А. В., Кантере В. М., Галкин Л. Г. Титрометры. М.: Машиностроение, 1973. 223 с.
12. Кантере В. М., Казаков А. В., Кулаков М. В. Потенциометрические и титрометрические приборы. М.: Машиностроение, 1970. 308 с.
13. Каратаев Р. Н., Копырин М. А. Расходомеры постоянного перепада давления. М.: Машиностроение, 1980. 95 с.
14. Кивилис С. С. Плотномеры. М.: Энергия, 1980. 279 с.
15. Кремлевский П. П. Расходомеры и счетчики количества. Изд. 3-е, перераб. и доп. Л.: Машиностроение, 1975. 776 с.
16. Кузнецов Н. Д., Чистяков В. С. Сборник задач и вопросов по теплотехническим измерениям и приборам. М.: Энергия, 1978. 216 с.
17. Кулаков М. В. Технологические измерения и приборы для химических производств. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1974. 456 с.
18. Кулаков М. В., Макаров Б. И. Измерение температур поверхности твердых тел. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Энергия, 1979. 96 с.
19. Лопатин Б. А. Кондуктометрия. Новосибирск: Изд-во Сиб. отд. АН СССР, 1964. 280 с.
20. Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа. М.: Химия, 1974. 536 с.
21. Правила 28—64. Измерение расхода жидкостей, газов и паров стандартными диафрагмами и соплами. М.: Изд-во стандартов, 1964. 152 с.
22. Преображенский В. П. Теплотехнические измерения и приборы. М.: Энергия, 1978. 703 с.
23. Приборы для хроматографии/Под ред. К. И. Сакодынского. М.: Машиностроение, 1973. 367 с.
24. Эме Ф. Диэлектрические измерения/Пер. с нем. Под ред. И. И. Заславского. М.: Химия, 1967. 223 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

В

Вакуумметр 114, 125, 141
Вероятность доверительная 25
Вискозиметры:
 вибрационные 307
 истечения 303
 ротационные 305
 с падающим шариком 304
Влажность, методы измерения:
 диэлькометрический 404
 кондуктометрический 403
 оптический 409
 психрометрический 394
 сверхвысокочастотный 407
 сорбционно-электролитический 397
 теплофизический 413
 термовакuumный 413
 точки росы 396
 ядерного магнитного резонанса 412
Вольтамперметрия, общие сведения 243
Время:
 переходного процесса 16
 установления показаний 16
Вязкость:
 динамическая 302
 кинематическая 303

Г

Газоанализаторы:
 аэрозольно-ионизационные 358
 кондуктометрические 343
 кулонометрические 345
 оптико-акустические 324
 пламенно-ионизационные 556
 пневматические 338
 полярнографические 349
 термокондуктометрические 331
 термохимические 353
 ультрафиолетового поглощения 329
 фотоколориметрические 361
Государственная система промышленных приборов 97
Градуировка 11

Д

Давление:
 абсолютное 113
 вакуумметрическое 114
 избыточное 114
Диафрагма:
 с двойным скосом 165
 сдвоенная 164
 сегментная 165
 стандартная 150, 160
Дисперсия 23
Дифманометр:
 колокольный 121
 кольцевой 119
 поплавковый 118
 сильфонный 133
Диэлькометрический метод анализа:
 датчики емкостные 258
 основные определения 256
 приборы для измерения диэлектрических характеристик веществ 261
 схемы замещения эквивалентные электрические 258
 физические основы 257

З

Звено:
 линейное 13
 нелинейное 13
 релейное 14

И

Измерения косвенные, учет погрешностей 27
Интервал доверительный 24

К

Класс точности 19
Классификация приборов для измерения:
 давления 114
 расхода 145
 температуры 41

Кондуктометрический метод анализа: основные понятия, физико-химические основы 212
— приборы бесконтактные 220
— контактные 219
— схемы измерительные 226
Коэффициент:
передачи 12
преобразования 103
расхода 152
тензочувствительности 138
теплоотдачи 84

