

Справ.

3/III 76

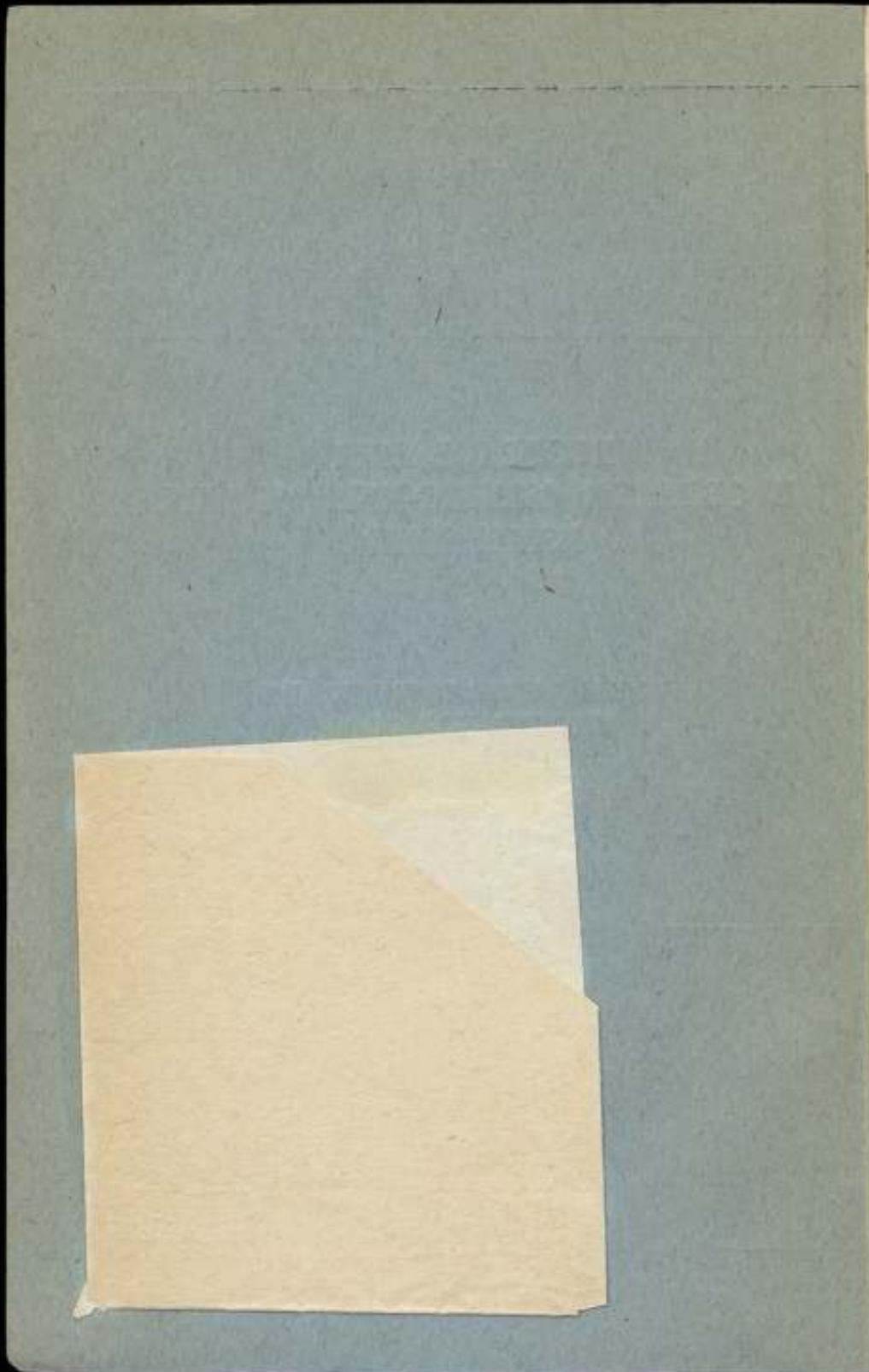
ВСЕСОЮЗНЫЙ
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИИ им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ИССЛЕДОВАНИЯ
В ОБЛАСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ИЗМЕРЕНИЙ

ТРУДЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ
ИНСТИТУТОВ СССР

ВЫПУСК 161 (221)





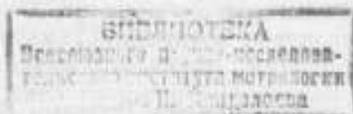
ВСЕСОЮЗНЫЙ
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИИ им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ИССЛЕДОВАНИЯ
В ОБЛАСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ИЗМЕРЕНИЙ

ТРУДЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ИНСТИТУТОВ СССР

ВЫПУСК 161 (221)

Под редакцией
доктора технических наук Д. К. КОЛЛЕРОВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
МОСКВА 1975

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

В. О. Арутюнов (председатель), И. Н. Александрова (секретарь), С. В. Горбачевич, А. Н. Гордов, Е. Ф. Долгинский, Л. К. Каяк, Д. К. Коллеров, Е. Д. Колтик, И. Н. Кротков, В. Л. Лассан, Г. М. Малышев, Б. Н. Олейник, Т. Б. Рождественская, Ю. В. Тарбеев, Д. Ф. Тартаковский, А. М. Федоров, Е. Н. Чечурина, К. П. Широков, М. Ф. Юдин.

*Ответственный редактор
доктор технических наук
профессор В. О. АРУТЮНОВ*

© Всесоюзный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева (ВНИИМ), 1975.

И 30104—000
085(02)—75

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сборник начинается статьей, где описываются эталонная рН-метрологическая установка. Описывается конденсационно-гравиметрическая установка высокой точности для гигрометрии и установка для приготовления газовых смесей весовым методом на уровне точности рабочих эталонов.

Описывается создание образцовой аппаратуры в области измерения вязкости. Излагается теория переносного капиллярного дозатора для приготовления поверочных газовых смесей малых и микроконцентраций с включением емкости, наполненной дозируемым газом-загрязнителем после дозирующих капилляров, приводятся результаты испытания электролитической ячейки для дозирования микроконцентраций хлора.

Ряд статей посвящен результатам исследований, связанных с практикой измерения, поверочной деятельностью и определениями свойств вещества. Приводятся результаты исследования электропроводности растворов лития янтарнокислого и натрия салициловокислого в системе этанол—вода. Проведенные исследования коэффициентов распределения в системе вода—нефтепродукты—четыреххлористый углерод имеют большое значение для оценки и обоснования возможности создания универсального прибора для измерения содержания нефтепродуктов в сточных водах. Рассматриваются такие вопросы, как измерение плотности и температурных коэффициентов плотности диметил- и дибутилсебацата, измерение плотности образцовыми ареометрами, возможность замены бензола нетоксичными жидкостями при проверке ареометров, исследуется поправка на влияние жидкости, остающейся на стенках капиллярного вискозиметра. Представляет интерес статья, в которой рассматриваются метрологические особенности измерения микроконцентраций газов, связанные с массопереносом через соединительные элементы. Излагаются материалы по составлению универсальной программы расчета ЯМР-спектров молекул.

Некоторые статьи носят методический характер. Описывается дифференциальный спектроскопический метод определения фенолов в маслах, позволяющий существенно снизить погрешности, обусловленные наличием примесей; метод определения коэффициента преобразования концентрации фенолов в маслах при подготовке проб отгонкой с паром и аналитические методы определения содержания микроконцентраций химически активных газов. Приводятся результаты сравнительных испытаний отечественных и зарубежных влагомеров зерна и согласования точностных характеристик приборов при построении поверочной схемы влагомеров твердых веществ и материалов.

Представляют интерес статьи, посвященные конструированию приборов. Так, описывается метод расчета спиральной пружины с большими деформациями, автоматическое электронное устройство для точного поддержания температуры в термоста-тах и автоматическое дозирующее устройство для объемного анализа.

Редактор



ЭТАЛОННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ ЕДИНИЦЫ pH

Основным средством измерения pH являются измерительные приборы — pH-метры, основанные на электрометрическом методе измерений э.д.с. гальванического элемента. Вследствие изменчивости характеристик этого элемента pH-метр настраивается по буферным растворам, pH которых известен.

Для сохранения единства измерений pH в СССР принята шкала pH водных растворов (ГОСТ 10170—62), применяемая также в странах — членах СЭВ [1]. Она воспроизводится значениями pH пяти буферных растворов, устанавливаемыми путем измерения э.д.с. водородно-хлорсеребряного элемента в цепи без переноса ионов. Значения pH, согласно ГОСТ 10170—62, были установлены с точностью до 0,01 ед. pH. Между тем широкое внедрение pH-метрии в народное хозяйство, требования медицины и биологии, а также появление отечественных pH-метров повышенной точности поставили перед метрологическими учреждениями задачу создания измерительной аппаратуры, которая позволяла бы воспроизводить единицу pH с точностью до тысячных долей. Во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева в период с 1965 по 1972 г. была проведена работа по созданию и исследованию эталонной установки для воспроизведения единицы pH.

Применявшиеся ранее приборы и электрометрический метод [2] позволяют измерять э.д.с. водородно-хлорсеребряного элемента с точностью, достаточной для получения воспроизводимых значений pH в пределах 0,002 ед. pH. Однако термостатирующие устройства, а также конструкция электролитических ячеек не обеспечивают необходимого постоянства температуры — в пределах 0,02—0,05°C.

При создании эталонной установки были учтены рекомендации СЭВ [1] и данные работ [2, 3, 4]. Установка для воспроизведения pH растворов состоит из: 1) измерительной части, содержащей измерительные приборы, блок получения и очистки водорода, блок предварительного насыщения раствора водородом и щит с цепью питания электролизера, переключателями и само-

пишущим милливольтметром; 2) термостатирующего устройства — водяного термостата ТВ-3М, сконструированного во ВНИИМ; 3) электролитической ячейки с электродами.

Для измерения э.д.с. изучаемого гальванического элемента использован высокоомный потенциометр Р-345 класса точности 0,001.

Получение водорода осуществляется с помощью электролизера [5], использовавшегося ранее в работах [2, 6]. Высота наружного цилиндра электролизера 560 мм, диаметр 45 мм, размеры катода $1 \times 120 \times 80$ мм, размеры анода $1 \times 186 \times 80$ мм. Максимальная сила тока 5 А. Пробка, закрывающая внешний цилиндр, выполнена из фторопласта.

Блок очистки водорода состоит из трех склянок и реакционного сосуда, помещенного в трубчатую печь 3 (рис. 1). Он предназначен для очистки электролитического водорода от капель щелочи, CO_2 и кислорода. Одна из склянок, соединяющаяся непосредственно с электролизером, заполняется разбавленной 1 : 10 серной кислотой, вторая — дистиллированной водой, третья — баритовой водой. Последняя склянка соединяется с реакционным сосудом, в котором водород очищается от следов кислорода.

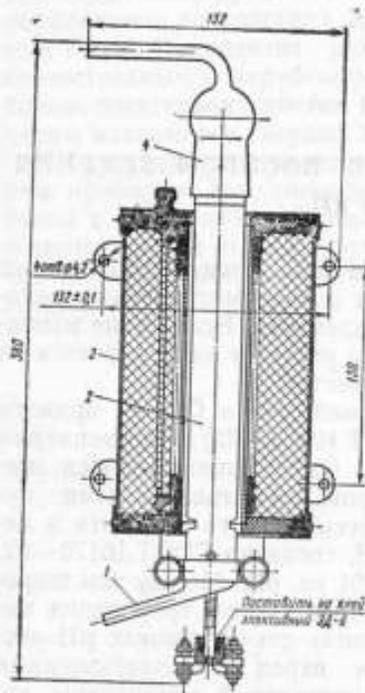


Рис. 1. Печь для контактной очистки водорода от кислорода

Способ очистки [7] основан на восстановлении следов кислорода водородом в присутствии палладиевого катализатора, нагретого до 200°C . Реакционный сосуд 2 представляет собой трубку диаметром 30 мм, один конец которой оканчивается шлифом 4, а второй 1 — загнут и имеет меньший диаметр. Второй конец присоединяется к водяному холодильнику. На шлиф надевается колпачок с отводом для соединения с последней склянкой. Внизу в сосуд впаина пробирка для термометра, внутри сосуда находится кольцо из пористого стекла, на котором помещается палладированный асбест слоем 16 см. Для приготовления палладиевого катализатора применяется очищенный волокнистый асбест и хлористый палладий. Асбест очищается способом [8]: 100 г волокнистого асбеста квалификации ч. помещается в фарфоро-

вый стакан емкостью 1 л, и к нему добавляется 500 мл разбавленной 1:1 соляной кислоты квалификации х.ч. Полученная масса нагревается на водяной бане при температуре $\sim 70^{\circ}\text{C}$ в течение 15 ч. Затем асбест многократно промывается теплой дистиллированной водой, отсасывается на фильтре из пористого стекла и высушивается в сушильном шкафу при температуре $\sim 160^{\circ}\text{C}$. Нанесение палладия на асбест производится способом [9] с некоторыми изменениями. Чистый высушенный асбест равномерно пропитывается спиртовым 1-процентным раствором хлористого палладия, затем высушивается в сушильном шкафу при 60°C и прокаливается в муфеле при 600°C . Полученным асбестом заполняется реакционный сосуд.

Блок предварительного насыщения раствора водородом состоит из сатуратора и колбы емкостью 1 л. Все соединения на пути прохождения водорода от электролизера до ячеек выполнены либо на шлифах, либо полиэтиленовыми трубками.

Термостат ТВ-3М состоит из трех камер (рис. 2). Камера 5

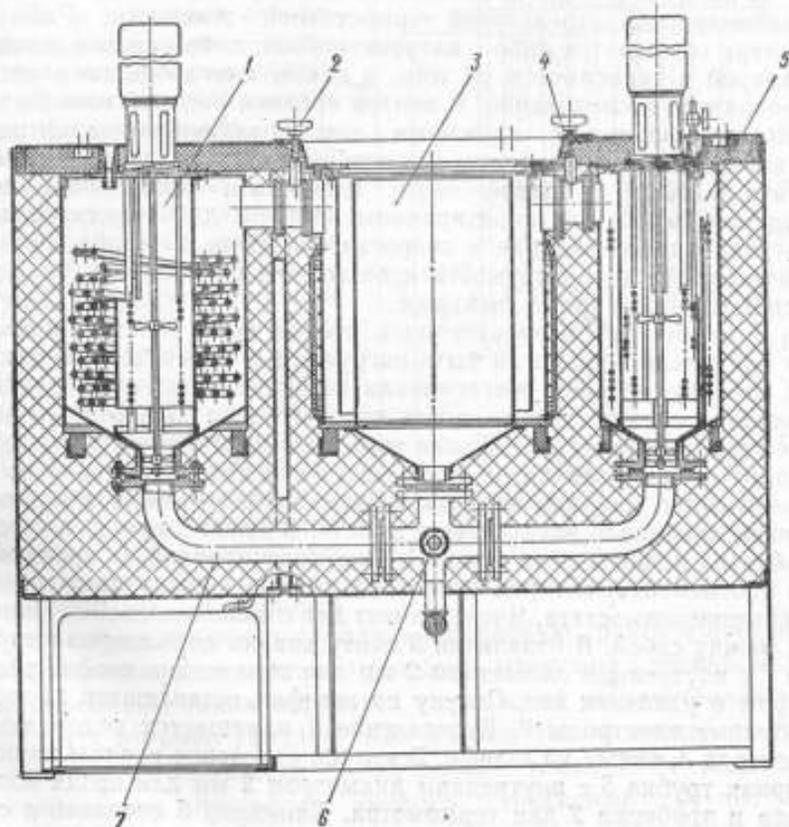


Рис. 2. Схема термостатной ванны

служит для подогрева термостатирующей жидкости от 25 до 95°C, камера 1 — для охлаждения жидкости от 25 до 0°C, камера 3 является рабочей: при измерениях в нее погружаются электролитические ячейки. В нагревательную камеру вмонтированы два нагревателя: один для форсированного нагрева, другой, основной, — для поддержания постоянства температуры термостатной жидкости. Каждый нагреватель соединен с контактными термометрами. В камере находятся также змеевик для подачи охлаждающей водопроводной воды и мешалка с турбинкой. С помощью последней термостатная жидкость из нагревательной камеры через кран 6 по трубопроводу 7 подается в рабочую камеру и через клапан 4 возвращается обратно. В охлаждающую камеру вмонтированы змеевик испарителя холодильного агрегата ФАК-0,7, нагреватель для автоматического регулирования температуры и мешалка с турбинкой. В рабочую камеру термостатная жидкость подается через кран 6 и через клапан 2 возвращается в охлаждающую камеру.

В рабочей камере расположены два экрана, обеспечивающие равномерное распределение термостатной жидкости. Рабочая камера сообщается либо с нагревательной, либо с охлаждающей камерой в зависимости от того, в каком диапазоне температур проводится исследование. В центре крышки рабочей камеры укреплены колонка с клеммами для подключения электрода и контрольный термометр. Емкость всех трех камер термостата ~140 л. В правой части термостата расположен щит управления, на нем смонтированы приборы для регулирования нагрева, охлаждения и скорости вращения мешалок. Размеры рабочей камеры термостата позволяют проводить измерения одновременно с тремя ячейками.

В работе [2] использовались ячейки двух конструкций, но ни одна из них не могла быть погружена в термостатную ванну на глубину, которая обеспечивала бы постоянство температуры раствора с точностью до сотых долей градуса Цельсия во всем исследуемом диапазоне. Кроме того, заполнение ячеек раствором в присутствии воздуха не позволяло исключить влияние CO_2 , а закрепление трех или четырех электродов и термометра в одной пробке создавало неудобство в работе. В связи с этим была разработана новая ячейка (рис. 3). Она смонтирована на крышке 1 из асбоцемента, которая вставляется в соответствующее гнездо в крышке термостата. Ячейка имеет два отделения, сообщающиеся между собой. В отделении 8 снизу впаяна капиллярная трубка 7 с внутренним диаметром 2 мм для заполнения ячейки раствором и удаления его. Сверху на шлифах вставляются хлорсеребряные электроды 9. В отделение 4 помещается водородный электрод 3, также на шлифе. В это же отделение впаяны капиллярная трубка 5 с внутренним диаметром 2 мм для ввода водорода и пробирка 2 для термометра. Капилляр 5 соединен с сатуратором 6. Пробирка 2 заполнена водой. Длина ее равна глу-

бине погружения термометра до измеряемой температуры. Такую же длину имеют трубки, впаянные над отверстиями для ввода в ячейку электродов. Это позволяет погружать ячейки в термостат на глубину до 30 см, исключает возможность изменения концентрации раствора вследствие конденсации паров и уменьшает влияние перепада температуры на показания термометров. Температура раствора в ячейках измеряется равноделенными ртутными термометрами (ГОСТ 13646-68), имеющими цену деления $0,01^{\circ}\text{C}$ в интервале $0-60^{\circ}\text{C}$ и $0,02^{\circ}\text{C}$ в интервале $60-100^{\circ}\text{C}$. Благодаря выбранным размерам отделений ячейки и их взаимному расположению по высоте отделение с хлорсеребряными электродами заполнялось раствором полностью, а отделение с водородным электродом — только на $\frac{1}{3}$ погружения последнего. Емкость ячейки составляет 150 мл, емкость сатуратора 50 мл. Водородный электрод представляет собой платиновую пластинку толщиной 0,12 мм и размером $1 \times 1 \text{ см}^2$, впаянную в стеклянную трубку диаметром 6 мм. На трубке имеется конус, приточенный к соответствующему отверстию в ячейке. В нижнюю часть трубки заливается небольшое количество ртути для электрического контакта. Основой хлорсеребряного электрода служит платиновая проволока диаметром 0,5 мм и длиной 30 мм, одним концом впаянная в стеклянную трубку с конусом, приточенным к соответствующему отверстию в ячейке. Шлифы выполнены таким образом, что каждый из электродов может быть взаимно заменен. Как ячейки, так и электроды изготовлены из химически устойчивого стекла ХУ-1. Для хранения готовых электродов имеются стеклянные сосуды, закрывающиеся крышками из оргстекла с отверстиями под шли-

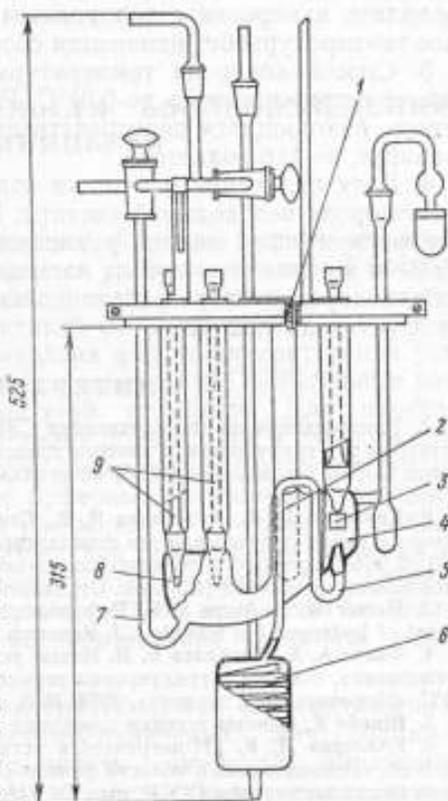


Рис. 3. Схема электролитической ячейки

фов. Шлифы выполнены таким образом, что каждый из электродов может быть взаимно заменен. Как ячейки, так и электроды изготовлены из химически устойчивого стекла ХУ-1. Для хранения готовых электродов имеются стеклянные сосуды, закрывающиеся крышками из оргстекла с отверстиями под шли-

фы. Проведенные испытания установки позволяют сделать следующие выводы.