Л

Логометры 77

М

Мановакуумметр 114
Манометр:
ионизационный 141
мембранный 125
пьезоэлектрический 138
сильфонный 125
сопротивления 136
с одновитковой трубчатой пружиной 125
теплопроводный 140
чашечный (однотрубный) 116
U-образный (двухтрубный) 116
Масс-спектрометр:
с разделением ионов в магнитном поле 364
времяпролетный 366
Математическое ожидание 22
Материалы термоэлектродные 51
Мембрана гофрированная 124
Мера, определение 6
Меры образцовые 10
Метод анализа газов, жидкостей (см. виды, например, *Диэлькометрический метод анализа*)
диэлькометрический 256
кондуктометрический 212
оптический 266
потенциометрический 229
хроматографический 368
Метод измерения компенсационный:
сопротивления термометра 73
термо-ЭДС 62
Методы измерения основные:
дифференциальный 5
непосредственной оценки 5
нулевой 5
противопоставления 5
прямой 4

Методы повышения точности измерений:
уменьшение систематической составляющей погрешности 30
— случайной составляющей погрешности 30
структурные методы уменьшения погрешности 31
Микроманометр 114
Милливольтметр:
погрешность измерения 59
принципиальная схема 57
схема крепления рамки 58
Мост:
автоматический уравновешенный 74
неавтоматический 73
неуравновешенный 76

О

Обработка статистическая результатов наблюдений 25
Оптический метод анализа растворов:
абсорбционный 270
люминесцентный 273
поляризационный 277
рефрактометрический 266
Оценка случайных погрешностей измерений 21

П

Передача дистанционная 98
Пирометры излучения:
квазимonoхроматический 91
полного излучения 95
фотоэлектрический 93
цветовой 94
Плотномер для жидкости:
весовой с выходным электрическим сигналом 293
— — — пневматическим сигналом 295
вибрационный 297
гидростатический 296
поплавок с плавающим поплавком 291
— — — полностью погруженным поплавком (буйковый) 292
радионуклидный 300
Поверка 11
Погрешность динамическая 16
Погрешность измерительного прибора:
абсолютная 17
аддитивная 19
инструментальная 20
методическая 20

мультипликативная 19
относительная 19
приведенная 18
систематическая 22
случайная 22
субъективная 20
Полярограф:
классический 245
осциллометрический 255
переменного тока 250
Порог чувствительности 14
Постоянная времени 16
Потенциометр:
автоматический 64
—, принципиальная схема 64
—, преобразовательный каскад 66
—, усилитель 67
лабораторный 62
Потенциометрический метод анализа:
датчик погружной 237
— проточный 237
рН-метры 236
—, температурная компенсация 241
основы физико-химические 229
электрод каломельный 234
— стеклянный 234
— хлорсеребряный 234
Преобразователь:
дифференциально-трансформатор-
ный 98
емкостной для измерения уровня
жидкостей 199
измерительный 6
нормирующий 111
первичный (датчик) 6
передающий 7
пневматический перемещений 108
— силовой компенсации 107
пневмоэлектрический 111
промежуточный 7
сельсинный 102
термоэлектрический вольфрам-
рений-вольфрам-ренийный 53
— медь-константановый 54
— платинородий-платиновый 52
— хромель-алюмельный 52
— хромель-копелевый 52
ферродинамический 100
частотный 105
электрический силовой компенса-
ции 103
электропневматический 110
Приборы измерения давления жидко-
стные:
двухтрубный 115
микроманометр с наклонной труб-
кой 116
однотрубный 115
Пружина трубчатая 125
Пьезоэффект 139

Р

Разделители жидкостные и мембран-
ные 135
Расходомеры:
динамического давления 170
калориметрические 190
переменного перепада давлений 150
— уровня 180
постоянного перепада давлений 174
ультразвуковые 188
электромагнитные 184
Результат измерения 4

С

Связь обратная 32
Свойства газов 143
Сигнал выходной 98
Сигнализаторы уровня:
жидкостей 200
сыпучих тел 205
Сила электродвижущая 48
Сильфоны 125, 131
Системы контроля автоматизирован-
ные и автоматические 383
Средства измерений:
мера 6
градировка 11
прибор вторичный 7
— измерительный 6
— интегрирующий 10
— комбинированный 10
— образцовый 10
— показывающий 7
— рабочий 10
— регистрирующий 9
чувствительность 14
Статистические характеристики по-
грешностей 22
Схема структурная 11
Счетчики:
объемные 149
скоростные 147

Т

Температура:
основные понятия 38
свободных концов термоэлектри-
ческих термометров 56
температурные шкалы 38
точки реперные 38
цветовая 94
яркостная 89
Тензопреобразователь 137
Термометр:
манометрический газовый 43
— жидкостный 45
— конденсационный 46
— контактный 43

сопротивления медный 71
— платиновый 70
— полупроводниковый 72
термоэлектрический 47

Титрование:

автоматическое 310
амперометрическое 316
кондуктометрическое 315
кулонометрическое 312
общие вопросы 310
объемное 312

Трубка Пито 179

Тягомер 114

Тягонапоромер 114

У

Уравнение расхода:
несжимаемой жидкости 152
газа, пара 153

Уровнемер:

акустический 204
буйковый 196
гидростатический 197
емкостной 199
омический 200
поплавковый 194
радиоизотопный 201
сыпучих тел 205
указательные стекла 193

Усилитель электронный ламповый 67

Условия измерения контактными преобразователями температуры:
газовых потоков 84

твердых тел и поверхностей 81

Условия нормальные 19

Устройства сужающие стандартные:
диафрагма 160

коэффициент расхода 152
сопло 162
сопло Вентури 162
схемы соединительных линий 165

Х

Характеристика средств измерения:
динамическая 16
статическая 11

Характеристики информационные средств измерений 33

Хроматографический метод анализа:
детектор пламенно-ионизационный 379

— пламенно-фотометрический 381

— термокондуктометрический 378

— электронного захвата 382

дозатор 375

испаритель 375

колонка 369

общие сведения 368

Ч

Чувствительность средств измерений 13

Ш

Шкала температурная:

термодинамическая 39

международная практическая 40

Э

Элементы нормальные 63

Энтропия 33

Эффект термоэлектрический 47

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Раздел первый	
ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ИЗМЕРЕНИЯХ, СРЕДСТВАХ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ПОГРЕШНОСТЯХ	
<i>Глава</i> 1. Основные понятия об измерениях и средствах измерений . . .	4
§ 1.1. Основные понятия об измерениях	4
§ 1.2. Средства измерений и их основные элементы	6
§ 1.3. Статические характеристики и чувствительность измерительных приборов	11
§ 1.4. Понятие о динамических характеристиках измерительных приборов	15
<i>Глава</i> 2. Основные сведения о погрешностях средств измерения	17
§ 2.1. Погрешности измерительных приборов	17
§ 2.2. Статистические характеристики погрешностей средств измерения	22
§ 2.3. Методы повышения точности измерений	28
§ 2.4. Информационные характеристики средств измерения	33
Раздел второй	
ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР	
<i>Глава</i> 3. Основные понятия	38
§ 3.1. Температурные шкалы	38
§ 3.2. Классификация приборов для измерения температур	41
<i>Глава</i> 4. Манометрические термометры	42
<i>Глава</i> 5. Термоэлектрические термометры	47
§ 5.1. Термоэлектрический эффект	47
§ 5.2. Включение третьего проводника в цепь термоэлектрического преобразователя	49
§ 5.3. Поправка на температуру свободных концов термоэлектрического преобразователя	50
§ 5.4. Термоэлектродные материалы и термоэлектрические преобразователи	51
§ 5.5. Способы компенсации изменения температуры свободных концов термоэлектрического преобразователя	56
§ 5.6. Приборы для измерения термоэлектродвижущих сил	58
<i>Глава</i> 6. Термометры сопротивления	68
§ 6.1. Общие сведения. Материалы для изготовления и устройство термометров сопротивления	68
§ 6.2. Измерительные приборы термометров сопротивления	73

<i>Глава</i> 7. Общие условия измерения температуры контактными термопреобразователями	81
§ 7.1. Измерение температуры твердых тел и поверхностей	81
§ 7.2. Измерение температур газовых потоков	84
<i>Глава</i> 8. Пирометры излучения	86
§ 8.1. Теоретические основы измерения температуры	86
§ 8.2. Квазимонохроматические пирометры	91
§ 8.3. Пирометры спектрального отношения (цветовые)	94
§ 8.4. Пирометры полного излучения	95