1. Термостатирующая часть обеспечивает постоянство температуры раствора в ячейках с точностью до $0,02^{\circ}\text{C}$ в интервале $10-60^{\circ}\text{C}$ и $0,03-0,04^{\circ}\text{C}$ в интервалах $0-10^{\circ}\text{C}$ и $60-95^{\circ}\text{C}$. Температура раствора в каждой ячейке отличается не более чем на $0,02^{\circ}\text{C}$.

2. Конструкция электролитической ячейки дает возможность проводить измерения с водородным электродом во всем интервале температуры без изменения состава раствора.

3. Способ контроля температуры раствора позволяет измерить ее с погрешностью до $0,01^{\circ}\text{C}$. Разницы в показаниях термометров, находящихся непосредственно в растворе ячейки и в пробирке, не наблюдается.

4. Блок получения и очистки водорода обеспечивает получение водорода необходимой чистоты. При выбранной конструкции электролитической ячейки равновесие элемента достигается через 3-4 ч с момента начала насыщения водородного электрода. Э.д.с. водородно-хлорсеребряного элемента измеряется с погрешностью до $0,02$ мВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рекомендация по стандартизации СЭВ РС 1523-68 «Шкала рН водных растворов для градуировки и поверки средств измерений рН». Указатель стандартов СЭВ и рекомендаций СЭВ по стандартизации. М., Изд-во стандартов, 1973, с. 42.

2. Коллеров Д. К., Кузнецова Н. В., Скорик И. Л. Хлорсеребряный полувладелец и метод определения его стандартного потенциала в целях безпереноса. В сб. «Исследования в области физико-химических измерений». Труды институтов Комитета, вып. 68 (128), М., Стандартиза, 1963, с. 42-58.

3. Hamer W. J., Akree S. F., Potenziometric method for the accurate measurement of hydrogen-ion activity, „J. Research NBS“, 1939, v. 23, p. 647-662.

4. Фаянс А. Х., Чекулаев В. П. Новые установки для прецизионного термостатирования, поверки и градуировки термощупов в области от 0 до 100°C . «Измерительная техника», 1968, № 8, с. 83-93.

5. Швабе К. Основы техники измерения рН. М., ИИЛ, 1962, с. 471.

6. Коллеров Д. К. рН-метрическая установка для метрологических работ. В сб. «Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 96 (156), М., Изд-во стандартов, 1968, с. 25-34.

7. Kamula W., Sloda R. Apparatus for purification of hydrogen from traces of oxygen, „Chemia Analit“, 1963, v. 8, N 4, p. 629.

8. Карякин Ю. В., Ангелов В. И. Чистые химические реактивы, Госхимиздат, 1955, с. 583.

9. Брауэр Г. Руководство по препаративной неорганической химии, М., ИИЛ, 1956, с. 724.

Поступила в редакцию
30/XI 1973 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОЧНОСТИ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ ЕДИНИЦЫ pH

Единица pH воспроизводится с помощью первичного эталона, точность которого определяется уровнем наивысшей точности измерений в стране [1]. Необходимость создания эталона подтверждена многолетней практикой метрологических работ в области pH-метрии. В состав эталона входят измерительная установка (см. стр. 5—10) и носители единицы pH — буферные растворы, которые аттестуются на этой установке. Для передачи единицы pH от первичного эталона образцовым и рабочим средствам измерений в поверочную схему введен рабочий эталон, представляющий собой набор буферных растворов. В отличие от набора эталонных буферных растворов он не содержит добавок хлористого натрия, необходимых для определения значения pH с помощью электрометрического метода в цепи без переноса ионов [2]. Настоящие исследования были проведены с целью определения погрешности воспроизведения эталоном единицы pH.

Эталон единицы pH характеризуется как систематическими, так и случайными погрешностями измерений. Для диапазона 2÷9 ед. pH случайная погрешность измерений, выраженная в виде среднего квадратического отклонения результата измерений, не превышает 0,004 ед. pH [2]. Для этого диапазона шкалы pH систематическая погрешность определяется условием, принятым при расчете коэффициента активности иона хлора, согласно которому параметр a уравнения Дебая—Гюккеля может иметь любые значения в интервале 4—6 А. Как показано в [2, 3], это дает погрешность $\pm 0,01$ ед. pH.

Основной задачей являлось изучение погрешностей в диапазоне шкалы 6—8 ед. pH с целью достижения более высокой точности — до тысячных долей единицы pH (1). Теоретическое исследование эталона в этом узком диапазоне шкалы pH проводилось с целью определения систематической погрешности. Для

расчета рН при измерении э.д.с. гальванического элемента без переноса ионов использовано уравнение

$$\text{pH} = \text{pH}^{\circ} + \lg \gamma_{\text{Cl}^-}^{\circ}, \quad (1)$$

где pH° — функция кислотности рН при нулевой концентрации хлор-иона, добавленного к буферному раствору [2]; $\gamma_{\text{Cl}^-}^{\circ}$ — ионный коэффициент активности при нулевой концентрации хлор-иона. При расчете коэффициента активности было принято условие Бейтса—Гугенгейма [2, 3], согласно которому произведение Ba уравнения Дебая—Гюккеля

$$\lg \gamma_{\text{Cl}^-}^{\circ} = \frac{AV\sqrt{\mu}}{1 + BaV\sqrt{\mu}} \quad (2)$$

(где A и B — константы, зависящие от свойств растворителя и температуры; μ — ионная сила раствора; a — параметр, учитывающий расстояние между ионами) принято постоянным и равным $1,5 \text{ моль}^{-1/2} \cdot \text{кг}^{1/2}$ при всех температурах. Согласно [2, 3], погрешность воспроизведения единицы рН должна уменьшиться до 0,001 ед. рН. Таким образом, основная составляющая систематической погрешности (0,01 ед. рН) при расчете рН по уравнению (1) была исключена.

Проведем анализ составляющих неисключенной систематической погрешности, вызванной погрешностями измерения величин, входящих в уравнение (1). Величину pH° находят путем экстраполяции значений рН, полученных с различными добавками хлорида натрия, на нулевую концентрацию хлорида, используя уравнение линейной зависимости рН от $\lg m_{\text{Cl}^-}$ (2),

$$\text{pH} = - \frac{(E - E^{\circ})F}{2,3026 RT} - \lg m_{\text{Cl}^-}, \quad (3)$$

где E — э.д.с. водородно-хлорсеребряного элемента без переноса, используемого в эталоне, измеренная в буферных растворах с добавками хлорида натрия; R — газовая постоянная; T — температура (К); F — постоянная Фарадея; m_{Cl^-} — концентрация хлор-ионов в растворе; E° — стандартный потенциал хлорсеребряного электрода, измеренный независимым способом [4] в соответствии с уравнением

$$E^{\circ} = E_{\text{нзм}}^{\circ} \frac{2 \cdot 2,3026 RT}{F} (\lg m_{\text{HCl}} + \lg \gamma_{\text{HCl}}), \quad (4)$$

где m_{HCl} и γ_{HCl} — концентрация и средний коэффициент активности соляной кислоты; $E_{\text{нзм}}^{\circ}$ — измеряемая в растворах соляной кислоты э.д.с. водородно-хлорсеребряного элемента без переноса. В соответствии с (1) и (3) к неисключенным систематическим погрешностям должны быть отнесены погрешности, обус-

довленные измерением э.д.с. и температуры, приготовлением растворов концентрации m_{Cl^-} , использованием постоянных R , F и величины стандартного потенциала, а также неисключенный остаток систематической погрешности, связанный с расчетом коэффициента активности по уравнению (2).

Приведем обозначения и расчет составляющих неисключенной систематической погрешности, выраженных в единицах рН:

1) ΔE — погрешность измерения э.д.с., предел которой определяется классом точности потенциометра (0,001). В диапазоне шкалы 6—8 ед. рН значения измеряемых э.д.с. составляют около 700 мВ. Следовательно, погрешность не превышает 0,007 мВ, т. е. 0,00012 ед. рН (при 25°C 59 мВ соответствуют 1 ед. рН [3]).

2) $\Delta E_{\text{изм}}^0$ — часть погрешности определения стандартного потенциала ΔE^0 , возникающая вследствие измерения э.д.с. при определении E^0 , также определяется классом точности потенциометра. $E_{\text{изм}}^0$ составляет 400 мВ, следовательно, $\Delta E_{\text{изм}}^0$ не превышает 0,00007 ед. рН. Для определения ΔE^0 следует учесть погрешности по пп. 7 и 9 согласно уравнению (4).

3) $\Delta E_{\text{н}}$ — погрешность, вызванная нестабильностью э.д.с. электродной системы водородно-хлорсеребряного элемента, составляет $\sim 0,02$ мВ, что соответствует 0,0003 ед. рН.

4) ΔT_1 — погрешность, возникающая вследствие погрешности измерения температуры, — составляет 0,01°C. С учетом погрешности перехода от практической к термодинамической шкале температур, которую принимаем равной 0,005°C, суммарная погрешность составляет 0,015°C. При изменении температуры на 5°C значение температурного коэффициента RT/F изменяется на 0,001 В [3], следовательно, значение погрешности 0,015°C соответствует 0,000045 ед. рН.

5) ΔT_2 — погрешность, возникающая вследствие непостоянства температуры в термостате, — составляет 0,02°C в диапазоне 15—40°C [1], что соответствует 0,00006 ед. рН.

6) ΔT_3 — погрешность, возникающая при изменении рН буферного раствора вследствие непостоянства температуры. Для растворов фосфатов, воспроизводящих шкалу от 6 до 8 ед. рН при 25°C, dpH/dT составляет 0,003 ед. рН/°C, а на 0,02°C — 0,00006 ед. рН.

7) $\Delta \lg m_{\text{Cl}^-}$, $\Delta \lg m_{\text{HCl}}$ — погрешность, обусловленная неточностью взвешивания на аналитических и технических весах, применяемых при приготовлении растворов, — составляет 0,2 мг и 0,001% соответственно. Это дает погрешность в концентрации растворов, вызывающую изменение не более чем на 0,0003 ед. рН.

8) $\Delta \lg \gamma_{\text{Cl}^-}^0$ — погрешность вследствие неточности значений коэффициентов активности иона хлора; вычисляется путем дифференцирования уравнения (2) по всем входящим в него величинам.

нам, кроме $B \cdot a = \text{const}$. Относительные погрешности определения физических констант, входящих в формулу для константы A [2], были взяты из [5]. Погрешность значений ионной силы определялась по уравнению $\Delta \mu_{\pm}^0 = \pm 4 \cdot \Delta m$ ($\Delta \mu_{\pm}^0 = 1 \cdot 10^{-5}$). Погрешность диэлектрической постоянной указана в [6] и составляет 0,1. Расчет дает $\Delta \lg \gamma_{\text{Cl}^-}^0 = 0,0002$ ед. рН.

9) $\Delta \lg \gamma_{\text{HCl}}$ — погрешность вследствие неточности значений среднего коэффициента активности соляной кислоты — не превышает $\Delta \lg \gamma_{\text{Cl}^-}^0$, так как вычисляется по уравнению Гронвола, Ла Мэра и Сэндведа [4], более точно чем (2). Отсюда $\Delta \lg \gamma_{\text{HCl}} \approx 0,0002$ ед. рН.

10) ΔR , ΔF — погрешности, связанные с неточностью газовой постоянной и постоянной Фарадея. Их относительные погрешности, выраженные средним квадратическим отклонением результатов измерений, взяты из [5] и составляют $31 \cdot 10^{-6}$ и $2,8 \cdot 10^{-6}$ соответственно, что вносит поправку $33,8 \cdot 10^{-6}$ ед рН. Ввиду малости эта погрешность в дальнейших расчетах не учитывалась.

Значения составляющих неисключенной систематической погрешности с их дисперсиями S_i^2 приведены в табл. 1.

Таблица 1

Составляющие неисключенной систематической погрешности	Значения составляющих, ед. рН	Дисперсия
ΔE	$12 \cdot 10^{-5}$	$48 \cdot 10^{-10}$
$\Delta E_{\text{изм}}^0$	$7 \cdot 10^{-5}$	$16 \cdot 10^{-10}$
$\Delta E_{\text{н}}$	$30 \cdot 10^{-5}$	$300 \cdot 10^{-10}$ *
ΔT_1	$5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-10}$
$\Delta T_2 = \Delta T_3$	$6 \cdot 10^{-5}$	$12 \cdot 10^{-10}$
$\Delta \lg m$	$30 \cdot 10^{-5}$	$300 \cdot 10^{-10}$ *
$\Delta \lg \gamma$	$20 \cdot 10^{-5}$	$400 \cdot 10^{-10}$ *
		$S_{\Sigma}^2 = 21 \cdot 10^{-8}$

* В расчете участвует дважды.

Величины S_i^2 получены по формуле

$$S_i^2 = \frac{1}{3} \Delta_i^2,$$

где Δ_i — предельные погрешности, указанные выше, кроме $\Delta \lg \gamma$, являющейся средним квадратическим отклонением. Расчет общей дисперсии произведен по уравнению

$$S_{\Sigma}^2 = \frac{1}{3} (\Delta E)^2 + \frac{1}{3} (\Delta E_{\text{изм}}^0)^2 + \frac{2}{3} (\Delta E_{\text{изм}})^2 + \frac{1}{3} (\Delta T_1)^2 + \\ + \frac{1}{3} (\Delta T_2)^2 + \frac{1}{3} (\Delta T_3)^2 + \frac{2}{3} (\Delta \lg m)^2 + 2 (\Delta \lg \gamma)^2, \quad (5)$$

а неисключенная систематическая погрешность вычислена по формуле

$$\theta_{\Sigma} = t_0 S_{\Sigma}. \quad (6)$$

Коэффициент доверительной вероятности t_0 определен графически [7] путем использования значения эксцесса

$$\mathcal{E} = \frac{M_{\text{кв}}}{S_{\Sigma}^2}, \quad (7)$$

где $M_{\text{кв}}$ — сумма центральных четвертых моментов. При доверительной вероятности $q=0,95$, воспользовавшись графиком [7], получим $t_0=1,94$. Тогда, согласно (6), $\theta=0,0009 \approx \approx 0,001$ ед. рН.

Таким образом, абсолютная величина неисключенной систематической погрешности воспроизведения единицы рН эталонном составляет 0,001 ед. рН. Случайная погрешность воспроизведения единицы рН складывается из погрешностей, возникающих вследствие разброса потенциалов электродов, температур в ячейках и ошибок в приготовлении растворов. Она была исследована экспериментально путем определения среднего квадратического отклонения результата измерения. Исследование проводилось с буферным раствором фосфаты 1 : 3,5 [1] в диапазоне температур 15—40°C. В табл. 2 приведены значения температур, функция $\text{рwH}_{\text{изм}}$ и $\text{рwH}_{\text{расч}}$ и их разности $\Delta \text{рwH} = S_i = \text{рwH}_{\text{изм}} - \text{рwH}_{\text{расч}}$ для трех серий измерений. Величину $\text{рwH}_{\text{изм}}$ получали по уравнению (3) для каждой концентрации m_{Cl^-} из средних значений э.д.с. шести элементов. Величину $\text{рwH}_{\text{расч}}$ находили методом наименьших квадратов для линейной зависимости $\text{рwH}_{\text{изм}}$ от концентрации m_{Cl^-} [2].

Среднее квадратическое отклонение $S_{\text{общ}}$ вычисляли по формуле

$$S_{\text{общ}} = \sqrt{\frac{1}{n_{\text{общ}} - 1} \sum S_i^2}, \quad (8)$$

где $n_{\text{общ}}$ — число измерений, определяемое по формуле

$$n_{\text{общ}} = n_{\text{к}} n_{\text{с}} n_{\text{т}}, \quad (9)$$

где $n_{\text{к}}$ — число порций буферного раствора с различными концентрациями хлористого натрия; $n_{\text{с}}$ — число серий измерений; $n_{\text{т}}$ — число температур, при которых были проведены измерения. Оценка среднего квадратического отклонения при $n_{\text{общ}}=59$ равна $S_{\text{общ}}=0,0009$. При числе измерений $n_{\text{общ}} \ll 60$, но не менее 9,

Таблица 2

Температура, °C	Серия измерений											
	I				II				III			
	m_{Cl}	$pW_{H_{расч}}$	$pW_{H_{расч}}$	$\Delta pW_H = S_f$	m_{Cl}	$pW_{H_{расч}}$	$pW_{H_{расч}}$	$\Delta pW_H = S_f$	m_{Cl}	$pW_{H_{расч}}$	$pW_{H_{расч}}$	$\Delta pW_H = S_f$
15	0,02	7,53396	7,53341	-0,00055	0,01	7,54046	7,54646	0,00060	0,01	7,54611	7,54612	-0,00001
	0,03	7,52360	7,52338	+0,00012	0,015	7,54157	7,54131	+0,00055	0,015	7,54117	7,54115	+0,00002
	0,04	7,51330	7,51335	-0,00005	0,02	7,53686	7,53680	+0,00006	0,02	7,53616	7,53617	-0,00001
	0,01	7,50770	7,50760	+0,00010	0,01	7,52803	7,52828	-0,00025	0,01	7,52825	7,52724	+0,00100
0,02	7,51860	7,51770	+0,00090	0,015	7,52415	7,52398	+0,00017	0,015	7,52071	7,52267	-0,00196	
0,03	7,50720	7,50780	-0,00060	0,02	7,51894	7,51898	-0,00004	0,02	7,51911	7,51810	+0,00101	
0,04	7,49830	7,49790	+0,00040									
20	0,01	7,51451	7,51481	-0,00030	0,01	7,51519	7,51505	+0,00014	0,01	7,51586	7,51494	+0,00092
	0,02	7,50854	7,50672	+0,00182	0,015	7,50839	7,50862	-0,00023	0,015	7,50905	7,51037	-0,00132
	0,03	7,49632	7,49692	-0,00060	0,02	7,50434	7,50416	+0,00016	0,02	7,50636	7,50581	+0,00055
	0,04	7,48761	7,48753	+0,00008								
30	0,01	7,50380	7,50638	+0,00258	0,01	7,50406	7,50201	+0,00205	0,01	7,50257	7,50206	+0,00051
	0,02	7,49387	7,49488	-0,00101	0,015	7,49595	7,49753	-0,00158	0,015	7,49595	7,49706	-0,00111
	0,03	7,48688	7,48638	+0,00050	0,02	7,49420	7,49285	+0,00135	0,02	7,49254	7,49306	-0,00052
	0,04	7,47769	7,47788	+0,00019								
35	0,01	7,49692	7,49822	+0,00130	0,01	7,49543	7,49615	+0,00072	0,01	7,49493	7,49450	+0,00043
	0,02	7,48596	7,48691	-0,00095	0,015	7,48834	7,48908	-0,00074	0,015	7,48801	7,48900	-0,00099
	0,03	7,47859	7,47859	0,00000	0,02	7,48325	7,48337	+0,00012	0,02	7,48392	7,48350	+0,00042
	0,04	7,47062	7,47027	+0,00035								
40	0,01	7,48012	7,48079	+0,00067	0,01	7,48068	7,48078	-0,00010	0,01	7,48070	7,48058	+0,00012
	0,02	7,47032	7,47027	+0,00005	0,015	7,48336	7,48318	+0,00018	0,015	7,48007	7,48193	-0,00186
	0,03	7,46706	7,46775	-0,00069	0,02	7,47747	7,47768	-0,00021	0,02	7,47763	7,47703	+0,00060
	0,04	7,45794	7,45723	+0,00071								

доверительное значение среднего квадратического отклонения будет равно

$$S_{\max} = \sqrt{\frac{n_{\text{общ}}}{\chi^2}} S_{\text{общ}} \quad (10)$$

где χ^2 — нижняя 10-процентная точка распределения Пирсона. При $n=1$ степенях свободы и $n_{\text{общ}}=9$ имеем $\chi^2=2,73$, тогда $S_{\max}=0,00165 \approx 0,002$ ед. рН. Таким образом, случайная погрешность воспроизведения единицы рН не превышает 0,002 ед. рН. Сравнение результатов измерений ВНИИМ с зарубежными данными (НБС США) для шкалы от 6 до 8 ед. рН было произведено на растворах «фосфаты 1:1» и «фосфаты 1:3,5». Значения рН этих растворов представлены в табл. 3 в диапазоне темпера-

Таблица 3

Температура, °С	Значения рН буферных растворов, ед. рН						
	«фосфаты 1:1»			«фосфаты 1:3,5»			
	Данные ВНИИМ	Данные НБС		Данные ВНИИМ		Данные НБС	
	1970 г. [1]	1968 г. [3]	1970 г. [8]	1970 г. [1]	1973 г. [9]	1968 г. [3]	1970 г. [8]
15	6,901	6,900	6,898	7,447	—	7,447	7,449
20	6,883	6,881	6,878	7,429	—	7,429	7,430
25	6,866	6,865	6,863	7,415	—	7,413	7,415
30	6,855	6,853	6,851	7,402	7,400	7,400	7,403
35	6,845	6,844	6,842	7,393	7,390	7,389	7,394
38	6,841	6,840	—	7,388	—	7,384	—
40	6,840	6,838	6,836	7,387	7,380	7,380	7,388

тур от 15 до 40°С. Для раствора «фосфаты 1:1» значения рН, измеренные во ВНИИМ [1], хорошо совпадают с данными НБС, приведенными в [3], но несколько отличаются от данных НБС, опубликованных в [8], так как последние получены с использованием экспериментально измеренных значений E^0 , а не вычисленных по уравнению Бейтса и Бауэра, как в [3]. Для раствора «фосфаты 1:3,5» при измерениях, проведенных во ВНИИМ [9] с ячейкой из стекла пирекс, значения рН совпадают с данными НБС [3], также полученными с использованием стекла пирекс. При измерениях, выполненных во ВНИИМ с ячейками из стекла ХУ-1 [1], значения рН совпадают с данными НБС [8], полученными также, по-видимому, со стеклом ХУ-1. Таким образом, результаты измерений во ВНИИМ совпадают с результатами НБС в пределах погрешности измерений (0,001—0,002 ед. рН), т. е. точность эталона находится на высшем мировом уровне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коллеров Д. К., Врублевская Л. В., Горина М. Ю. и др. Состояние стандартизации измерений pH, «Измерительная техника», 1970, № 9, с. 13—16.
2. Александров В. В., Врублевская Л. В., Коллеров Д. К. и др. Образцовые буферные растворы и их значение pH в промежутке температур 0—95°C. В сб. «Исследования в области физико-химических измерений». Труды институтов Комитета, вып. 68 (128), М., Стандартгиз, 1963, с. 59—79.
3. Бейтс Р. Определение pH, теория и практика, «Химия», 1968, с. 398.
4. Коллеров Д. К., Кузнецова Н. В., Скорих И. Л. Хлорсеребряный полужелезистый электрод и метод определения его стандартного потенциала в цепях без переноса. В сб. «Исследования в области физико-химических измерений», Труды институтов Комитета, вып. 68 (128), М., Стандартгиз, 1963, с. 42—58.
5. Cohen E. R., Taylor B. N., The 1973 least squares Adjustment of the Fundamental Constants, NBS, Washington, 1973, p. 79—92.
6. Malmberg C. G., Maryott A. A., Dielectric Constant of water from 0° to 100°C, „J. of Res. NBS“, 1956, N 1, p. 75—83.
7. Резник К. А. Использование свойств одной модели распределения при нормировании погрешности средств измерений, «Автометрия», 1972, № 1, с. 19—23.
8. Staples B. R., Certification of Disodium Hydrogen Phosphate (SRM 186 II c). „NBS Technical Note“, 1970, N 543, p. 18—20.
9. Горина М. Ю., Пискунова Л. П. Разработка шкалы pH-водных растворов для области 6—8 ед. pH повышенной точности. «Измерительная техника», 1974, № 8, с. 87—88.

Поступила в редакцию 30/XI 1973 г.

Ю. Н. ЛЕВЧЕНКО, Э. М. МАЛКОВА,
В. И. ШЕВАЛЬЕ, Л. А. ЦАРАПКИНА

Свердловский филиал
ВНИИМ

ЭТАЛОННЫЕ БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ ДЛЯ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ БОЛЕЕ 50% ЭТАНОЛА, И ИХ ЗНАЧЕНИЯ рН ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 25—40°C*

Выбору буферных систем и определению их значений рН в неводных и смешанных растворителях посвящен ряд работ [1—7]. Аналогичные исследования проведены также для этанола и его смесей с водой [8—11]. В качестве буферных солей для этанольно-водных сред использовались щавелевая, салициловая и янтарная кислоты и их литиевые соли. Некоторые сомнения возникают в правильности значений рН в средах, содержащих более 70% растворителя, так как авторы не учитывали возможности образования ионных ассоциатов буферных солей. Кроме того, недостаточно внимания уделено выбору буферных растворов и разработке методик их получения.

Настоящая работа выполнена с целью выбора буферных растворов для стандартизации измерений рН в системах, содержащих более 50% этанола, определения их значений рН в 50-, 70- и 90-процентных растворах этанола при 25—40°C, регламентации методик приготовления веществ для буферных растворов и разработки методики эксперимента и расчета.

Возможность применения для стандартизации измерений рН в этанольно-водных средах тех же буферных веществ, что и для водных, ограничена их низкой растворимостью в системах с большим содержанием неводного растворителя.

Основными требованиями, предъявляемыми к буферным растворам для стандартизации шкалы рН, являются: возможность использования в широком диапазоне концентраций этанола (компоненты, входящие в состав раствора, должны обладать хо-

* Для 10—50-процентных смесей этанола с водой соответствующая работа выполнена во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева (М. Ю. Горина, Л. Н. Сергина). Определение рН буферных растворов в 10—50-процентных этанольно-водных смесях методом измерения э.д.с. водородо-хлорсеребряного элемента без переноса. «Электрохимия», 1972, т. VIII, вып. 6, с. 824—832).

рошей растворимостью в смесях этанол—вода), широкий диапазон рН, отсутствие токсичности, химическая устойчивость, простота приготовления и очистки.

На основании литературных данных в кислой области для исследования был выбран оксалатный [рН=2÷3], салицилатный (рН=4÷6,5), сукцинатный (рН=4÷5,7) и бензоатный буферные растворы (рН=5,5÷7,5). Рекомендуемые для более щелочной области барбитуратный и фенолятный буферные растворы были исключены из рассмотрения из-за токсичности и недостаточной химической стойкости.

Вещества для приготовления буферных растворов и проведения измерений готовили следующим образом.

1. Кислый щавелевокислый литий LiHC_2O_4 получали смешиванием эквивалентных количеств щавелевой кислоты и щавелевокислого лития. Щавелевокислый литий предварительно перекристаллизовывали по следующей методике. 8 г соли квалификации ч.д.а. по ГОСТ 84—66 растворяли в 150 мл дистиллированной воды. Полученный раствор фильтровали через беззольный фильтр и фильтрат нагревали на водяной бане до образования кристаллов. Выпавшие кристаллы отсасывали на воронке Бюхнера. Перекристаллизацию повторяли дважды. Сырые кристаллы сушили в эксикаторе над P_2O_5 до постоянной массы. Полученную сухую соль использовали для получения кислого щавелевокислого лития. Для этого 24,74 г щавелевой кислоты квалификации о.с.ч. 3—4 растворяли в 500 мл подогретой дистиллированной воды. Затем в раствор добавляли 20 г щавелевокислого лития. Полученный раствор фильтровали через беззольный фильтр. Фильтрат нагревали на водяной бане до появления налета на поверхности раствора. Выпавшие кристаллы отсасывали на воронке Бюхнера, фильтрат вновь нагревали для более полного выделения кристаллов. Сырые кристаллы переносили в чашки Петри и сушили в эксикаторе над P_2O_5 до постоянной массы при комнатной температуре. Готовую соль помещали для хранения в банку с притертой пробкой.

2. 40 г салициловой кислоты квалификации х.ч. по ГОСТ 5844-51 растворяли в 1000 мл кипящей дистиллированной воды. Полученный раствор фильтровали на воронке для горячего титрования. Фильтрат охлаждали до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы отсасывали от раствора на воронке Бюхнера и промывали холодной водой. Сырые кристаллы переносили в фарфоровые чашки и сушили в эксикаторе над P_2O_5 в сушильном шкафу при 60°C до постоянной массы. Сухую кислоту хранили в хорошо закупоренных банках в защищенном от света месте.

3. 20 г натрия салициловокислого $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$ квалификации ч. по МРТУ 6-09-4836-67 растворяли в небольшом количестве ацетона (~100 мл) квалификации х.ч. По мере растворения соли в раствор вливали примерно столько же пропанола квалифика-

ции х.ч. до полного растворения. Полученный раствор нагревали на водяной бане. Ацетон постепенно испарялся, и из раствора выпадал осадок натрия салициловокислого. Когда ацетон полностью испарялся, осадок вновь растворяли в той же последовательности. Раствор нагревали на водяной бане до полного испарения ацетона. Осадок переносили в фарфоровые чашки и сушили в сушильном шкафу в эксикаторе над CaCl_2 при 60°C до постоянной массы. Сухую соль хранили в хорошо закупоренных банках в сухом, защищенном от света месте.

4. 100 г янтарной кислоты $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ квалификации х.ч. по ГОСТ 6341-52 растворяли в 150 мл дистиллированной воды при температуре 80°C . Полученный раствор фильтровали через беззольный фильтр. Фильтрат охлаждали при непрерывном помешивании. Выпавшие кристаллы отсасывали от раствора на воронке Бюхнера. Сырые кристаллы переносили в чашки Петри, распределяли тонким слоем и сушили в сушильном шкафу при температуре $95\text{--}100^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Сухую кислоту помещали для хранения в банку с притертой пробкой.

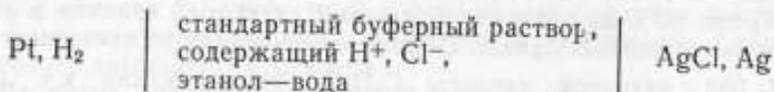
5. Кислый янтарнокислый литий $\text{LiH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ получали смешиванием стехиометрических количеств янтарной кислоты и янтарнокислого лития. Янтарнокислый литий получали из углекислого лития и янтарной кислоты. Углекислый литий предварительно перекристаллизовывали по следующей методике. 1,33 г соли квалификации ч.д.а. по ГОСТ 84—66 растворяли в 100 мл дистиллированной воды при комнатной температуре. Полученный раствор фильтровали через беззольный фильтр. Фильтрат нагревали на водяной бане до выпадения кристаллов. Выпавшие кристаллы отсасывали от раствора на воронке Бюхнера. Осадок переносили в чашки Петри и сушили в сушильном шкафу при температуре 120°C до постоянной массы. Для получения янтарнокислого лития сухую соль Li_2CO_3 смешивали в эквивалентных количествах с янтарной кислотой. Для этого 5,0 г углекислого лития растворяли в 600 мл дистиллированной воды при комнатной температуре. В 50 мл дистиллированной воды при $t=80^\circ\text{C}$ растворяли 7,99 г янтарной кислоты. В раствор янтарной кислоты постепенно добавляли раствор углекислого лития при постоянном нагревании. Полученный раствор фильтровали через беззольный фильтр. Фильтрат нагревали на водяной бане до выпадения кристаллов. Кристаллы переносили в фарфоровые чашки, сушили в течение трех суток в эксикаторе над P_2O_5 в сушильном шкафу при 60°C .

Для получения кислого янтарнокислого лития 10 г янтарнокислого лития растворяли в 75 мл дистиллированной воды при температуре 60°C . Затем в раствор добавляли 9,08 г янтарной кислоты и фильтровали через беззольный фильтр. Фильтрат нагревали на водяной бане до выпадения кристаллов. Кристаллы переносили в фарфоровые чашки, помещали в эксикатор над P_2O_5

и сушили в сушильном шкафу при температуре 60°C. Сухую соль хранили в банке с притертой пробкой.

6. Хлористый натрий NaCl х.ч. по ГОСТ 4233—48 очищали по способу [12].

Для определения pH буферных растворов в этанольно-водных средах измеряли э.д.с. водородно-хлорсеребряного элемента



Аппаратура, методики приготовления растворов этанола требуемой концентрации водородных и хлорсеребряных электродов, метод измерения э.д.с. были теми же, что и при определении стандартного потенциала хлорсеребряного электрода (см. стр. 29).

Э.д.с. водородно-хлорсеребряного элемента измеряли для каждого буферного раствора при содержании хлорида натрия от 0,002 до 0,008 моль/кг. Раствор для измерений готовили весовым способом. Измерения проводили одновременно для шести элементов. Полученные значения относили к нормальному давлению сухого водорода. Значения давлений паров спирта и воды ($P_{\text{сп}}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}}$) для нужных концентраций и температур определяли по графику, построенному на основании литературных данных. Для каждой концентрации NaCl получали шесть значений э.д.с. и находили среднее арифметическое, которое затем использовали при расчете.

В работе использованы следующие буферные растворы: оксалатный (0,01 моля/кг щавелевой кислоты и 0,01 моля/кг лития щавелевокислого кислого); салицилатный I (0,01 моля/кг салициловой кислоты и 0,01 моля/кг натрия салициловокислого); салицилатный II (0,1 моля/кг салициловой кислоты и 0,005 моля/кг натрия салициловокислого); сукцинатный (0,01 моля/кг янтарной кислоты и 0,01 моля/кг лития янтарнокислого кислого).

В 70-процентном этаноле растворимость лития щавелевокислого кислого незначительна.

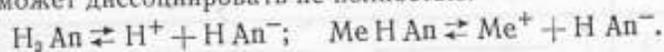
Соотношение концентраций компонентов в салицилатном буферном растворе было изменено по сравнению с рекомендуемым в литературе, чтобы увеличить значение pH и уменьшить погрешности расчета $\gamma_{\text{Cl}^-}^0$ (за счет уменьшения ионной силы μ). Наилучшим оказался буферный раствор, содержащий 0,1 моля/кг салициловой кислоты и 0,005 молей/кг салицилата натрия (салицилатный II). Недостатком его является невозможность использования в растворах, содержащих 50% и менее этанола из-за низкой растворимости салициловой кислоты при комнатной температуре. Кроме того, из-за большой разницы концентраций компонентов, входящих в состав раствора, буферная емкость его

мала. Установлено, что в лабораторных условиях при соблюдении методики приготовления раствора сходимость измерений э.д.с. не хуже, чем для других растворов. Кроме того, данный буферный раствор может использовать и для более высоких концентраций этанола (до 100%). Исходя из этого салицилатный II буферный раствор был выбран для 70-процентного этанола, наряду с салицилатным I и сукцинатным. Эти же буферные растворы были выбраны и для 90-процентного этанола.

Как уже указывалось, для измерений была использована цепь без переноса, электродвижущая сила которой равна

$$E = E^{\circ} - \frac{2,3026 RT}{F} \lg(m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{r}^-} \gamma_{\text{r}^-}), \quad (1)$$

где E° — стандартный потенциал хлорсеребряного электрода; R — газовая постоянная, равная 8,31434 Дж/г·моль; T — температура (К); F — постоянная Фарадея, равная 96486,7 Кл/г·экв; γ_{H^+} и γ_{r^-} — моляльные коэффициенты активности ионов водорода и хлора; m_{H^+} и m_{r^-} — моляльная концентрация ионов водорода и хлора. Расчет значений рН производился по методу [13]. Значения фундаментальных констант, необходимых для расчета значений $\lg \gamma_{\text{r}^-}^{\circ}$ по уравнению Дебая—Гюккеля, взяты из [14]. Величина $\lg \gamma_{\text{r}^-}^{\circ}$ зависит от ионного параметра a , вносящего неопределенность в значения коэффициентов активности. Чтобы оценить влияние величины a на результаты измерений, были проведены расчеты для трех значений ионного параметра: 3; 4,5 и 6 Å. Так как полученные значения $\lg \gamma_{\text{r}^-}^{\circ}$ отличались не более чем на $\pm 0,01$, во всех расчетах было принято $a = 4,5$ Å. Согласно уравнению Дебая—Гюккеля, для определения $\lg \gamma_{\text{r}^-}^{\circ}$ необходимо знать величину ионной силы μ . Буферный раствор представляет собой смесь слабой кислоты, которая в растворе этанола диссоциирует не полностью, а также соли этой кислоты и сильного основания, которая при увеличении содержания этанола также может диссоциировать не полностью.



Для такой системы

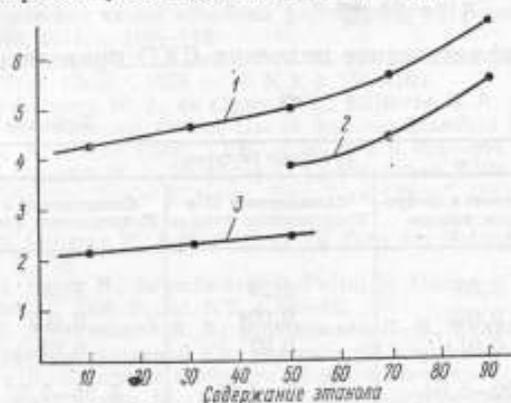
$$\mu = \frac{1}{2} \sum (m_{\text{H}^+} z^2 + m_{\text{HAn}^-} z^2 + m_{\text{Me}^+} z^2 + m_{\text{HAn}^-} z^2).$$

Для одно-одновалентных электролитов можно записать

$$\mu = m_{\text{H}^+} + m_{\text{MeAn}^-}. \quad (2)$$

Из уравнения (2) видно, что для расчета μ необходимо определить концентрацию ионов водорода и ионную концентрацию буферной соли. Для определения концентрации ионов водорода использовался метод последовательных приближений [15]. Ион-

ную концентрацию буферной соли в 50- и 70-процентном этаноле определяли исходя из полной диссоциации соли. Поскольку в 90-процентном этаноле соли могут диссоциировать не полностью, была определена степень диссоциации солей α методом измерения электропроводности [16]. По полученным значениям предельной эквивалентной электропроводности рассчитывали степень диссоциации салицилата натрия и бисукцината лития, по значениям α определяли ионную концентрацию буферной соли m_{MeAl} . Зная m_{H^+} и m_{MeAl} , определяли ионную силу μ , а затем рассчитывали $\lg \gamma_{\text{r}}^0$. В табл. 1 приведены средние значения pH в зависимости от содержания хлористого натрия для трех буферных растворов. Расчеты pH^0 , m_{H^+} и α проведены на ЭВМ по



Зависимость pH буферных растворов от содержания этанола: 1, 2, 3 — серии измерений

специальным программам. Полученные значения pH исследованных буферных растворов для концентраций этанола 50, 70 и 90% по массе и температур 25, 35 и 40°C приведены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание этанола, % по массе	Значения pH буферных растворов			
	Оксалатного	Салицилатного II	Салицилатного I	Сукцинатного
50	2,52	—	3,88	5,03
	2,54	—	3,90	5,00
	2,55	—	3,90	4,99
70	—	3,24	4,46	5,62
	—	3,23	4,45	5,58
	—	3,23	4,46	5,58
90	—	4,28	5,55	6,72
	—	4,30	5,57	6,70
	—	4,34	5,60	6,73

Зависимость рН буферных растворов от содержания этанола показана на рисунке. Погрешность значений рН определена по методу [17]. Для статистической обработки были выбраны буферные растворы с наибольшим разбросом значений рН. При оценке погрешности определены значения э.д.с. для каждого элемента рассматривали как самостоятельное измерение. На основании трех серий измерений для шести элементов рассчитывали СКО для $n=18$. Предварительно была подтверждена гипотеза о нормальном распределении по I и II критерию при $10 < n < 50$.

СКО среднеарифметического значения определяли по формуле

$$S = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (pH_i - \overline{pH})^2}$$

Полученные среднеарифметические значения СКО приведены в табл. 3.

Таблица 3

Расчетные величины, ед. рН	Буферные растворы		
	Сукцилатный в 50-процентном этаноле	Салицилатный II в 70-процентном этаноле	Салицилатный I в 90-процентном этаноле
\overline{pH}	5,03	3,23	5,56
$S \overline{pH}$	0,002	0,004	0,002
$S \overline{pH} \, tq$	0,01	0,02	0,01
Доверительный интервал . . .	5,02—5,04	3,21—3,25	5,55—5,57

При нормальном распределении наблюдений истинные значения величины рН с доверительной вероятностью $\alpha=0,999$ находятся внутри интервала

$$[\overline{pH} - tqS \overline{pH}; \overline{pH} + tqS \overline{pH}],$$

где q — процентная точка распределения Стьюдента. Находим доверительный интервал при $\alpha=0,999$; $n=18$. Число степеней свободы $k=18-1=17$ и $q=(1-0,999)100=0,1\%$. Из приложения 7 [17] для указанных значений k и q находим $tq=3,97$; $tqS \overline{pH} = -3,97 S \overline{pH}$. Значения доверительного интервала и величин, необходимых для его расчета, приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, значение $tqS \overline{pH}$ не превышает 0,02 рН.

ЛИТЕРАТУРА

1. De Ligny C. L., Miss Wieneke A. A. The Standard Potential of the Silver Bromide-Silver Electrode in Anhydrous Methanol at 25°. „Rec. Trav. Chim.“, 1960, v. 79, N 3, p. 268—285.
2. De Ligny C. L., Luyks P. F. M., Rehbach M., Wieneke A. A. The pH of Some Standard Solutions in Methanol and Methanol-Water Mixtures at 25°. I.

Theoretical part. II. Experimental part. „Rec. Trav. Chim.“, 1960, v. 79, N 7, p. 699—712; p. 713—726.

3. Измайлов И. А., Александрова А. М. Поведение стеклянного электрода в неводных средах. IV. Ошибки стеклянного электрода в кислой и щелочной областях в этаноле и его смесях с водой, «ЖОХ», 1949, т. XIX, № 8, с. 1403—1415.

4. Александров В. В., Бурахович А. А., Карабут А. А. Измерение кислотности в пропаноле-2 и в смесях пропанол-2-вода. Тезисы докладов II научно-технической конференции по аналитической химии неводных растворов и их физико-химическим свойствам, Харьков, 1968, с. 4—12.