Раздел третий

ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ СИГНАЛОВ И СИСТЕМЫ ПЕРЕДАЧ ПОКАЗАНИЙ НА РАССТОЯНИИ

<i>Глава</i> 9. Преобразователи электрической аналоговой и дискретно-цифровой (частотной) ветви	98
§ 9.1. Преобразователи, выполненные по схеме компенсации перемещений	98
§ 9.2. Преобразователи, выполненные по схеме силовой компенсации	103
§ 9.3. Частотные электрические преобразователи	105
<i>Глава</i> 10. Преобразователи пневматической ветви	106
§ 10.1. Преобразователи, выполненные по схеме силовой компенсации	107
§ 10.2. Преобразователи, выполненные по схеме компенсации перемещений	108
§ 10.3. Электропневматические и пневмоэлектрические преобразователи	110

Раздел четвертый

ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ

<i>Глава</i> 11. Основные понятия	113
§ 11.1. Единицы давления	113
§ 11.2. Классификация приборов для измерения давления	114
<i>Глава</i> 12. Жидкостные приборы	114
§ 12.1. Приборы с видимым уровнем	115
§ 12.2. Приборы без видимого уровня	117
<i>Глава</i> 13. Приборы измерения давления с упругими чувствительными элементами (деформационные)	124
§ 13.1. Приборы с трубчатыми пружинами	125
§ 13.2. Мембранные и сильфонные приборы	130
<i>Глава</i> 14. Основные сведения о выборе, установке и защите от агрессивных сред приборов давления	134
<i>Глава</i> 15. Электрические манометры и вакуумметры	136
§ 15.1. Манометры сопротивления	136
§ 15.2. Пьезоэлектрические манометры	138
§ 15.3. Теплопроводные манометры	140
§ 15.4. Ионизационные вакуумметры и манометры	141

Раздел пятый

ИЗМЕРЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА И РАСХОДА

<i>Глава 16.</i> Основные понятия; единицы	143
<i>Глава 17.</i> Измерители количества жидкости и газа	146
§ 17.1. Объемные счетчики для жидкостей	146
§ 17.2. Скоростные счетчики для жидкостей	147
§ 17.3. Счетчики количества газов	149
<i>Глава 18.</i> Расходомеры переменного перепада давлений	150
§ 18.1. Основы теории	150
§ 18.2. Стандартные сужающие устройства	160
§ 18.3. Особые случаи измерения расхода методом переменного перепада давлений	163
§ 18.4. Основные правила соединения сужающих устройств с дифманометром	165
<i>Глава 19.</i> Расходомеры динамического давления	170
<i>Глава 20.</i> Расходомеры постоянного перепада давлений	174
<i>Глава 21.</i> Расходомеры переменного уровня	180
<i>Глава 22.</i> Бесконтактные расходомеры	184
§ 22.1. Электромагнитные расходомеры	184
§ 22.2. Ультразвуковые расходомеры	188
§ 22.3. Калориметрические расходомеры	190

Раздел шестой

ИЗМЕРЕНИЕ УРОВНЯ ЖИДКОСТЕЙ И СЫПУЧИХ ТЕЛ

<i>Глава 23.</i> Уровнемеры для жидкостей и сыпучих тел	193
§ 23.1. Указательные стекла	193
§ 23.2. Поплавковые уровнемеры	194
§ 23.3. Гидростатические уровнемеры	197
§ 23.4. Электрические уровнемеры	199
§ 23.5. Радионуклидные уровнемеры	201
§ 23.6. Ультразвуковые и акустические уровнемеры	204
§ 23.7. Уровнемеры для сыпучих тел	205

Раздел седьмой

МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ ДЛЯ АНАЛИЗА СОСТАВА И ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ВЕЩЕСТВ

<i>Глава 24.</i> Общие сведения. Классификация методов и приборов для анализа состава и измерения параметров веществ	207
<i>Глава 25.</i> Кондуктометрический метод анализа	212
§ 25.1. Основные понятия и физико-химические основы	212
§ 25.2. Контактные кондуктометрические приборы	218
§ 25.3. Бесконтактная низкочастотная кондуктометрия	220
§ 25.4. Бесконтактная высокочастотная кондуктометрия	221
§ 25.5. Измерительные схемы высокочастотных бесконтактных кондуктометров	226
§ 25.6. Интегральный метод измерения электрической проводимости	227