5. Александров В. В., Спивак Л. Л., Безпалый Б. В., Дубкова Н. И. Буферные растворы для измерения кислотности в смесях этилен — глицерол — вода. Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по аналитической химии неводных растворов и их физико-химическим свойствам, Горький, 1971, с. 73-81.

6. Осипенко Л. К., Александров В. В. pH буферных растворов в смесях метанола и этанола с бензолом. Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по аналитической химии неводных растворов и их физико-химическим свойствам. Горький, 1971, с. 108—142.

7. De Ligny C. L., Luyks P. F. M. pH Standard Solutions in Methyl Alcohol, „Rec. Trav. Chim.“, 1958, v. 77, N 2, p. 154—160.

8. Gelsema W. J., de Ligny C. L., Blijleven H. A. pH-Measurements in Alcohol-Water Mixtures; On the Use of Aqueous Standard Buffer Solutions for Calibration, „Rec. Trav. Chim.“, 1967, v. 86, N 9, p. 852—864.

9. Gelsema W. J., De Ligny C. L., Visserman Melle G. F. Mesures de pH dans des Melanges Eau—Ethanof, „Rec. Trav. Chim.“, 1965, v. 84, N 9—10, p. 1129—1154.

10. Gelsema W. J. Mesures de pH dans des Melanges Eau — Etanol, Utrecht, 1964, p. 78.

11. Berge H., Jeroschewski P. Puffer in Alkohol-Wasser-Gemischen, „Z. Analyt. Chem.“, 1964, B. 203, N 2, s. 81—86.

12. Александров В. В., Врублевская Л. В., Коллеров Д. К. и др. Образцовые буферные растворы и их значения pH в промежутке температур — 0—95°C. В сб. «Исследования в области физико-химических измерений». Труды института Комитета, вып. 68 (128), М.-Л., Стандартгиз, 1963, с. 59—79.

13. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика. Изд-во «Химия», 1968, с. 397.

14. Горбачевич С. В., Залуцкая Т. Л. Важнейшие физические константы. Методы определения и числовые значения, «Измерительная техника», 1967, № 1, с. 6—16.

15. Hamer W. J., Pinching G. D., Acree S. F. First Dissociation Constant of O-Phthalic Acid and Related pH Values of Phthalate Buffers from 0° to 60°C, „J. Res. Nat. Bur. Stand.“, 1945, v. 35, N 6, p. 539—564.

16. Fuoss R. M., Onsager L., Skinner J. F. The Conductance of Symmetrical Electrolytes. V. The Conductance Equation, „J. Phys. Chem.“, 1965, v. 69, N 8, p. 2581—2594.

17. Методы обработки результатов наблюдений при измерениях. Под редакцией Широкова К. П. Труды метрологических институтов СССР, вып. 134 (194), М.-Л., Изд-во стандартов, 1972, с. 116.

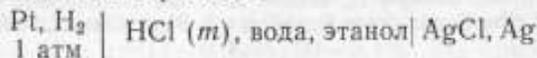
Поступила в редакцию
26/XII 1973 г.

СТАНДАРТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ХЛОРСЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ БОЛЕЕ 50% ЭТАНОЛА

Наиболее распространенным методом измерения рН в неводных и смешанных растворителях является электрометрический [1, 2]. Основными параметрами при этом являются стабильность и воспроизводимость электродов сравнения, в качестве которых используются хлорсеребряные электроды. В значениях стандартного потенциала хлорсеребряного электрода в этанольно-водных смесях, определенных различными авторами [3—10], наблюдаются значительные расхождения, особенно в смесях, содержащих более 50% этанола (по массе).

В связи с этим были исследованы основные факторы, влияющие на стабильность и воспроизводимость хлорсеребряных электродов, а также методика измерений э.д.с. и расчет потенциала электрода в системах, содержащих 50, 70 и 90% этанола, в интервале температур 25—40°C.

Для измерения э.д.с. водородно-хлорсеребряного элемента используется цепь без переноса:



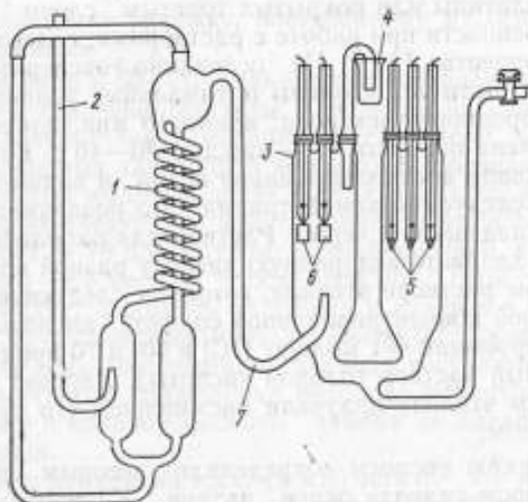
Э.д.с. этого элемента определяют по формуле

$$E = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln m_{\text{HCl}} \gamma_{\text{HCl}} \quad (1)$$

где E — измеренная и исправленная на нормальное давление водорода э.д.с. водородно-хлорсеребряного элемента (мВ); E^0 — стандартный потенциал хлорсеребряного элемента (мВ); γ_{HCl} — средний моляльный коэффициент активности хлористого водорода в спирто-водной смеси; m_{HCl} — моляльная концентрация хлористого водорода (моль/кг).

В исследованиях применялся термоэлектрический тип хлорсеребряных электродов, методика приготовления которых опи-

сана в [11]. Водородный электрод представлял собой платиновую пластинку 5×10 мм. Водородный электрод платинировали электролитически в растворе платино-хлористоводородной кислоты с добавкой ацетата свинца. Э.д.с. водородно-хлорсеребряного элемента измеряли в ячейке (см. рисунок), термостатированной



Ячейка для измерения э. д. с. водородно-хлорсеребряного элемента

при помощи выносной ванны, температура воды в которой поддерживалась термостатом $H=8$ с точностью до $0,1^\circ\text{C}$. В сосуд помещали на шлифах два водородных электрода 6 и три хлорсеребряных электрода 5. Очищенный водород по трубке 2 поступал в сатуратор 1, находящийся в термостате и являющийся частью измерительной ячейки. Сатуратор, как и сосуд для электродов, наполняли исследуемым раствором. Водород из сатуратора через трубку 7 поступал под платинированные пластинки электродов и выходил через гидравлический затвор 4. Водород для насыщения водородных электродов получали по методике [12]. Для очистки от следов углекислоты и кислорода водород пропускали через склянку с гидратом окиси бария, а затем через трубку с накаливаемой платиновой спиралью. Осушку водорода проводили пропусканием его через поглотитель, наполненный силикагелем.

При работе со смесями, содержащими более 50% этанола, особое значение приобретает качество приготовления водородных и хлорсеребряных электродов, периодичность их замены, чистота водорода, используемого для насыщения водородных электродов, точность приготовления исходных растворов этилового спирта и хлористоводородной кислоты. В связи с этим было изу-

чено влияние перечисленных факторов на стабильность и воспроизводимость хлорсеребряных и водородных электродов, а также на точность определения стандартного потенциала хлорсеребряного электрода.

Потенциал водородных электродов, покрытых тонким слоем платины, устанавливается значительно быстрее, чем электродов из гладкой платины или покрытых толстым слоем платиновой черни, в особенности при работе с растворами, содержащими органические вещества [12]. На основании экспериментального исследования были установлены оптимальные условия платинирования водородного электрода: время 10 мин, плотность тока 20 мА/см², смена полярности — каждые 30—40 с. Готовые электроды промывали дистиллированной водой и водно-этанольным раствором исследуемой концентрации. Это позволило получить тонкий слой платиновой черни. Раствор для заполнения ячейки, содержащий хлористо-водородную кислоту разной концентрации в исследуемом растворе этанола, готовили следующим образом. Из перегнанной концентрированной соляной кислоты готовили раствор, содержащий ~1 моль/кг HCl в 50- и 70-процентном этаноле (исходный раствор соляной кислоты). Раствор кислоты в 90-процентном этаноле получали насыщением его сухим хлористым водородом.

Концентрацию кислоты определяли весовым титрованием 0,1 М раствором гидрата окиси натрия. Концентрацию NaOH устанавливали по бифталату калия весовым титрованием в присутствии фенолфталеина. Моляльность исходной кислоты определяли по методике [11]. Из исходной кислоты готовили растворы, содержащие 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09; 0,1 моль/кг соляной кислоты в растворе этанола соответствующей концентрации. Массу спирта рассчитывали по формуле

$$g_{\text{сп}} = g_{\text{HCl}} \left[\frac{T_{\text{HCl}} (M_{\text{HCl}} m_x + 1000) - M_{\text{HCl}} m_x}{M_{\text{HCl}} m_x} \right], \quad (2)$$

где g_{HCl} — навеска исходной кислоты (г); M_{HCl} — масса молекулы хлористоводородной кислоты; m_x — концентрация HCl (моль/кг); T_{HCl} — количество граммов HCl в 1 г исходной кислоты.

В работе использовали этиловый спирт — ректификат (ГОСТ 5962—67). Для измерений отбирали фракцию, кипящую при температуре $78 \pm 0,3^\circ\text{C}$. Перегнанный спирт доводили до нужной концентрации путем разбавления дистиллированной водой с удельной электропроводностью не более $2 \cdot 10^{-5}$ См/см, а концентрацию устанавливали по плотности с помощью таблицы [13].

Э.д.с. измеряли потенциометром Р-309. Все приборы и термометры систематически поверяли. В зависимости от количества электродов в сосуде измеряли э.д.с. четырех или шести элемен-

тов. Полученные значения приводили к нормальному давлению сухого водорода путем введения поправки

$$\Delta E = \frac{2,3026 RT}{F} \lg \frac{760}{P - P_{\text{сн}} - P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3)$$

Значения $P_{\text{сн}}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ для необходимых концентраций и температур определяли по графику, построенному на основании литературных данных.

Э.д.с. измеряли в 50-, 70- и 90-процентных растворах этанола. Были изучены основные факторы, влияющие на правильность и сходимость результатов измерений. Установлено, что платинирование водородных электродов необходимо проводить ежедневно при указанных выше условиях. Средняя длительность работы хлорсеребряных электродов в 50-процентном этаноле составляет 10—12 месяцев, в 70-процентном — 4—5 месяцев, в 90-процентном — всего 2—2,5 месяца. Чтобы продлить срок работы электродов, их следует вынимать из ячейки и хранить в 0,05 М растворе HCl в 20-процентном этаноле. Время установления значений э.д.с. для всех концентраций этанола составляет в среднем 30 мин. При строгом соблюдении методики приготовления растворов этанола и соляной кислоты замена не влияет на результаты измерений.

Результаты измерений э.д.с. (в мВ) для 50-, 70- и 90-процентных растворов этанола при температурах 25, 35 и 40°C для I—IV серий опытов приведены в табл. 1—3.

Таблица 1

Концентрация HCl, моль/кг	Значения э.д.с. (мВ) при температуре					
	25°C		35°C		40°C	
0,01	—	433,86	—	—	—	—
0,02	399,79	400,19	398,08	397,88	—	396,64
0,03	382,20	381,85	379,75	379,58	378,06	377,91
0,04	—	367,86	365,27	364,99	363,52	363,08
0,05	357,57	357,60	354,86	354,45	353,08	352,50
0,06	349,77	—	346,49	—	344,99	—
0,08	336,53	336,09	333,17	332,47	331,11	330,83
0,09	331,18	—	328,10	—	—	—
0,10	325,90	325,33	322,24	321,65	320,09	319,64

Согласно уравнению (1) стандартный потенциал хлорсеребряного электрода равен

$$E^0 = E + \frac{2 \cdot 2,30259 RT}{F} (\lg m + \lg \gamma_{\pm}^*) \quad (4)$$

Для растворов, которые содержат 50% этанола и имеют диэлектрическую проницаемость ~46,0—49,0, а также для разбав-

Таблица 2

m NaCl моль/кг	Значения α_{\pm} (мВ) при температуре					
	25°C		35°C		40°C	
0,01	375,12	—	—	—	403,53	—
0,02	—	357,29	—	352,70	—	368,86
0,03	344,91	344,86	—	—	—	350,03
0,04	—	—	339,49	329,56	336,40	336,90
0,05	334,92	—	330,28	—	327,24	—
0,06	327,39	—	321,64	321,50	318,34	327,02
0,07	320,88	320,81	315,08	314,67	311,82	318,71
0,08	315,31	—	309,24	308,46	305,76	311,45
0,09	310,02	310,06	303,89	—	300,56	305,26
0,10	—	—	299,40	—	295,81	—

Значения λ , д. с. (мВ) при температуре

$m\text{NaCl}$, моль/кг	25°C				35°C				40°C						
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4			
0,02	318,26	318,37	302,02	301,87	293,06	293,44	293,58	—	—	—	288,52	288,09	—	—	288,60
0,03	301,97	301,82	290,41	—	—	281,52	281,77	—	—	—	—	—	—	—	267,60
0,04	—	289,86	281,06	281,50	272,29	272,30	272,89	272,37	272,37	—	—	—	—	—	260,26
0,05	281,27	281,08	274,22	274,40	264,77	265,18	265,19	265,62	265,62	—	—	—	—	—	—
0,06	273,97	274,05	—	—	—	258,44	—	—	—	—	260,07	—	—	—	—
0,07	—	268,02	262,95	263,02	253,50	253,12	253,38	254,08	254,08	—	253,49	—	—	—	—
0,08	262,63	262,68	258,42	258,59	—	248,62	249,26	249,11	249,11	—	248,41	—	—	—	248,30
0,09	258,43	258,12	254,10	254,62	—	244,37	245,11	245,30	245,30	—	243,58	—	—	—	244,02
0,10	—	253,99	—	—	—	—	—	—	—	—	239,32	—	—	—	240,03

ленных растворов хлористоводородной кислоты величину $\lg \gamma_{\pm}^*$ определяют по уравнению [14]

$$\lg \gamma_{\pm}^* = -A \sqrt{md^0} + bm, \quad (5)$$

где A — константа уравнения Дебая—Гюккеля; d^0 — плотности растворителя; m — моляльность раствора; b — эмпирический коэффициент.

Значения постоянных, необходимых для расчета $\lg \gamma_{\pm}^*$, были взяты из [15], значения d^0 — из таблиц [13]. Диэлектрическую постоянную вычисляли по формуле [16]

$$D = a' e^{b't}, \quad (6)$$

где a' и b' — эмпирические постоянные.

Стандартный потенциал хлорсеребряного электрода E^0 в системе 50% этанола — 50% воды для температур 25, 35 и 40°C определяли методом наименьших квадратов [17] из уравнения

$$E^{0''} = E^0 - bm. \quad (7)$$

Для расчета коэффициента активности систем, содержащих 70 и 90% этанола, диэлектрическая проницаемость которых уменьшается до 36 и 27 соответственно, использовали уточненное уравнение Дебая—Гюккеля [18], содержащее члены более высокого порядка. Метод расчета подробно изложен в [1, 11, 14].

Средний коэффициент активности был рассчитан по уравнению

$$\lg \gamma_{\pm}^* = - \frac{A' \sqrt{m}}{1 + B'a \sqrt{m}} + cmd^0 + z - \lg(1 + 0,0002 M_{xy} m), \quad (8)$$

где m — моляльная концентрация хлористоводородной кислоты; A' и B' — постоянные уравнения Дебая—Гюккеля; z — дополнительный член (общая составляющая, обусловленная дополнительными членами уравнения Дебая—Гюккеля); c — линейный член, отражающий поведение реального электролита; $\lg(1 + 0,002 M_{xy} m)$ — член, учитывающий переход от рационального коэффициента активности (f_{\pm}) к практическому коэффициенту активности (γ_{\pm}^*) (в данном случае им можно пренебречь); a — ионный параметр, характеризующий расстояние между ионами при их наибольшем сближении.

Подставив значение $\lg \gamma_{\pm}^*$ в уравнение (4), получим

$$E^0 = E + \frac{2 \cdot 2,30259 RT}{F} \left(\lg m - \frac{A' \sqrt{m}}{1 + B'a \sqrt{m}} + cmd^0 + z \right). \quad (9)$$

Обозначив

$$E^{0''} = E + \frac{2 \cdot 2,30259 RT}{F} \left(\lg m - \frac{A' \sqrt{m}}{1 + B'a \sqrt{m}} \right); \quad (10)$$

$$E_g = \frac{2 \cdot 2,30259RT}{F} z; \quad (11)$$

$$b = \frac{2 \cdot 2,30259RT}{F} cd^0; \quad (12)$$

уравнение (10) можно записать

$$E^0 = E^{0''} + E_g + bm. \quad (13)$$

Значения E^0 рассчитывали по методике, изложенной в [11, 14], значения E_g вычисляли по таблицам [18]. Расчеты показали, что для систем, содержащих 70 и 90% этанола, диэлектрическая постоянная которых не ниже 27, величина z в уравнении (8) достигает 2—3 мВ.

Единственной неизвестной величиной в уравнении (8) является ионный параметр a . Его оптимальную величину выбирали следующим способом. На машине «Проминь-М» для 70-процентного раствора этанола был произведен расчет $E^0 + E_g^{0''}$ для значений a от 4,0 до 6,0 Å через 0,1 Å. На основании полученных данных были построены кривые зависимости от m и выбрано значение a , при котором угол наклона прямой $(E^{0''} + E_g) - m$ является минимальным. Для 90-процентного раствора этанола была рассчитана $E^{0''} + E_g$ и построена зависимость полученных значений от m для более узкого интервала значений a . На основании анализа прямых выбраны оптимальные значения параметра a для 70- и 90-процентного растворов этанола в интервале температур 25—40°C (табл. 4).

Таблица 4

Содержание этанола, % по массе	Значения a при температуре		
	25°C	35°C	40°C
70	5,2	5,2	5,1
90	5,3	5,0	4,6

Расчетным путем была найдена зависимость значений E^0 от величины a , заметно возрастающая с повышением температуры. Так, для 90-процентного этанола при 40°C расхождение в значениях E^0 , определенных при $a=5,3$ и 4,6 Å, составляет 2,1 мВ. Это подтверждает целесообразность выбора оптимального значения a для каждой концентрации спирта и каждой температуры.

Стандартный потенциал хлорсеребряного электрода в 70- и 90-процентных растворах этанола находили указанными выше

Таблица 5

Температура, °C	Значения E_0 при концентрации этилового спирта			Значения S_0 при концентрации этилового спирта			Значения S_d при концентрации этилового спирта		
	50%	70%	90%	50%	70%	90%	50%	70%	90%
	25	185,67	154,69	88,52	0,37	0,14	0,14	0,34	0,23
35	175,85	144,04	72,59	0,46	0,20	0,20	0,40	0,21	0,29
40	170,91	137,72	62,77	0,44	0,23	0,23	0,43	0,18	0,19

методами. Дисперсию, характеризующую рассеяние значений $E^{0'}$ (для 50-процентного этанола) и $E^{0'} + E_g$ (для 70- и 90-процентного этанола) относительно прямой, и стандартное отклонение определяли по соотношениям [17]. Средние значения E^0 и рассчитанные для них значения S_0 и S_a в системах, содержащих 50, 70 и 90% этанола при температурах 25, 35 и 40°C, приведены в табл. 5. В табл. 6 указаны значения стандартного по-

Таблица 6

Содержание этанолового спирта, % по массе	Стандартный потенциал хлорсеребряного электрода при температуре 25°C, мВ	Литературный источник
50,0	185,88	[3, 4] [9] [19] настоящая работа
	184,30	
	185,99	
	185,67	
70,0	156,30	[9] настоящая работа
	154,69	
71,89	151,10	[5] [7] [8] [10]
	153,00	
	150,90	
	155,40	
88,46	97,70	[5] [7] [10]
	100,40	
	105,30	
90,0	91,66	[6] настоящая работа
	88,52	

тенциала, полученные рядом авторов, при содержании этанола 50% по массе и более и температуре 25°C. Значительное расхождение в значениях объясняется использованием недостаточно достоверных констант. Например, в [6] использованы для расчетов E^0 данные по диссоциации HCl, полученные нелинейной экстраполяцией на основе измерений электропроводности, в [5] — заниженные значения констант диссоциации соляной кислоты. Наиболее достоверными представляются данные работ [3, 4], которые для 50-процентного этанола хорошо согласуются с данными настоящей работы и значениями E^0 , полученными по ВНИИМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов, Изд. Харьковского университета, 1959, с. 958.
2. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика. Л., «Химия», 1968, с. 398.
3. Harned H. S., Calmon C., The Properties of Electrolytes in Mixtures of Water and Organic Solvents. I. Hydrochloric Acid in Ethanol — and Isopropanol Water Mixtures of High Dielectric Constant, „J. Am. Chem. Soc.", 1939, v. 61, N 6, p. 1491—1494.
4. Harned H. S., Allen D. S. The Standard Potential of Silver-Silver Chloride Cells in some Ethanol- and Isopropyl Alcohol-Water Solution at 25°, „J. Phys. Chem.", v. 58, N 1, p. 191—192.
5. Sieckmann E. F., Grunwald E. The Standard E. m. f. of the Silver-Silver Chloride Electrode and the Degenerate Activity Coefficient of Chloride Ion in the System Ethanol-Water, „J. Am. Chem. Soc.", v. 76, N 11, p. 3855—3856.
6. Schwabe K., Kunz M. Über die Kette: Pt, H₂ (1 arm) | HCl, Hg₂Cl₂ (S) | Hg in organischen Lösungsmitteln und ihren Gemischen mit Wasser, „Z. Elektrochem.", 1960, B. 64, N 10, s. 1188—1190.
7. Scatchard G. The Activity of Strong Electrolytes. IV. The Application of the Debye-Hückel Equation to Alcoholic Solutions, „J. Am. Chem. Soc.", 1925, v. 47, N 8, p. 2098—2111.
8. Gelsema W. J. Mesures de pH dans des Melanges Eau-Ethanol. Utrecht, 1964, p. 78.
9. Ojwa I. T. The Effect of the Solvent on the Standard Electrode Potential of the Silver-Silver Chloride Electrode, „J. Phys. Chem.", 1957, v. 61, N 12, p. 1587—1590.
10. Butler J. A. V., Robertson C. M. The Behaviour of Electrolytes in Mixed-Solvents. Part I. — The Free Energies and Heat Contents of Hydrogen Chloride in Water-Ethyl Alcohol Solutions, „Proc. Roy. Soc.", 1929, v. 125A, N 769, p. 694—712.
11. Коллеров Д. К., Кузнецова Н. В., Скорик И. Л. Хлорсеребряный полуэлемент и метод определения его стандартного потенциала в цепях без переноса. В сб. «Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 68 (128), М., Стандартгиз, 1963, с. 42—58.
12. Швабе К. Основы техники измерений pH. М., ИИЛ, 1962, с. 471.
13. Таблицы для определения содержания этилового спирта в водоспиртовых растворах. М., Изд-во стандартов, 1969, с. 364.
14. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов, М., ИИЛ, 1952, с. 518.
15. Горбачевич С. В., Залуцкая Т. Л. Важнейшие физические константы. Методы определения и числовые значения, «Измерительная техника», 1967, № 1, с. 6—16.
16. Akerlöf G. Dielectric Constants of Some Organic Solvent-Water Mixtures at Various Temperatures, „J. Am. Chem. Soc.", 1932, v. 54, N 11, p. 4125—4139.
17. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе веществ. М., «Физматгиз», 1960, с. 258—267.
18. Gronwall T. H., La Mer V. K., Sandved K. Über den Einfluß der sogenannten höheren Glieder in der Lösungen starker Elektrolyte, „Physikalische Z.", 1928, B. 29, N 2, s. 358—392.
19. Горина М. Ю., Серегина Л. Н. Определение стандартного потенциала хлорсеребряного электрода в 10, 30 и 50%-ных этилово-водных смесях, «Электрохимия», 1972, т. VIII, № 6, с. 824—828.

Поступила в редакцию
28/XII 1973 г.

КОНДЕНСАЦИОННО-ГРАВИМЕТРИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ВНИИМ

Конденсационно-гравиметрическая установка, являющаяся исходной образцовой, предназначена для аттестации и поверки образцовых приборов, измеряющих влагосодержание газов.

Основные технические характеристики установки:

Диапазон создаваемых и измеряемых значений влагосодержания (молярная доля) . . .	от 0,003 до 0,6
Относительная погрешность измерения при доверительной вероятности 0,997, % . . .	0,16—0,06
Диапазон рабочих температур, К	293—523
Диапазон рабочих давлений, кПа	101—450
Расход поверочной газовой смеси, м ³ /ч . . .	до 1
Время эксперимента, ч	0,5—5

Установка состоит из генератора и измерителя. Генератор предназначен для приготовления поверочной смеси с приближенно заданным значением влагосодержания. Принцип действия его основан на методе двух давлений. Определяющими параметрами генератора являются температура и давление в насытителе, а дросселирование служит лишь средством ухода из зоны насыщения. Измеритель используется для аттестации смеси, создаваемой генератором. Реализуемый в нем гравиметрический метод заключается в разделении анализируемой смеси на влагу и сухой газ с последующим измерением масс каждого из них прямым взвешиванием. Разделение смеси на компоненты производится путем конденсации и сорбции. При невысоких влагосодержаниях применяется только второй способ, в остальных случаях — оба одновременно.

На рис. 1 показана принципиальная схема установки. Газ от компрессора подается в насытитель 8 прямо или через осушитель 1. На выходе из насытителя смесь дросселируется с помощью вентилятора 10 и затем поступает параллельно на поверяемый прибор и измеритель. Трехходовой кран 11 позволяет

отключать измеритель, не меняя общего расхода газа через систему, что способствует стабилизации режима. Для этой же цели служит второй трехходовой кран в линии измерителя, через который часть смеси поступает в ячейки, а часть — в дренаж. Расход дренажируемого газа регулируется вентилем. Аттестуемая смесь проходит последовательно через конденсационную 13 и сорбционную 12 ячейки, при этом влага отделяется, а сухой газ собирается в предварительно вакуумированных сосудах 15. Конденсационная ячейка и дренажируемая смесь охлаждаются в стеклянных холодильниках 14, выполненных по типу моноставтов.

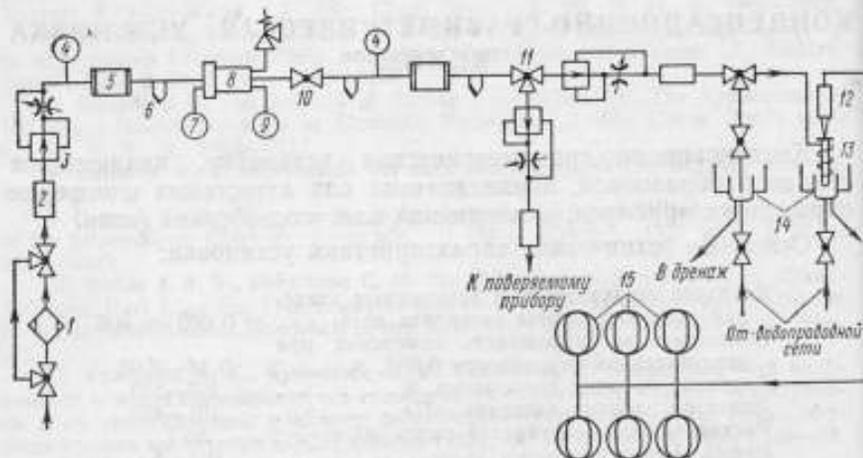


Рис. 1. Принципиальная газовая схема установки

Первый по ходу газа электронагреватель 5 служит для подогрева газа до температуры, установленной в насытителе, второй — до рабочей температуры. Стабилизация расходов газа осуществляется мембранными регуляторами расхода 3 по поплавковым ротаметрам 2. На входе и выходе насытителя установлены образцовые манометры 4 класса 0,25, на насытителе — манометр 9 класса 0,14. Температура в системе измеряется термопарами 6, а в насытителе — образцовым платиновым термометром 7 с потенциометром Р-308.

На рис. 2 показано устройство и основные габариты конденсационной ячейки. Охлаждение газа и образование конденсата происходит в змеевике 1. Вода собирается в сборнике 3. Газ из ячейки выходит через сорбционный патрон 2 и переходит в сорбционную ячейку.

Сорбционная ячейка (рис. 3) состоит из цилиндрического корпуса 4 и двух крышек 1, каждая из которых имеет штуцеры, позволяющие соединять ячейки непосредственно, без переходов.

Местные сужения в штуцерах в комплексе со стеклянными фильтрами 2 позволяют держать ячейки открытыми в течение 1—2 мин без заметного изменения их массы. Во время хранения и взвешивания штуцеры ячеек закрыты заглушками. Фильтры 2 препятствуют также выносу мелкой фракции сорбента 3. Конденсационная ячейка выполнена из нержавеющей стали, сборник конденсата — из стекла. Масса ячейки 160 г, масса воды ~10 г, масса сорбента ~10 г. Взвешивание производится на весах ОВМ-200М. Сорбционная ячейка выполнена из титана, ее масса ~20 г, масса сорбента ~10 г. Взвешивание производится на весах ОВМ-200М и ВМ-20М.

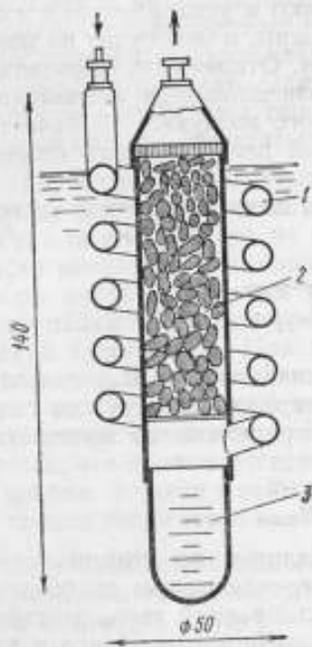


Рис. 2. Конденсационная ячейка

Крышки ячеек соединены с корпусом сплавом Вуда, уплотняющим элементом 5 является фторкаучук, постоянно находящийся на одном из штуцеров. Сосуд для сбора и взвешивания сухого газа выполнен в виде сферы емкостью $15 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ из тонкостенного алюминия. Запорным узлом служит заглушка из силиконового резины (по типу хроматографов). Полость сосуда соединяется с ячейками с помощью шприцевой иглы, у которой для уменьшения износа заглушки торцевое отверстие завальцовано и смещено. Все время, кроме взвешивания, сосуд находится в чехле из орг-

стекла для защиты от загрязнения. Для взвешивания используются весы с предельным взвешиванием 1 кг и ценой деления $7 \cdot 10^{-4}$ г/дел и вариацией 1 дел. Весы помещены в инертный термостат. Тарой служит аналогичный сосуд.

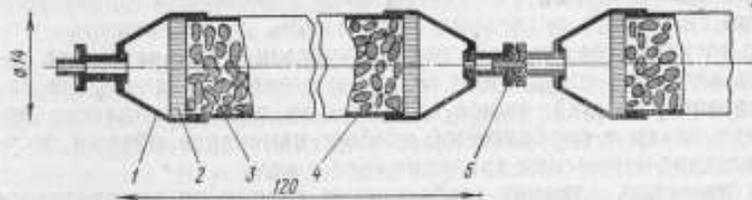


Рис. 3. Сорбционная ячейка

стекла для защиты от загрязнения. Для взвешивания используются весы с предельным взвешиванием 1 кг и ценой деления $7 \cdot 10^{-4}$ г/дел и вариацией 1 дел. Весы помещены в инертный термостат. Тарой служит аналогичный сосуд.

Установка работает следующим образом. Генератор выводят на требуемый режим. При этом вся создаваемая смесь поступает на поверяемый прибор и в байпас. Вакуумируют и взвешивают необходимое количество сосудов. Ячейки заполняют и продувают сухим газом, после чего взвешивают и устанавливают в систему. После вывода генератора на режим, о чем судят по поверяемому прибору, подают газ в ячейки. Отключение производят в обратном порядке. Перед вторым взвешиванием конденсационную ячейку сушат в потоке теплого воздуха. В качестве сорбента применяют ангидрон, который перед каждым опытом регенерируют.

По полученным экспериментальным данным находят молярную долю влаги в газе

$$S_{\text{л}} = \frac{1}{\frac{m_{\text{с.г}}}{m_{\text{вл}}} \cdot \frac{M_{\text{вл}}}{M_{\text{с.г}}} + 1},$$

где $m_{\text{с.г}}$ — масса сухого газа; $m_{\text{вл}}$ — масса влаги; $M_{\text{вл}}$ — молекулярная масса влаги; $M_{\text{с.г}}$ — молекулярная масса сухого газа.

Массу влаги $m_{\text{вл}}$ в общем случае определяют по количеству сконденсированной и сорбированной влаги

$$m_{\text{вл}} = \overleftarrow{m}_{\text{н.вл}} + \overleftarrow{m}_{\text{с.вл}}$$

Значения $\overleftarrow{m}_{\text{н.вл}}$, $\overleftarrow{m}_{\text{с.вл}}$ и $m_{\text{с.г}}$ определяют по номинальной массе гирь с введением поправок на неисключенные систематические погрешности, обусловленные калировкой гирь, действием азростатической силы, изменением плотности сорбента и изменением наружного объема сосуда вследствие изменения давления газа в нем.

В результате проведенных исследований получены данные для расчета молярной доли влаги. Оценена также эффективность мер по устранению влияния таких компенсируемых составляющих систематической погрешности, как сорбция-десорбция влаги на поверхности тел, участвующих во взвешивании; негерметичность системы; истирание прокладок уплотняющих устройств; загрязнение ячеек и сосудов руками; износ заглушки запорного элемента сосуда при ее прокалывании; запыление наружных поверхностей; вынос сорбента из ячеек; неполнота поглощения влаги в сорбционной ячейке; изменение объема сосуда вследствие изменения давления газа в нем.

Как известно, влияние сорбционных процессов определяется размером поверхности взвешиваемого тела, величиной изменения влажности и коэффициентом сорбции k .

Для определения значения k находят изменение массы образца, помещенного в эксикатор над раствором соли. Установлено, что при изменении влажности не более чем на $\pm 10\%$ при взвешивании тарным методом это не оказывает существенного влияния на точность измерения.

Для конденсационной ячейки, находящейся в период между двумя взвешиваниями в воде, определяющим является не величина сорбции, а количество воды, оставшейся на ее поверхности после сушки. Ячейку после охлаждения в водопроводной воде промывали дистиллированной водой, а затем спиртом. После этого ее сушили в потоке теплого воздуха в течение 15—20 мин. При повторных взвешиваниях заметных изменений массы ячейки не обнаружилось. Однако перед предварительными взвешиваниями необходимо тщательно очищать ячейку, в противном случае может наблюдаться уменьшение ее массы.

Герметичность системы в целом проверяли по манометру (спада давления в течение суток не допускалось). При негерметичности ячеек влага из окружающей среды может проникать через неплотно запаянные крышки, штуцеры при съеме и установке ячеек и во время хранения между взвешиваниями. Качество пайки ячеек проверяли по изменению массы после пропускания сухого газа. При достаточной герметичности заметного изменения массы ячейки не наблюдалось. Однако установлено, что даже при хорошей герметичности продувка свежезаполненных ячеек вызывает изменение массы до нескольких миллиграмм, что объясняется, по-видимому, установленным равновесием в ячейке. В связи с этим ячейки продували в течение 40—60 мин и только после этого проверяли их герметичность.

Проникновение влаги через штуцеры (закрытые и открытые) определяли также по изменению массы. Установлено, что через два открытых штуцера за 5—6 мин проникает не более 0,1—0,2 мг. Это значит, что в течение нескольких секунд, достаточных для проведения всех работ, не будет наблюдаться заметного изменения массы ячейки. То же самое показали повторные взвешивания ячеек с заглушками. Герметичность сосудов проверяли аналогично путем взвешивания вакуумированного сосуда. Степень загрязнения ячеек прокладкой определяли взвешиванием макета штуцера, выполненного в увеличении 10:1 для повышения чувствительности метода. Установлено, что при соединении штуцеров сжатием масса их не изменяется. Загрязнение может происходить только при соединении, когда прокладка скользит по поверхности штуцера. Если при первом способе соединения материал практически не играет роли, то во втором, например, резиновая прокладка загрязняет штуцер больше, чем пластиковая. В установке для уплотнения использовали фторкаучук, обладающий эластичностью резины и чистотой фторопласта.

Влияние износа заглушки сосуда при его прокалывании иглой определяли по изменению массы отдельно взятой заглушки в результате ее многократного прокалывания. При описанной выше конструкции иглы изменения массы заглушки не наблюдалось.

Влияние запыления поверхностей определяли аналогично влиянию сорбционных процессов. Для измерения коэффициента запыления, аналогичного коэффициенту сорбции, сравнивали изменения масс двух образцов, один из которых оставляли на открытом воздухе в лаборатории, а второй помещали в эксикатор. Существенного различия масс не наблюдалось. Тем не менее при работе ячейки закрывали чехлом, а сосуды, как отмечалось выше, все время, кроме взвешивания, хранили в пеналах.

Величину проскока влаги после сорбционной ячейки невозможно учесть в виде поправки, так как нет достаточно надежных данных о погрешности ее определения. Это связано с тем, что величина проскока зависит не только от вида сорбента, но и от качества его подготовки. Активные сорбенты быстро поглощают влагу при хранении, в результате чего снижается их эффективность. Так, например, покупной перхлорат магния не обеспечивает осушку ниже $15-20 \text{ млн}^{-1}$ [1]. Поэтому целесообразно ограничить нижний предел измерения на установке в соответствии с величиной проскока.

В установке применен безводный перхлорат магния, который перед использованием регенерируется. Как показали измерения с помощью кулонометрического гигрометра «Кулон», это обеспечивает остаточную влажность на уровне $0,2-0,3 \text{ млн}^{-1}$, что согласуется с результатами Трусселя и Дила [2], но значительно меньше данных Бовера [3, 4], который исследовал промышленный сорбент без его регенерации. В соответствии с этим масса поглощенной воды, зависящая от массы сухого газа, не превышает $8 \cdot 10^{-5} \text{ г}$. Следовательно, применение ангидрона возможно до минимального влагосодержания $6 \cdot 10^{-3}$. При необходимости определения более низких концентраций влаги следует использовать пятиокись фосфора, однако в этом случае существенно увеличивается продолжительность эксперимента.

Для внесения поправки на аэростатическую силу наружные объемы ячеек определяли гидростатическим методом. Для сосудов он оказался непригодным из-за их больших размеров и сравнительно невысокой прочности. В связи с этим была разработана методика непосредственного определения разности объемов тарного и рабочего сосудов — величины, входящей в расчетную формулу. Вакуумированный и вспомогательный сосуды уравнивают на весах с помощью гирь. Затем первый сосуд заменяют тарным, и разность объемов находят по формуле

$$V_p - V_r = \frac{1}{\rho_n} \left[m_{м.р} - m_{м.т} - m_r \left(1 - \frac{\rho_n}{\rho_r} \right) \right],$$

где m_r — масса гирь, снятых при уравнивании тарного сосуда.

Массу металла тарного $m_{м.т}$ и рабочего $m_{м.р}$ сосудов находят одним из методов точного взвешивания. При этом сосуды должны быть открыты.

Номинальная разность объемов, определенная для вакуумированных сосудов, может меняться из-за изменения давления в сосуде и температуры окружающей среды (0,2 г/град). Таким образом, во время взвешивания при стабильности температуры окружающей среды в пределах 0,2—0,3°C этим фактором можно пренебречь. Влияние давления, как показали опыты, составляет в среднем 2,5 см³ для всех сосудов, отклонение его для каждого сосуда не превышает ±0,5 см³.

За характеристику погрешности измерения молярной доли влаги принята относительная погрешность, определяемая по уравнению

$$\delta S_n = (\delta^2 m_{\text{вл}} + \delta^2 m_{\text{с.г}} + \delta^2 M_{\text{вл}} + \delta^2 M_{\text{с.г}})^{\frac{1}{2}},$$

где $\delta m_{\text{вл}}$, $\delta m_{\text{с.г}}$, $\delta M_{\text{вл}}$, $\delta M_{\text{с.г}}$ — относительные погрешности измерения массы влаги и сухого газа, молекулярных масс влаги и сухого газа соответственно. Относительные погрешности найдены по оценкам СКО каждой составляющей. Последние определены расчетным путем по экспериментальным и литературным данным. В оценки СКО дополнительно включены оценки СКО остатков неисключенных систематических погрешностей. Как показали результаты измерений, $\delta m_{\text{вл}} = 3,5 \cdot 10^{-5}$; $\delta m_{\text{вл max}} = 60 \cdot 10^{-5}$; $\delta M_{\text{с.г}} = 1,7 \cdot 10^{-5}$; $\delta M_{\text{вл}} = 1,7 \cdot 10^{-5}$; $\delta m_{\text{с.г max}} = 14 \cdot 10^{-5}$; $\delta m_{\text{с.г min}} = 2,3 \cdot 10^{-5}$, что дает $\delta S_{n \text{ max}} = 60 \cdot 10^{-5}$; $\delta S_{n \text{ min}} = 14 \cdot 10^{-5}$. Суммарная систематическая составляющая погрешности оказалась меньше случайной и была принята пренебрежимо малой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wexler A., Hyland R. The NBS Standard Hygrometer. New York, 1963, p. 73.
2. Trussel F. Diche H. Efficiency of Chemical Dessicant. „Analytik Chem”. 1963, v. 35, p. 674.
3. Bower J. H. Comparative Efficiencies of Various Dehydrating Agents Used for Drying Gases. „J. Res. Bur. Standards”, 1934, v. 12, p. 241.
4. Bower J. H. Revised Results Obtained with Certain Dehydrating Agents Used for Drying Gases. „J. Res. Bur. Standards.” 1944, v. 33, p. 499.

Поступила в редакцию
10/1 1974 г.

А. А. БЕГУНОВ,
С. Л. БОГУСЛАВСКАЯ,
Е. Р. ШЕЙНИНА
ВНИИМ

ВЕСОВАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ АТТЕСТАЦИИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Установка для аттестации газовых смесей в баллонах под давлением весовым методом является важным элементом комплекса образцовых средств обеспечения единства и достоверности газоаналитических измерений. Весовая установка позволяет достигать наиболее высокой точности приготовления смесей.