Глава 26. Потенциометрический метод анализа	229
§ 26.1. Физико-химические основы метода	229
§ 26.2. Измерительная ячейка для потенциометрических измерений	233
§ 26.3. Приборы для потенциометрических измерений	238
§ 26.4. Температурная компенсация при измерении рН	241
Глава 27. Вольтамперметрия	243
§ 27.1. Классические полярографы	245
§ 27.2. Полярографы переменного тока	250
§ 27.3. Осциллографические полярографы	255
Глава 28. Диэлькометрический метод анализа	256
§ 28.1. Основные определения. Эквивалентные схемы замещения датчика	256
§ 28.2. Методы и приборы для измерения диэлектрических характеристик веществ	261
Глава 29. Оптические методы анализа растворов	266
§ 29.1. Фотоэлектрические рефрактометры	266
§ 29.2. Абсорбционно-оптический метод	270
§ 29.3. Люминесцентный метод	273
§ 29.4. Поляризационно-оптические методы	277
§ 29.5. Фотоэлектрические нефелометры и турбидиметры	281
Глава 30. Методы измерения концентрации растворов по температурной депрессии и давлению насыщенных паров	284
Глава 31. Радиоизотопный метод анализа жидкостей	286
Глава 32. Измерение плотности жидкостей	290
§ 32.1. Поплавковые плотномеры	291
§ 32.2. Весовые плотномеры	293
§ 32.3. Гидростатические плотномеры	296
§ 32.4. Вибрационные плотномеры	297
§ 32.5. Радиоизотопные плотномеры	300
Глава 33. Измерение вязкости	302
§ 33.1. Вискозиметры истечения (капиллярные вискозиметры)	303
§ 33.2. Вискозиметры с падающим шариком	304
§ 33.3. Ротационные вискозиметры	305
§ 33.4. Вибрационные вискозиметры	307
Глава 34. Автоматическое титрование	310
§ 34.1. Основные определения, классификация и характеристика методов титрования	310
§ 34.2. Автоматические объемные титрометры	319
Глава 35. Оптико-абсорбционный метод анализа газов	321
§ 35.1. Физические основы метода	321
§ 35.2. Газоанализаторы инфракрасного поглощения	324
§ 35.3. Газоанализаторы ультрафиолетового поглощения	329
Глава 36. Термокондуктометрические газоанализаторы	331
Глава 37. Терромагнитные газоанализаторы	335

<i>Глава 38. Пневматические газоанализаторы</i>	338
§ 38.1. Дроссельные газоанализаторы	339
§ 38.2. Струйные газоанализаторы	342
<i>Глава 39. Электрохимические газоанализаторы</i>	343
§ 39.1. Кондуктометрические газоанализаторы	343
§ 39.2. Кулонометрические газоанализаторы	345
§ 39.3. Полярографические газоанализаторы	349
<i>Глава 40. Методы определения микроконцентрации токсичных и взрыво- опасных газов</i>	352
§ 40.1. Термохимические газоанализаторы	353
§ 40.2. Пламенно-ионизационные газоанализаторы	356
§ 40.3. Аэрозольно-ионизационные газоанализаторы	358
§ 40.4. Фотоколориметрические газоанализаторы	361
<i>Глава 41. Масс-спектрометрический метод анализа состава газов</i>	363
§ 41.1. Масс-спектрометр с разделением ионов в магнитном поле	364
§ 41.2. Времяпролетный масс-спектрометр	366
<i>Глава 42. Хроматографический метод анализа</i>	368
§ 42.1. Общие сведения. Физические основы метода	368
§ 42.2. Газовый хроматограф и его основные элементы	375
<i>Глава 43. Автоматизированные и автоматические системы контроля</i>	383

Раздел восьмой

ВЛАГОМЕРЫ ДЛЯ ГАЗОВ И СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ

<i>Глава 44. Методы и приборы (гигрометры) для измерения влажности газов</i>	393
§ 44.1. Психрометрический метод	394
§ 44.2. Метод точки росы	396
§ 44.3. Сорбционные методы	397
<i>Глава 45. Методы и приборы для измерения влажности твердых тел</i>	401
§ 45.1. Кондуктометрический метод	403
§ 45.2. Дизелькометрический метод	404
§ 45.3. Сверхвысокочастотный метод	407
§ 45.4. Оптический метод	409
§ 45.5. Метод ядерного магнитного резонанса	412
§ 45.6. Термовакuumный и теплофизический методы	413
Список литературы	415
Предметный указатель	416