Основные технические характеристики установки:

Диапазон аттестуемых концентраций, %	1—99
Вариация весов после дополнения устройством для взвешивания баллонов, г	$(1-2) \cdot 10^{-3}$
Емкость баллона, м ³	0,5; 1; 2 · 10 ⁻³
Время взвешивания одного баллона с учетом среднего времени его выдерживания на весах, мин	30

Реализация весового метода аттестации газовых смесей на уровне образцовых осуществлена на базе образцовых весов ВЛО-5 кг-1. Весы дополнены приставкой. На приставке имеются направляющие, по которым вручную перемещается каретка с баллоном и механизм подъема-спуска каретки. Перемещение каретки ограничено упорами. Для работы баллон помещают горизонтально, направляя вентиль на каретку, которая при этом выдвинута из весов. Затем каретку с баллоном передвигают внутрь весов, опускают на чашку весов и производят взвешивание. Извлекают баллон в обратном порядке.

Взвешивание производят комбинированным методом Барда—Менделеева, определяя положение равновесия коромысла весов: 1) нагруженных с правой стороны вакуумированным баллоном и набором гирь по массе, не меньшей ожидаемой массы газовой смеси, а с левой — уравновешивающей тарой; 2) нагруженных с левой стороны той же тарой, а с правой — баллоном, заполненным первым компонентом, и гириями, оставшимися после уравновешивания весом; находят массу снятых гирь; 3) на-

груженных с левой стороны той же тарой, а с правой — баллоном, заполненным первым и вторым компонентами и гирями, оставшимися после уравнивания весов; находят массу снятых гирь. Эти операции производят столько раз, сколько компонентов входит в состав смеси.

По результатам взвешиваний определяют концентрацию массы

$$c_{m_i} = \frac{m_i}{\sum m_j}, \quad (1)$$

где n — число определяемых компонентов в смеси; m_i — масса i -го компонента.

Массу каждого компонента находят как:

$$m_i = m_{r_i} + \Delta m_i' + \Delta m_i'' + \Delta m_i''', \quad (2)$$

где m_{r_i} — номинальная масса гирь, снятых для уравнивания баллона с i -м компонентом; $\Delta m_i'$ — поправка на отклонение номинальной массы гирь от действительной; $\Delta m_i''$ — поправка на отклонение положения равновесия коромысла весов от первоначального; $\Delta m_i'''$ — поправка на действие аэростатической силы.

Величину и знак $\Delta m_i'$ определяют по свидетельству о поверке гирь, $\Delta m_i''$ — по инструкции об эксплуатации весов. Значение $\Delta m_i'''$ находят по формуле

$$\Delta m_i''' = (v_6 - v_7)(\rho_{i+1} - \rho_i) + (v_{r_i}\rho_i - v_{r_{i+1}}\rho_{i+1}), \quad (3)$$

где v_6 — наружный объем баллона; v_7 — наружный объем тары; v_{r_i} и $v_{r_{i+1}}$ — объем гирь, уравнивающих на весах компоненты i и $i+1$ соответственно; ρ_i и ρ_{i+1} — плотность окружающего воздуха при взвешивании компонентов i и $i+1$.

Плотность воздуха определяют по уравнению:

$$\rho = \rho_0 \frac{T_0}{P_0} \cdot \frac{P - 0,378 e}{T}, \quad (4)$$

где $\rho_0 = 1,29304 \cdot 10^{-3}$ г/см³ — плотность сухого воздуха при $T_0 = 273,15$ К и $P_0 = 101,325$ кПа; P — барометрическое давление; e — парциальное давление водяного пара; T — температура.

Наружные объемы баллона, тары и гирь определяли гидростатическим методом. Так как плотность воздуха в лабораторных условиях изменяется не более чем на $\pm 10\%$, в уравнении (2) поправкой $\Delta m_i'''$ можно пренебречь, если объем тары и рабочего баллона будут отличаться не более чем на $5 \cdot 10^{-4}$ м³ (по-

следнее легко обеспечить, применяя в качестве тары баллон, идентичный рабочему).

Для измерения парциального давления водяного пара можно использовать аспирационный психрометр Ассмана и психрометрические таблицы под ред. Матвеева Л. Т. Если барометрическое давление измерять ртутным барометром с ценой деления 0,1 мм, а температуру — термометром с ценой деления 0,1°C, то погрешность определения плотности воздуха составит не более $0,4 \cdot 10^{-6}$ г/см³, что является необходимым условием аттестации газовых смесей с наименьшими погрешностями.

Расчет по приведенным формулам возможен лишь при условии устранения влияния источников систематической погрешности, какими являются: сорбция—десорбция влаги наружными поверхностями баллона и тары, загрязнение от ручного обслуживания, от прокладок при присоединении к газосмесительной установке при заполнении баллона, от недостаточной герметичности запорного вентиля баллона, от истирания резьбы баллона при присоединении, от утечки газа при вводе каждого последующего компонента. Как показали исследования, влияние большинства из названных источников можно свести к пренебрежимо малому уровню. Например, величина сорбированной влаги зависит от поверхности сорбция и изменения влажности между двумя последовательными взвешиваниями, а также от качества обработки поверхности. Проведенные исследования на алюминиевом образце-материале с высокими сорбционными свойствами показали, что при резком изменении относительной влажности на $\pm 50\%$ поверхность приходит в состояние равновесия максимум через 2 ч (в пределах воспроизводимости весов АДВ-200). При возвращении образца в первоначальные условия масса образца полностью восстанавливается. При условии реального изменения влажности на $\pm 10\%$ для поверхности из нержавеющей стали и применении в качестве тары сосуда с поверхностью, близкой к поверхности рабочего, сорбционным эффектом можно пренебречь. Эти результаты получены для непокрытой полированной поверхности. Для крашеной и лакированной поверхностей скорость установления равновесия несколько больше. Недостаточная герметичность запорного вентиля баллона может явиться причиной систематической погрешности из-за проникания воздуха в вакуумированный баллон или потери газа из заполненного, поэтому вентиль следует проверять при каждом взвешивании. Проведенные исследования показали, что при соблюдении разработанной методики работы на весовой установке результат не будет отягощен неучтенными систематическими погрешностями. Точность аттестации газовой смеси весовым методом зависит от точности аттестации степени чистоты исходных газов и стабильности смеси в баллонах во времени и по давлению. Была исследована точность приготовления газовой смеси, обусловленной только характеристиками самой установки и процессом приго-

товления. За характеристику погрешности аттестации газовой смеси в этом случае принята оценка среднего квадратического отклонения (СКО)

$$Sm_{ic} = \sqrt{S_{m_i}^2 + S^2 m}, \quad (5)$$

где Sm_{ic} — оценка СКО определения концентрации смеси; S_{m_i} — оценка СКО определения массы i -го компонента; $S m$ — оценка СКО определения массы смеси.

Значение величины рассчитывали по уравнению

$$Sm_i = [2S^2 m_{r_i} + S^2 \Delta m_i' + S^2 \Delta m_i'' + S^2 \Delta m_i''']^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

где S — оценка СКО определения, соответствующего индексу параметра. Коэффициент 2 перед первым слагаемым в уравнении (6) введен ввиду того, что массу гирь находят дифференциальным методом. Величину Sm_{r_i} определяют как воспроизводимость показания весов. В данном случае неверно использовать в качестве этой характеристики паспортную величину $32 \cdot 10^{-5}$ г, поскольку она определена для гирь (монокристаллического тела), т. е. для условий, когда на обеих чашках весов лежат тела с близкой плотностью и малоэффективной поверхностью. В случае взвешивания баллонов величина вариации может быть больше, что и показали проведенные эксперименты. Было проведено по 50 взвешиваний баллонов массой 3,5 кг с тремя различными способами обработки поверхности: полировка, лакирование и окраска. При этом никаких воздействий на баллон не производилось, кроме их снятия и повторного помещения на весы. Получены следующие соответствующие значения оценок СКО: 1,24; 2,00; 2,45 мг (сюда входит не только собственная вариация весов, но и составляющая, обусловленная неполным совпадением центра тяжести баллона и каретки с геометрическим центром чашки весов).

Погрешность калировки гирь определяют в соответствии с ГОСТ 7328—65 «Гири образцовые» в зависимости от разряда и номинала. Например, при массе компонента 100 г в худшем случае могут быть применены гири следующих номиналов: 50 г — 1 шт., 20 г — 2 шт., 5 г — 1 шт., 2 г — 2 шт., 500 мг — 1 шт., 200 мг — 2 шт., 50 мг — 1 шт., 20 мг — 2 шт., 10 мг — 1 шт. Максимально допустимая неопределенность калировки гирь 11 разряда соответственно: $\pm 0,19$; 0,13; 0,05; 0,039 и 0,26 мг. Отсюда для использованных гирь получаем $S \Delta m_i' = 41 \cdot 10^{-5}$ г. Погрешность определения поправки на плавание в воздухе определяют согласно уравнениям (5) и (6) из погрешности определения наружных объемов гирь, баллона, тары и плотности воздуха. При гидростатическом определении наружных объемов можно обеспечить максимальную погрешность определения поправки $S \Delta m_i'' = 43 \cdot 10^{-7}$ г, которой можно пренебречь по сравнению с

другими погрешностями. Как указывалось выше, эффективность устранения источников оказалась в пределах воспроизводимости, принятых для взвешивания весов. В этом случае можно утверждать, что соответствующая оценка СКО может быть в пределах суммы вариации весов. В результате оценка СКО, обусловленная неучтенными источниками погрешности, определена как $S\Delta m_i'' = 11 \cdot 10^{-4}$ г. Учитывая, что взвешивание каждого компонента производят на одних весах и в одном баллоне, значения всех найденных составляющих случайной погрешности приняты равноприменимыми для любого компонента. По уравнению (5) для худшего случая (крашеный баллон) получаем $S m_i = 13,4 \cdot 10^{-3}$ г. Для рассмотренного выше примера массу компонента 100 г можно определить с относительной погрешностью $13,4 \cdot 10^{-3}\%$. Погрешность определения концентрации 50% при массе смеси 200 г на весовой установке при доверительной вероятности 0,997 составит $6 \cdot 10^{-2}\%$. Наибольшая же погрешность будет иметь место при концентрации 1% и составит 0,1—0,3% в зависимости от аттестуемой смеси.

В результате можно сделать следующие выводы:

- 1) на основе весового метода с использованием весов ВЛО-5 кг-1 и стандартного баллона создана установка, позволяющая аттестовывать газовые смеси в диапазоне концентраций 1—99% с относительной погрешностью, колеблющейся в пределах 0,3—0,03% в зависимости от концентрации и основного компонента;
- 2) путем улучшения конструкции и методики измерений можно устранить влияние источников систематической неучитываемой погрешности;
- 3) при необходимости дальнейшего повышения точности аттестации весовым методом основное внимание должно быть уделено разработке специального баллона для смеси с тем, чтобы полнее использовать нагрузку весов.

Поступила в редакцию
6/II 1974 г.

Г. Ф. АФАНАСЬЕВА,
Г. П. КОНОПЛЕВА,
Л. П. СТЕПАНОВ,
И. А. СТУЛЬГИНСКАЯ
ВНИИМ

СОЗДАНИЕ ОБРАЗЦОВОЙ АППАРАТУРЫ В ОБЛАСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

В связи с увеличением химического производства, ростом нефтеперерабатывающей и нефтедобывающей промышленности, а также расширением экономических связей с зарубежными странами контроль за качеством производства жидких сред приобретает первостепенное значение. Главными задачами метрологической службы в области измерения вязкости жидкостей являются: воспроизведение единицы вязкости посредством эталона и поддержание единицы путем активного его хранения; обеспечение точности передачи размера единицы от эталона образцовым мерам и приборам; обеспечение требуемой точности при аттестации рабочих приборов. Все многообразие приборов для измерения вязкости жидкостей должно быть охвачено поверочной схемой, обеспечивающей единство измерений во всей стране. В настоящее время единство измерений вязкости обеспечивается только в диапазоне $4 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (0,004—600 Ст), для ньютоновых жидкостей. Диапазон температур составляет $-60 - +200^\circ\text{C}$, давление — близкое к атмосферному. Единство измерений в этой зоне обеспечивается эталонными и образцовыми приборами, имеющимися в системе Госстандарта СССР.

Существовавшие ранее комплекты образцовых приборов охватывали диапазон измерения вязкости от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (0,01—100 Ст). Каждый комплект состоял из четырех приборов с номинальными значениями постоянных: $5 \cdot 10^{-9}$, $5 \cdot 10^{-8}$, $5 \cdot 10^{-7}$ и $5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$. Вязкость поверочной жидкости, необходимой для аттестации рабочих вискозиметров, определялась лишь на одном приборе из набора, так как пределы измерений у приборов не перекрывались. Контрольное определение вязкости поверочной жидкости сводилось к повторению измерений на одном и том же приборе. С учетом подготовительных работ (мойки, сушки прибора), термостатирования, проведения десятикратных измерений времени течения жидкости одно опреде-

ление вязкости калибровочной жидкости занимало по времени две рабочие смены. Приборы не позволяли определять вязкости как маловязких жидкостей (бензинов, эфиров, ацетона, метанола), так и высоковязких (полиметилсилоксановые жидкости, окт-600).

Новый набор образцовых вискозиметров состоит из девяти приборов с постоянными: $1,7 \cdot 10^{-9}$, $5 \cdot 10^{-9}$, $1,7 \cdot 10^{-8}$, $5 \cdot 10^{-8}$, $1,7 \cdot 10^{-7}$, $5 \cdot 10^{-7}$, $1,7 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-6}$ и $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$. К преимуществам его следует отнести то, что он позволяет расширить диапазон измерений и состоит из вискозиметров с перекрывающимися пределами измерений. С разработкой этого набора общий диапазон измерения вязкости увеличился на порядок и составил $4 \cdot 10^{-7} - 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (0,004—340 Ст). Время, необходимое для одного измерения вязкости поверочной жидкости, сократилось примерно вдвое без снижения точности, таким образом, соответствующие работы могут производиться в одну смену. Кроме того, появилась возможность измерять вязкость одной и той же поверочной жидкости на двух соседних приборах, в результате чего случайная составляющая погрешность снизилась в $\sqrt{2}$ раза. По конструкции новые вискозиметры представляют собой приборы с висязчим уровнем типа Уббелоде. Длина капилляра и средний гидростатический напор были сохранены такими же, как у прежних вискозиметров, для того чтобы использовать имеющиеся в поверочных лабораториях термостатирующие устройства, изготовленные для образцовых вискозиметров. Таким образом, номинальная длина капилляра у всех девяти вискозиметров составляет 300 мм, а гидростатический напор — 350 мм. Остальные характеристики новых приборов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Номинальное значение постоянной вискозиметра, $10^9, \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$	Объем измерительного резервуара, см^3	Диаметр капилляра, мм	Пределы измерений $\nu \cdot 10^4, \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Поправка на кинетическую энергию, %
0,0017	2	0,33	0,004—0,034	0,16
0,005	3	0,48	0,01—0,1	0,12
0,017	3	0,65	0,034—0,34	0,02
0,05	5	0,97	0,1—1,0	0,02
0,17	5	1,33	0,34—3,4	0,01
0,5	7	1,88	1—10	0,00
1,7	7	2,55	3,4—34	0,00
5	15	4,15	10—100	0,00
17	15	5,50	34—340	0,00

В последней графе табл. 1 дана наибольшая поправка на кинетическую энергию, учитывающая влияние изменения течения жидкости на входе и выходе из капилляра и соответствующая

нижнему пределу измерения. На верхнем пределе измерения поправка в сто раз меньше.

Образцовые вискозиметры были тщательно исследованы и аттестованы путем сличения с показаниями эталонных приборов. Вязкость по результатам измерений вычисляют по формуле

$$\nu = C\tau - \frac{B}{\tau}, \quad (1)$$

где ν — кинематическая вязкость жидкостей; C и B — постоянные вискозиметра; τ — время течения жидкости.

Постоянную C определяют по жидкостям, вязкость которых измеряют на эталонных вискозиметрах. Для исключения температурной погрешности эталонные и образцовые приборы термостатируются в одинаковых условиях.

Постоянную B находят из формулы

$$B = \frac{m\nu}{8\pi L}, \quad (2)$$

где m — безразмерная величина, равная 0,58 [1]; ν — объем измерительного резервуара вискозиметра; L — длина капилляра. Второй член в формуле (1) представляет собой поправку на кинетическую энергию жидкости. Величина m считается постоянной, однако погрешность экспериментального определения m может быть порядка 40% [2]. Ввиду невозможности надежного определения постоянной B единственно правильной является такая конструкция прибора, при которой член B/τ оказывается по возможности малым. В прежних образцовых приборах B/τ составляет 0,25% от первого при измерении малых вязкостей ($\sim 1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$). Вследствие недостоверности значения постоянной B возможна систематическая погрешность измерений, равная 0,1%.

Таблица 2

Номер прибора	Длина капилляра, мм	Диаметр капилляра, мм	Объем измерительного шарика, см ³	Постоянная $B \cdot 10^6$, м ²	Постоянная $C \cdot 10^6$, м ² · с ⁻²	Среднее квадратическое отклонение постоянной C	
						Абсолютное $\times 10^6$, м ² · с ⁻²	Относительное, %
661223	300	0,33	2,12	0,16	0,0015185	0,62	0,01
661239	297	0,48	3,00	0,23	0,0052544	0,65	0,01
661234	300	0,65	2,85	0,22	0,017422	0,53	0,01
661238	298	0,97	4,95	0,38	0,056355	0,413	0,02
661228	293	1,23	5,05	—	0,16385	0,465	0,04
661203	300	1,88	6,90	—	0,45218	0,313	0,03
661213	299	2,55	6,95	—	1,6389	0,356	0,03
661206	301	4,15	15,00	—	5,2016	0,213	0,02
661217	300	5,50	15,20	—	15,502	0,231	0,02

Новые вискозиметры имеют вдвое меньшие поправки на кинетическую энергию и соответственно меньшие систематические

погрешности. Снижение поправок на кинетическую энергию достигнуто путем уменьшения объема измерительных резервуаров с 6,25 до 3 см³ (для вискозиметров с диапазоном измерения 1·10⁻⁶ — 1·10⁻⁵ м²·с⁻¹ и до 2 см³ для приборов с диапазоном 4·10⁻⁷ — 1·10⁻⁶ м²·с⁻¹) и соответственного уменьшения диаметра капилляра. Окончательные результаты определения постоянной *C* приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что среднее квадратическое отклонение результата определения постоянной *C* лежит в пределах 0,01—0,04%. Сравнение расчетных параметров образцовых вискозиметров с полученными в действительности показало их хорошее согласование, что свидетельствует о высоком качестве изготовления приборов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Степанов Л. П., Стульгинская И. А. Измерение вязкости нефтепродуктов. «Исследования в области физико-химических измерений». Труды институтов Комитета, вып. 62 (122), М., Стандартгиз, 1962, с. 5—23.
2. Cannon M. R. Standard methods for Testing Petroleum and its Products. „Anal. Chem.“, 1960, v. 32, N 3, p. 355—358.

Поступила в редакцию
26/XII 1973 г.

Температура, °С	Вискозиметр с резервуаром 6,25 см ³		Вискозиметр с резервуаром 3 см ³		Среднее квадратическое отклонение, %	Среднее значение, %
	Расчетное	Измеренное	Расчетное	Измеренное		
10,0	25,8	25,8	27,2	27,2	0,02	25,8
20,0	40,0	40,0	41,2	41,2	0,02	40,0
30,0	55,0	55,0	56,2	56,2	0,02	55,0
40,0	70,0	70,0	71,2	71,2	0,02	70,0
50,0	85,0	85,0	86,2	86,2	0,02	85,0
60,0	100,0	100,0	101,2	101,2	0,02	100,0
70,0	115,0	115,0	116,2	116,2	0,02	115,0
80,0	130,0	130,0	131,2	131,2	0,02	130,0

ДИНАМИЧЕСКИЙ ДОЗАТОР ДЛЯ ПОВЕРКИ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

Работа газоанализаторов для малых и микроконцентраций газов основана на различных физико-химических зависимостях между концентрациями компонентов газовой смеси и ее свойствами. Диапазон измерения газоанализаторов составляет от $1 \cdot 10^{-5}$ до 2% объема. Погрешности возрастают по мере уменьшения концентраций от 2,5 до 25%. Расход газа колеблется от 10 до 100 $\text{дм}^3/\text{ч}$. Время установки показаний не превышает 15 мин. Градуировка и поверка производятся газовыми смесями известного состава, поэтому погрешность аппаратуры для их приготовления не должна превышать 5%.

Приготовление газовых смесей малых и микроконцентраций затрудняется отсутствием точных методов анализа и изменением концентрации смеси при хранении. Наиболее пригодными для этих целей оказались динамические методы. Дозатор, предназначенный для поверки газоанализаторов, должен отвечать следующим требованиям: быть переносным и иметь автономное питание, по габаритам и весу быть пригодным для применения в полевых условиях; система дозирования должна обеспечивать точность приготовления смеси при наиболее простых операциях настройки; концентрация смеси должна минимально зависеть от внешних условий и режима работы дозатора.

В некоторых дозаторах используются два расходомера с одной или двумя ступенями разбавления, соединенные выходными концами в смесителе [1, 2]. Недостатками их являются сложность регулировки, невысокая точность и необходимость нейтрализации сбросного газа. В дозаторах другого типа смесь дозируется механическим вытеснением [3—6], но они отличаются сложностью дозирующего узла и требуют на входе и выходе его точного поддержания расхода газа-носителя и давления. Общим и весьма существенным недостатком всех этих дозаторов является необходимость применения малогабаритных баллонов под давлением

с токсическими или агрессивными газами. Помимо сложности выбора материала для баллонов, серьезной проблемой является их эксплуатация и хранение.

Капиллярный дозатор, схема которого изображена на рис. 1, наиболее полно отвечает перечисленным выше требованиям и

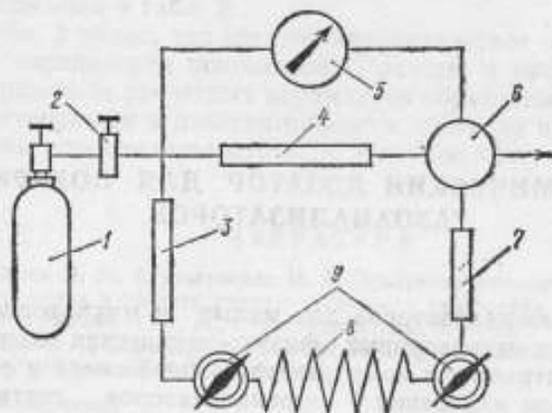


Рис. 1. Схема капиллярного дозатора:
1 — баллон; 2 — вентиль тонкой регулировки; 3, 4, 7 — капилляры; 5 — дифманометр; 6 — смеситель; 8 — емкость для дозируемого газа; 9 — краны

облегчает применение агрессивных газов. Главными его достоинствами является высокая точность и отсутствие необходимости применения регулирующих расходомеров и баллонов с запасами токсических или агрессивных газов. Дозатор работает следующим образом. Основной поток газа-носителя из баллона 1 проходит через вентиль точной регулировки 2 и капилляр 4 в смеситель 6. Мембранный дифманометр 5 служит для установки необходимого режима работы дозатора. Часть потока газа-носителя проходит через капилляр 3 в емкость 8 для дозируемого газа. Вытесняемый газом-носителем газ через капилляр 7 поступает в смеситель 6. Так как капилляр 3 имеет большее сопротивление по сравнению с сопротивлением трубки-емкости 8 и капилляра 7, то он определяет расход газа в этом канале. Капилляр 7 служит для предотвращения диффузии газа-носителя из смесителя в емкость с дозируемым газом. Трубка-емкость 8 содержит запас газа-загрязнителя для дозирования и заряжается им отдельно в лаборатории путем продувки. Она малогабаритна, легко подключается или снимается с прибора при помощи кранов 9 и соединительных гаек. Принцип действия дозатора основан на уравнении Ньютона [7] для движения газа через капилляр

$$\Delta P = a \eta Q + b \rho Q^2. \quad (1)$$

Для капиллярного дозатора используются два уравнения

$$\Delta P = a_1 \eta_1 Q_1 + b_1 \rho_1 Q_1^2 \quad (2)$$

$$\Delta P = a_2 \eta_2 Q_2 + b_2 \rho_2 Q_2^2,$$

где ΔP — падение давления на капиллярах; a и b — постоянные капилляров; Q , η и ρ — расход, вязкость и плотность газа соответственно. В связи с тем, что динамические дозаторы используются для приготовления смесей с малыми микроконцентрациями, решение системы уравнений (2) можно упростить. Приняв $Q_1 \gg Q_2$, во втором уравнении можно пренебречь квадратичным членом, и, учитывая, что падения давления на капиллярах равны, записать

$$a_2 \eta_2 Q_2 = a_1 \eta_1 Q_1 + b_1 \rho_1 Q_1^2. \quad (3)$$

Уравнение (3) описывает работу дозатора приближенно, причём степень приближения зависит от относительной величины квадратичного члена в первом уравнении системы. Для реальных случаев движения газа в капиллярах эта величина может быть менее 10%, и тогда уравнение (3) будет считаться точным.

Для того чтобы найти погрешности дозирования, связанные с колебаниями расхода газа-носителя, продифференцируем уравнение (3)

$$a_2 \eta_2 dQ_2 = (a_1 \eta_1 + 2b_1 \rho_1 Q_1) dQ_1. \quad (4)$$

Найдем относительное изменение Q_2 , разделив почленно (4) на (3)

$$\frac{dQ_2}{Q_2} = \frac{a_1 \eta_1 + 2b_1 \rho_1 Q_1}{a_1 \eta_1 Q_1 + b_1 \rho_1 Q_1^2} dQ_1. \quad (5)$$

Приняв $\frac{dQ}{Q} = k$ ($k \ll 1$), можно записать

$$\frac{dQ_2}{Q_2} = k \left(1 + \frac{b_1 \rho_1 Q_1^2}{a_1 \eta_1 Q_1 + b_1 \rho_1 Q_1^2} \right). \quad (6)$$

Второй член суммы, стоящей в скобках, представляет собой вклад квадратичной составляющей в общее падение давления на капилляре для газа-носителя. Обозначив его ε , запишем

$$Q_2' = Q_2 + \varepsilon k Q_2 + k Q_2 \quad (7)$$

$$Q_1' = Q_1 + k Q_1. \quad (8)$$

Разделив (7) на (8), получим

$$\frac{Q_2'}{Q_1'} = \frac{Q_2}{Q_1} \cdot \frac{1 + k + \varepsilon k}{1 + k} = \frac{Q_2}{Q_1} + \frac{Q_2}{Q_1} \cdot \frac{\varepsilon k}{1 + k}. \quad (9)$$

Для нахождения относительной погрешности δ отношения расходов газов второй член правой части равенства (9) нужно разделить на Q_2/Q_1

$$\delta = \frac{\varepsilon k 100}{1+k} \approx \varepsilon k \cdot 10^2 \% \text{ так как } k \ll 1. \quad (10)$$

По формуле (10) можно рассчитать погрешность метода, связанную с влиянием квадратичного члена и нестабильностью расхода газа-носителя.

Замена дозируемого газа не влияет на работу дозатора, поэтому рассмотрим изменение отношения расходов через капилляры при замене газа-носителя. Запишем уравнение для работы дозатора при одном газе-носителе

$$Q_2 a_2 \eta_1 = Q_1 \eta_1 a_1 + Q_1^2 \rho_1 b_1. \quad (11)$$

При другом газе-носителе

$$Q_2' \eta_2 a_2 = Q_1' \eta_2 a_1 + Q_1'^2 \rho_2 b_1. \quad (12)$$

Параметры a и b , описывающие капилляры, не изменяются. Разделим обе части уравнения (11) на Q_1 , а уравнения (12) на Q_1'

$$\frac{Q_2}{Q_1} \eta_1 a_2 = \eta_1 a_1 + Q_1 \rho_1 b_1; \quad (13)$$

$$\frac{Q_2'}{Q_1'} \eta_2 a_2 = \eta_2 a_1 + Q_1' \rho_2 b_1. \quad (14)$$

Обозначим $\frac{Q_1}{Q_2} = k$, $\frac{Q_1'}{Q_2'} = k'$ и разделим (14) на (13)

$$\frac{k}{k'} = \frac{\eta_1 a_1}{\eta_1 a_1 + Q_1 \rho_1 b_1} + \frac{Q_1' \rho_2 b_1 \frac{\eta_1}{\eta_2}}{\eta_1 Q_1 + Q_1 \rho_1 b_1}. \quad (15)$$

Заменим неизвестную переменную Q_1' в правой части уравнения (15) переменной Q_1 , воспользовавшись для этого уравнением Гагена—Пуазейля

$$Q_1' = Q_1 \frac{\eta_1}{\eta_2}. \quad (16)$$

Замена приближенного равенства точным вполне допустима так как она будет использоваться в расчете погрешностей.

Подставив (16) в (15) и произведя преобразования, получим

$$\frac{k}{k'} = \frac{\eta_1 a_1}{\eta_1 a_1 + Q_1 \rho_1 b_1} + \frac{Q_1 \rho_1 b_1 \left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right)^2 \frac{\rho_2}{\rho_1}}{\eta_1 a_1 + Q_1 \rho_1 b_1}. \quad (17)$$

Обозначив $\frac{Q_1^2 \eta_1 \rho_1}{Q_1 \eta_1 a_1 + Q_1' \rho_1 b_1} = \varepsilon$, можно записать

$$Q_1 \eta_1 \rho_1 = \varepsilon \eta_1 a_1 + Q_1' \rho_1 b_1; \quad \eta_1 a_1 = \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) Q_1 \eta_1 \rho_1.$$

Подставив полученные выражения в (17), найдем

$$\frac{k}{k'} = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \varepsilon + m \varepsilon = 1 - \varepsilon + m \varepsilon = 1 + (m - 1) \varepsilon; \quad (18)$$

$$k = k' [1 + (m - 1) \varepsilon], \quad (19)$$

где $m = \left(\frac{\eta_1}{\eta_2} \right)^2 \frac{\rho_2}{\rho_1}$.

При указанных ранее параметрах капилляра и замене кислорода водородом погрешность составит 3%, т. е. $k' = 0,97 k$. Формулу (19) можно использовать не только для расчета погрешностей, но и для введения поправок, и тем самым свести к минимуму возрастание суммарной погрешности. Таким образом, очевидно, что погрешности дозатора, обусловленные нестабильностью расходов газов и их заменой, невелики при значительных отклонениях от закона Гагена—Пуазейля.

Рассмотрим погрешности, связанные с колебаниями температуры. Будем считать, что температура всех частей дозатора одинакова и изменение ее происходит медленно (это соответствует возможным условиям эксплуатации). Найдем температурную зависимость расходов газа при постоянном перепаде давления на капиллярах. Учитывая условие, принятое при решении уравнения (2), что вязкость газа слабо зависит от температуры, можно принять, что расход газа через малый капилляр не зависит от температуры. Расход газа через большой капилляр зависит от температуры, так как он связан с плотностью газа. Для нахождения этой зависимости запишем полный дифференциал уравнения (1) при условии $\Delta P = \text{const}$

$$a \eta \frac{dQ_1}{dT} + b \frac{d\rho}{dT} Q_1^2 + 2b\rho Q_1 \frac{dQ_1}{dT} = 0. \quad (20)$$

Перенесем интересующую нас функцию в левую часть

$$\frac{dQ_1}{dT} = \frac{bQ_1^2}{a\eta + 2b\rho Q_1} \cdot \frac{d\rho}{dT}. \quad (21)$$

Найдем значение произвольной $\frac{d\rho}{dT}$, продифференцировав зависимость плотности от температуры

$$\frac{d}{dT} \rho_0 \frac{T_0}{T} = -\rho_0 T_0 \frac{1}{T^2}. \quad (22)$$

Подставив полученное значение в уравнение (21) и умножив числитель и знаменатель правой части на Q_{1_0} , получим

$$\frac{dQ_1}{dT} = \frac{b \rho_0 Q_{1_0}^2}{a \eta Q_{1_0} + 2b \rho_0 Q_{1_0}^2} \cdot \frac{T_0}{T^2} Q_{1_0}. \quad (23)$$

Выражение в знаменателе дроби можно представить в следующем виде:

$$a \eta Q_{1_0} + 2b \rho_0 Q_{1_0}^2 + b \rho_0 Q_{1_0}^2 = (a \eta Q_{1_0} + b \rho_0 Q_{1_0}^2) (1 + \varepsilon),$$

тогда

$$\frac{dQ_1}{dT} = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \cdot \frac{T_0}{T^2} Q_{1_0} \quad \text{или} \quad \frac{dQ_1}{Q_1} = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \cdot \frac{T_0}{T^2} dT. \quad (24)$$

Подставим $T = T_0 + dT$ и преобразуем, пренебрегая величиной $(dT)^2$

$$\frac{dQ_1}{Q_1} = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \cdot \frac{dT}{T_0 + 2dT}. \quad (25)$$

При расчете погрешностей выражение (25) можно еще более упростить, опустив dT по сравнению с T_0 , так как полученная оценка не уменьшится

$$\frac{dQ_1}{Q_1} = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \cdot \frac{dT}{T_0}. \quad (26)$$

Из (26) видно, что влияние температуры на расход газа через капилляр и, соответственно, на концентрацию дозируемой смеси невелико.

Другим источником температурной погрешности является емкость для дозируемого газа. Она расположена после капилляра определяющего расход дозируемого газа, и поэтому изменение объема содержащегося в ней газа вследствие изменения температуры будет создавать дополнительный расход дозируемого газа

$$Q_{\text{доп}} = v \frac{\Delta T}{T_0} = v \frac{1}{T_0} \cdot \frac{dT}{\tau}, \quad (27)$$

где v — объем трубки-емкости; τ — время.

Разделим уравнение (27) на расход дозируемого газа Q_2

$$\frac{Q_{\text{доп}}}{Q_2} = \frac{v}{Q_2} \cdot \frac{1}{T_0} \cdot \frac{dT}{d\tau}. \quad (28)$$

Отсюда видно, что для сохранения постоянного значения погрешности необходимо уменьшить объем емкости вместе с уменьшением расхода газа. Практически это означает необходимость применения таких змеевиковых емкостей, которые полностью опорожняются за время поверки газоанализатора. Приведем

ные выше формулы могут применяться для расчета погрешностей при различных условиях работы дозатора. Так как все погрешности взаимонезависимы, то общая погрешность может быть найдена по соответствующей формуле [8]. Кроме учета погрешностей, необходимо принимать во внимание диффузионные процессы на границах раздела различных газов. Одна из границ раздела приходится на капилляр 7 (см. рис. 1), в котором создается зона диффузионного обмена. Необходимо, чтобы длина этой зоны была стабильной при установившемся режиме работы, а время установления длины было минимальным. В связи с тем, что концентрация дозируемого газа c на выходе дозатора мала, можно воспользоваться законом Стефана для предельного случая, когда на выходе $c=0$

$$m = \frac{SDP}{lRT}, \quad (29)$$

где m — массовый поток газа; l — длина диффузионного участка трубки; D — коэффициент диффузии; P — парциальное давление газа; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; S — площадь поперечного сечения капилляра.

Для установления динамического равновесия в капилляре необходимо, чтобы количество газа, поступившего в капилляр, было равно количеству газа, вышедшего из него. При этом величина dc/dx , $0 < xl$ не будет зависеть от времени. Тогда можно записать: $m=Q$, где Q — расход дозируемого газа (моль/с). С учетом (20), получим

$$m = Q = \frac{\pi r^2}{l} \cdot \frac{DP}{RT}. \quad (30)$$

Перенесем в левую часть уравнения размеры капилляра

$$\frac{r^2}{l} = \frac{RT}{\pi Dp} Q. \quad (31)$$

Уравнение (31) связывает размеры капилляра с расходом газа. Но кроме размеров капилляра необходимо определить время установления в нем динамического равновесия. Для этого надо найти связь между временем установления равновесия и длиной диффузионного участка, воспользовавшись аналогией между рассматриваемым случаем и процессом испарения жидкости из открытого цилиндра. Границей диффузионного процесса является поверхность жидкости. Количество жидкости, испарившейся в единицу времени, соответствует расходу дозируемого газа. Диффузия жидкости из открытого цилиндра составляет

$$t > \frac{l^2}{2D}, \quad (32)$$

где t — время от начала диффузионного процесса до момента, когда $\frac{c_{\text{ср}} - c_t}{c_t} = 1\%$. Объединять (31) и (32) не имеет смысла,

так как из второго уравнения можно сразу найти один из интересующих нас параметров. Далее необходимо определить падение давления на капилляре. Для этого подставим значения параметров капилляра, найденные из (31) и (32), в уравнение Гагена—Пуазейля

$$\Delta P = L \sqrt{2} \frac{\tau D^2 P^2}{R^2 T^2 Q \sqrt{t}} \quad (33)$$

По уравнениям (31), (32) и (33) можно подобрать оптимальные значения параметров капилляра и рассчитать погрешность, вносимую в расход дозируемого газа. При этом удобно воспользоваться графиком, изображенным на рис. 2. Из него, в частности,

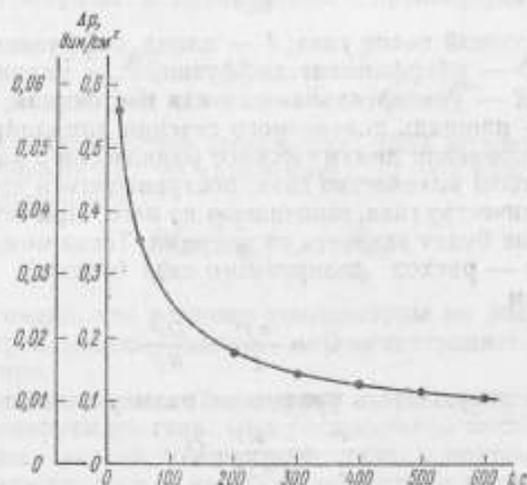


Рис. 2. Зависимость падения давления на разделительном капилляре от времени установления в нем диффузионного равновесия (правая шкала для расхода 10^{-4} см³/с, левая — для расхода 10^{-3} см³/с).

следует, что время установления равновесия следует принять равным 5 мин. Зона размыва образуется также в трубке-емкости. Потери газа в ней будут минимальны, если перемешивание будет происходить только за счет диффузии. Можно теоретически рассчитать длину этой зоны и тем самым найти потери дозируемого газа за цикл дозирования. В работе [9] такой расчет проведен на основании второго закона Фика. Для процесса одномерной диффузии можно найти зависимость концентрации одного компонента от времени и расстояния при условиях, что в на-

чальный момент времени для всех значений x , кроме бесконечно малого, $t=0$ и $c=0$ и что при $t>0$ и $x=0$ $c = \frac{c_0}{2}$ (где c_0 — начальная концентрация выбранного компонента)

$$c = \frac{c_0}{2} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy \right).$$

Значения интеграла в зависимости от верхнего предела можно найти по таблицам специальных функций [10]. Для рассматриваемого случая наиболее интересно поведение газа в трубке с координатой $x=x_0$, где происходит едва заметное разбавление газа-загрязителя газом-носителем. Если принять концентрацию 0,01%, то интеграл будет равен 0,9998, а верхний предел составит 2,25. Отсюда $x = 5,5 \sqrt{Dt}$. Для $D=0,2$ и $t=1200$ с получим $x = 85$ см. Эту величину необходимо прибавлять к длине трубки-емкости δ при расчете ее полезной емкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малкова Э. М., Александров В. А. Динамическая газосмесительная установка. В сб. «Автоматические газоанализаторы». ЦИНТИЛЭЛЕКТРОПРОМ, 1961, с. 571.
2. Angely L., Guiochon G., Levart E., Peslerbe G. Une Methode dynamique de preparation de melanges gazeux de composition connue precise et reproductible. „Analysis“, 1972, v. 1, N 2, p. 103—109.
3. Малкова Э. М., Воробьева Н. В., Мяконых С. Н. Приготовление газовых смесей заданного состава при помощи динамического дозатора. «Измерительная техника», 1971, № 2, с. 82—83.
4. Борок М. Т. Способы градуировки газоанализаторов для определения микроконцентраций. «Приборостроение», 1960, № 4, с. 16—19.
5. Нельсон Г. О., Григгс К. С., Прецизионный динамический метод получения известных концентраций газа и пара в воздухе. «Приборы для научных исследований», 1968, № 6, с. 123—125.
6. Руска В. Е., Каррут Г. Е., Кобаяси Р. Микронасос — устройство для непрерывного составления газовых смесей с очень малыми концентрациями. «Приборы для научных исследований», 1972, № 9, с. 102—105.
7. Коллеров Д. К. Метрологические основы газоаналитических измерений. М., Изд-во стандартов, 1967, с. 380.
8. Маликов М. Ф. Основы метрологии. М., Изд-во стандартов, 1949, с. 480.
9. Ирисов А. С. Испаряемость топлив для поршневых двигателей и методы ее исследования. Госгонтехиздат, 1935, с. 180.
10. Янке Э., Эмде Ф., Леш Ф. Специальные функции. «Наука», 1968, с. 328.

Поступила в редакцию
26/XII 1973 г.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПОВЕРОЧНЫХ И ГРАДУИРОВОЧНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРА, ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Приготовление поверочных газовых смесей, содержащих микроконцентрации хлора, вызывает большие затруднения в силу его высокой химической активности. В связи с этим была исследована возможность использования электролитического выделения хлора. Для обеспечения постоянного выхода любого газа по току, близкого к 100%, необходимо соблюдение следующих условий электролиза:

отсутствие на электродах побочных и вторичных электрохимических процессов;

отсутствие химического взаимодействия дозируемого компонента с электролитом и продуктами электролиза;

быстрое выведение образовавшегося на электроде газа из раствора в газовую фазу.

Известно [1], что при проведении электролиза водных растворов хлоридов на аноде может происходить разряд ионов хлоридов с выделением хлора и разряд гидроксильных ионов с выделением кислорода. По соотношению стандартных потенциалов предпочтительным является последний процесс, но на ряде материалов (графит, платина) при этом наблюдается большое перенапряжение кислорода, что позволяет выделить из водных растворов только хлор. Проведение электролиза осложняется также тем, что в силу своей высокой химической активности хлор может взаимодействовать с электролитом, в том числе со щелочью, образовавшейся у катода, если она имеет доступ к аноду. Продукты взаимодействия хлора со щелочью будут разряжаться на аноде с выделением кислорода. Таким образом, для успешного протекания процесса необходимо максимально разделить анодное и катодное пространства. Выделившийся хлор надо как можно быстрее удалить из электролита.

Были выбраны оптимальные условия проведения процесса, материал, форма и расположение электродов, конструкция электролизера. Наилучшим материалом для анода является

гладкая платина, так как на ней наблюдается максимальное перенапряжение кислорода и минимальное хлора. Большое значение имеет состояние поверхности анода. Если на гладкой платине выделяется только хлор, то на аноде, поверхность которого слегка разрыхлена, происходит частичный разряд кислорода. Согласно [2], электрод следует расположить таким образом, чтобы образовавшиеся пузырьки газа скользили по поверхности электрода и «срывались» с его конца, т. е. шли снизу вверх.

Для приготовления газовых смесей, содержащих микроконцентрации хлора, разработан электролизер, представленный на рис. 1. Макет электролизера выполнен из оргстекла (рис. 1) раз-

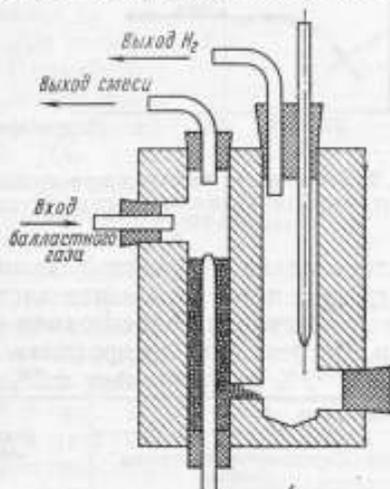


Рис. 1. Электролизер

мером $100 \times 40 \times 120$ мм, в котором высверлены вертикальные цилиндрические каналы, сообщающиеся в нижней части. Таким образом, внутренняя полость электролизера выполнена в виде V-образного сосуда. Электролитом служит насыщенный раствор хлористого натрия. В качестве диафрагмы, разделяющей катодное и анодное пространства, вокруг анода насыпан слой кристаллического хлористого натрия, благодаря чему поддерживается постоянная концентрация ионов хлора у анода. Электроды изготовлены из тонкой платиновой проволоки, впаянной в стеклянные трубки. Длина рабочей части анода 1—5 мм, для получения микроколичеств хлора она должна быть минимальной. Катод вводится в электролизер сверху вниз, анод — снизу вверх. Заостренный конец анода расположен у самой поверхности электролита. Выделившийся хлор скользит по поверхности анода вверх и переходит в газовую фазу, где уносится потоком газа-разбавителя. Последний подается в анодное пространство электролизера через боковой штуцер над самой поверхностью

электролита. Были исследованы выход хлора по току, стабильность получения газовой смеси, инерционность работы при подаче и снятии тока, при изменении его величины. Для измерения расхода газа-разбавителя применяли реометр, для измерения силы тока — прибор М-104. Следует заметить, что при расходе газа-разбавителя ниже 200 мл/мин выход хлора по току несколько снижался (рис. 2). Электролизер работал стабильно. В течение шести дней ежедневной работы выход хлора по току был равным

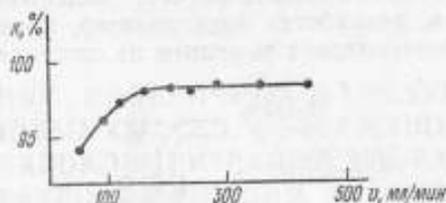


Рис. 2. Зависимость выхода хлора по току от расхода балластного газа (сила тока 0,045 А)

97—99%. Время установления постоянной концентрации смеси не превышало одного часа после включения электролизера. При изменении силы тока дозируемая концентрация устанавливается максимум за 20 мин. Погрешность дозирования малых концентраций хлора (10^{-1} — 10^{-2})% не превышает $\pm 2\%$ (см. табл.). Ат

Концентрация хлора, об. %		Отклонение результатов анализа от расчетного значения, %
Расчетная	Определенная химическим анализом	
0,0392	0,0386	1,5
0,0392	0,0395	0,8
0,0392	0,0396	1,0
0,0392	0,0386	1,5
0,0571	0,0569	0,3
0,0571	0,0567	0,6
0,0571	0,0572	0,2
0,0571	0,0570	0,2
0,0721	0,0723	0,3
0,0721	0,0724	0,4
0,0721	0,0728	1,0
0,0721	0,0727	0,8

тестация газовых смесей производилась фотоколориметрическим методом с использованием диметил-*п*-фенилендиаминна [3]. Для определения выхода хлора по току использовался также метод йодометрического титрования. Было проведено сравнение режима работы электролизеров сходной конструкции, но с разным расположением анода — вертикальным и горизонтальным. Расход воздуха составлял 1 л/мин, сила тока в первом случае была 20 мкА, во втором — 40 мкА. Приготовленная смесь подавалась

на вход автоматического газоанализатора. Как видно из рис. 3, при горизонтальном расположении анода концентрация хлора в смеси растет в течение всего времени исследования. Изменение концентрации хлора во втором случае незначительно.

Непрерывным условием максимальной точности дозирования является стабильность тока, проходящего через электролит. В процессе электролиза может изменяться сопротивление электролита вследствие нагревания, изменения состава, наполнения

электродного пространства пузырьками газа и других факторов. Это влечет за собой дополнительные колебания силы тока. Применение стандартных стабилизаторов напряжения, как правило, малоэффективно. Для этих целей был разработан электронный компенсационный стабилизатор тока, при помощи которого сила тока поддерживается постоянной в интервале 20 мкА—120 мкА со стабильностью не менее 0,05%. Принцип его действия заключается в том, что с изменением тока нагрузки изменяются параметры регулирующего элемента и тем самым компенсируются изменения тока независимо от того, вызвано оно колебаниями входного напряжения или колебаниями сопротивления нагрузки. При токе от 20 мкА до 0,050 А и расходе газа от 200 до 1000 мл/мин были получены газовые смеси с концентрацией хлора от $1 \cdot 10^{-4}$ до 50 мг/л, которые использовались при государственных испытаниях газоанализаторов на хлор, а также для лабораторных целей.

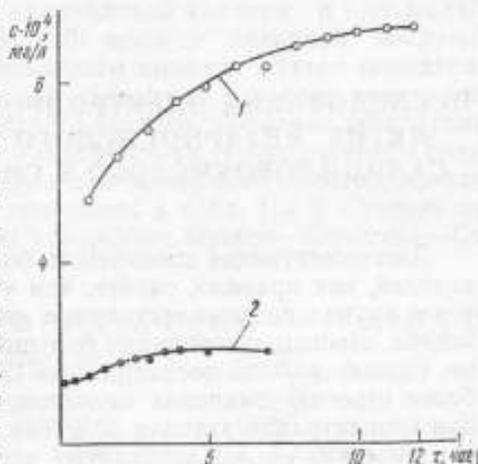


Рис. 3. Зависимость концентрации хлора в газовой смеси от времени работы электролизера:

1 — с горизонтальным анодом (сила тока 40 мкА, расход воздуха 1 л/мин); 2 — с вертикальным анодом (сила тока 20 мкА, расход воздуха 1 л/мин)

ЛИТЕРАТУРА

1. Файнштейн С. Я. Производство хлора методом диафрагменного электролиза. М.-Л., «Химия», 1964, с. 15.
2. Hersch P. Etalonnage electrolytique des analyseurs de gas. „Chim. Anal. Int.“, 1964, v. 46, N 1, p. 31—34.
3. Теплоухова Г. А. Фотометрическое определение хлора в газовых смесях. «Заводская лаборатория», 1967, № 5, с. 565.

Поступила в редакцию 26/III 1973 г.

ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ЛИТИЯ ЯНТАРНОКИСЛОГО КИСЛОГО И НАТРИЯ САЛИЦИЛОВОКИСЛОГО В СИСТЕМЕ ЭТАНОЛ—ВОДА

Диссоциирующая способность большинства неводных растворителей, как правило, слабее, чем у воды. Ранее считалось [1], что в группе низкомолекулярных спиртов, к которым относится этанол, степень диссоциации большинства солей близка к единице. Однако работы последних лет [2], в которых использовались более строгие уравнения электропроводности [3], показали, что при концентрации этанола 80% (по массе) для некоторых солей органических кислот константы ассоциации больше 10. Таким образом, при определении рН буферных растворов в 90-процентном этаноле в уравнение Дебая—Гюккеля для расчетных значений концентраций необходимо вводить поправки на степень диссоциации. В настоящих исследованиях для определения степени диссоциации использовался метод электропроводности. Измерения проводили с помощью моста переменного тока Р-568 в водяном термостате при температурах 25, 35 и 40°C. Точность измерения температуры составляла $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Для работы применялась ячейка из химически стойкого стекла с двумя платинированными электродами [4]. Постоянная ячейка определялась путем измерения электропроводности водных растворов хлористого калия [5] различной концентрации при различных температурах и частоте 4000 Гц. Значение постоянной ячейки, равное 1,876, установлено с погрешностью $\pm 0,01\%$. Раствор, содержащий 90% этанола, готовили путем разбавления перегнанного спирта высшей очистки. Концентрацию приготовленного спирта определяли пикнометрическим методом [6]. Исследуемые соли очищали по специально разработанным методикам (см. стр. 20).

Электропроводность растворов определяли следующим образом. Ячейку, заполненную исследуемым раствором, помещали в водяной термостат, выдерживали при заданной температуре 10 мин и затем проводили измерение. Перед измерением раствора другой концентрации ячейку трижды промывали свежим рас-

твором. При переходе к определению электропроводности раствора другой соли за сутки до начала измерений в ячейку заливали новый раствор, который перед началом измерений заменяли свежим. Каждое измерение повторяли не менее трех раз. Следует заметить, что для уменьшения погрешности измерения, обусловленной емкостной связью через стенки ячейки и воду, термостат следует заземлять. Для стандартизации шкалы рН в 90-процентном этаноле были использованы три буферных раствора: 0,1 моля/кг салициловой кислоты и 0,005 моля/кг натрия салициловокислого; 0,01 моля/кг салициловой кислоты и 0,01 моля/кг натрия салициловокислого; 0,01 моля/кг янтарной кислоты и 0,01 моля/кг лития янтарнокислого. Затем определяли электропроводность растворов двух солей: натрия салициловокислого и лития янтарнокислого. Интервал исследуемых концентраций был выбран в соответствии с содержанием соли в указанных растворах. Результаты измерений электропроводности растворов этих солей приведены в табл. 1 и 2. Степень диссоциации α определяли по уравнению Фуосса—Онзагера—Скинера [3]

$$\lambda_i = \lambda_0 - S c_i^2 \alpha_i^2 + E' c_i \alpha_i \ln (6 E' c_i \alpha_i) + L c_i \alpha_i - K_A c_i \alpha_i \lambda_i f^2, \quad (1)$$

$$\text{где } S = \alpha^* \lambda_0 + \beta^*; \quad \alpha^* = \frac{0,8204 \cdot 10^6}{(DT)^2}; \quad \beta^* = \frac{82,50}{\eta(DT)^{\frac{1}{2}}};$$

$$E' = E'_1 \lambda_0 - E'_2; \quad E'_1 = \frac{2,942 \cdot 10^{12}}{(DT)^2}; \quad E'_2 = \frac{0,4333 \cdot 10^8}{\eta(DT)^2};$$

$$L = L_1 + L_2(b); \quad L_1 = 3,202 E'_1 \lambda_0 - 3,420 E'_2 + \alpha^* \beta^*;$$

$$ab = \frac{16,708 \cdot 10^{-4}}{DT}; \quad L_2(b) = \frac{2 E'_1 \lambda_0 h(b) + 44 E'_2}{3b - 2 E' \ln b};$$

$$h(b) = \frac{(2b^2 + 2b - 1)}{b^2}; \quad f^2 = \exp \frac{-8,405 \cdot 10^6 c_i^2 \alpha_i^2}{(DT)^2};$$

λ_i — эквивалентная электропроводность; λ_0 — предельная эквивалентная электропроводность; c_i — концентрация; α_i — степень диссоциации; D — диэлектрическая проницаемость растворителя [7]; η — динамическая вязкость растворителя [8].

Используя уравнение Кольрауша

$$\lambda_i = \lambda_0 - b \sqrt{c_i}, \quad (2)$$

по методу наименьших квадратов находили приближенное значение λ_0 . Дальнейшие расчеты проводили по уравнению Фуосса—Крауса [9]

$$\frac{F(z)}{\lambda_i} = \frac{1}{K \lambda_0^2} \cdot \frac{\lambda_i c_i f^2}{F(z)} + \frac{1}{\lambda_0}, \quad (3)$$

Таблица 1

$c_i \text{ N}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_2$ г · мин/г	25°C		35°C		40°C	
	λ_i эксп. $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2/\text{г} \cdot \text{мин}$	$\Delta\lambda_i = \lambda_{i\text{эксп}} - \lambda_{i\text{теор}}$	λ_i эксп. $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2/\text{г} \cdot \text{мин}$	$\Delta\lambda_i = \lambda_{i\text{эксп}} - \lambda_{i\text{теор}}$	λ_i эксп. $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2/\text{г} \cdot \text{мин}$	$\Delta\lambda_i = \lambda_{i\text{эксп}} - \lambda_{i\text{теор}}$
0,001	33,61	0	41,22	0	45,08	0
0,002	33,57	0,06	38,43	-0,01	42,31	0
0,0025	30,74	-0,09	37,63	0	41,35	-0,02
0,005	28,53	0,04	34,62	0,05	37,90	0,06
0,008	26,40	-0,03	31,93	-0,07	34,89	-0,09
0,009	25,88	0,04	31,29	-0,01	34,20	0
0,010	25,30	-0,02	30,70	0,04	33,54	0,05

Таблица 2

$c_i \text{ LiHC}_2\text{O}_4\text{H}_4$ г · мин/г	25°C		35°C		40°C	
	λ_i эксп. $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2/\text{г} \cdot \text{мин}$	$\Delta\lambda_i = \lambda_{i\text{эксп}} - \lambda_{i\text{теор}}$	λ_i эксп. $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2/\text{г} \cdot \text{мин}$	$\Delta\lambda_i = \lambda_{i\text{эксп}} - \lambda_{i\text{теор}}$	λ_i эксп. $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2/\text{г} \cdot \text{мин}$	$\Delta\lambda_i = \lambda_{i\text{эксп}} - \lambda_{i\text{теор}}$
0,000893	29,01	0,01	35,90	0,02	39,69	0
0,001787	26,94	-0,04	33,24	-0,05	36,56	-0,03
0,002233	26,54	0,03	32,56	0,06	34,15	0,05
0,004467	23,70	-0,04	29,12	-0,02	32,00	0,04
0,006700	22,13	0	27,09	0	29,77	-0,03
0,007146	21,89	0,03	26,74	-0,03	29,40	-0,04
0,008040	21,32	-0,03	26,21	0,04	28,79	-0,02
0,008933	21,02	0,04	25,66	0	28,18	0,03

где K — константа диссоциации. Тогда

$$F(z) = 1 - z \left\{ 1 - z \left[1 - z \left(\dots \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Значение λ_0 , найденное по (4), подставляли в

$$z = \frac{B \sqrt{c_i \frac{\lambda_i}{\lambda_0}}}{\lambda_0}$$

где

$$B = \frac{5,77 \cdot 10^5}{(DT)^2} \lambda_0 + \frac{57,967}{\tau(DT)^2}$$

Коэффициент активности определяли из уравнения Дебая—Гюккеля

$$\lg f = \frac{A^* \sqrt{c_i \alpha_i}}{1 + B a \sqrt{c_i \alpha_i}}, \quad (4)$$

где A^* и B^* — константы уравнения Дебая—Гюккеля [1].

Решая систему уравнений (3) по методу наименьших квадратов, определяли более точное значение λ_0 , которое вновь использовали для нахождения z . Расчеты повторяли до получения практически совпадающих значений $\lambda_{0(n)}$ и $\lambda_{0(n-1)}$. Значения α_i определяли из соотношения

$$\alpha_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_0 F(z)}. \quad (5)$$

Вычисленные таким образом значения λ_0 использовали при решении уравнения (1). Значения L и K_A определяли по методу наименьших квадратов. Новое значение α_i вычисляли по приближенному уравнению

$$\alpha_2 = \frac{\lambda_i}{\lambda_0 - \rho c_i^2 \alpha_i^2 + E' c_i \alpha_i \ln(6 E_1' c_i \alpha_i) + L c_i \alpha_i}, \quad (6)$$

где α_i — предыдущее значение степени диссоциации.

Найденные значения α_2 подставляли в (1) и по методу наименьших квадратов определяли λ_0 , L , K_A и т. д. Вычисления повторяли до получения $(\alpha_n - \alpha_{n-1}) < 0,00005$. Результаты вычислений λ_0 , а также α_i для концентраций солей, входящих в состав буферного раствора, представлены в табл. 3 и 4. Оценка точности определения λ_0 была сделана на основе известных соотношений [10]. Значения дисперсии ρ_0 и стандартное отклонение ρ_0 представлены в табл. 3. Как видно из табл. 4, растворы буферных солей в указанных пределах концентраций диссоциированы не полностью. Уменьшение степени диссоциации кислого янтарно-

Таблица 3

Соль	25°C			35°C			40°C		
	λ_0	s_0	s_{α}	λ_0	s_0	s_{α}	λ_0	s_0	s_{α}
Натрий салициловый	36,73	0,06	0,04	45,06	0,04	0,03	49,55	0,05	0,04
Литий янтарный	32,69	0,04	0,04	40,75	0,04	0,04	45,27	0,04	0,04

Таблица 4

Соль	Концентрация, моль/кг	Степень диссоциации при температуре		
		25°C	35°C	40°C
Натрий салициловокислый	0,005	0,9737	0,9650	0,9672
	0,01	0,9616	0,9455	0,9394
Литий янтарнокислый	0,01	0,7723	0,7504	0,6930

кислого лития по сравнению с салицилатом натрия показывает, что первый ассоциирован в большей степени, что согласуется с теорией Бьеррума [1]. Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод о необходимости учета неполноты диссоциации буферных солей в 90-процентном этаноле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Изд. Харьковского университета, 1959, с. 958.
2. Spivey H. O., Shedlovsky T. Studies of Electrolytic Conductance in Alcohol-Water Mixtures. I. Hydrochloric Acid, Sodium Chloride, and Sodium Acetate at 0,25, and 35° in Ethanol-Water Mixtures. „J. Phys. Chem.“, 1967, v. 71, N 7, p. 2165—2171.
3. Fuoss R. M., Onsager L., Skinner J. F. The Conductance of Symmetrical Electrolytes. V. The Conductance Equation, „J. Phys. Chem.“, 1965, v. 69, N 8, p. 2581—2594.
4. Глассстон С. Введение в электрохимию. М., ИИЛ, 1951, с. 767.
5. Лопатин Б. А. Кондуктометрия, Новосибирск, Изд. СО АН СССР, 1964, с. 280.
6. Воскресенский П. И. Техника лабораторных работ. М., «Химия», 1967, с. 534.
7. Akerlöf G. Dielectric Constants of Some Organic Solvent-Water Mixtures at Various Temperatures, „J. Am. Chem. Soc.“, 1932, v. 54, N 11, p. 4125—4139.
8. Справочник химика. Под ред. Никольского Б. П. т. 3, М.-Л., «Химия», 1965, с. 721.
9. Fuoss R. M., Kraus Ch. A. Properties of Electrolytic Solutions. II. The Evaluations of λ and of K for Incompletely Dissociated Electrolytes, „J. Am. Chem. Soc.“, 1933, v. 55, N 3, p. 476—488.
10. Fuoss R. M. Solution of the Conductance Equation, „J. Am. Chem. Soc.“, 1935, v. 57, N 3, p. 488—489.
11. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе веществ. М., Физматгиз, 1960, с. 258.

Поступила в редакцию 26/XII 1973 г.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ В СИСТЕМЕ
ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД—ВОДА

При количественном анализе нефтепродуктов с помощью инструментальных методов часто приходится прибегать к извлечению определяемых компонентов из смеси. Например, при оптико-акустическом методе определения суммарного содержания нефтепродуктов в производственных и сточных водах необходимо экстрагировать их из пробы воды четыреххлористым углеродом [1]. В этом случае истинная концентрация нефтепродуктов в пробе определяется, как

$$c_n = \frac{c_n}{k_p}, \quad (1)$$

где c_n — измеренная концентрация нефтепродуктов в пробе; k_p — коэффициент преобразования концентрации.

Для оценки погрешности, возникающей в процессе подготовки пробы, следует предварительно точно определить коэффициент преобразования концентрации. При этом немаловажное значение имеет однозначность коэффициента преобразования для проб, содержащих нефтепродукты, отличающиеся по углеводородному составу. При прибавлении к смеси двух взаимно нерастворимых жидкостей третьего вещества, способного растворяться в обеих, оно распределяется между ними. Коэффициент распределения растворенного вещества при равновесии определяется законом Нерста—Шилова [2]

$$k = \frac{c_{II}^n}{c_{I}^n}, \quad (2)$$

где c_{II}^n и c_{I}^n — равновесная концентрация растворенного вещества в фазе I и II соответственно; n — показатель степени (величина, постоянная для данной системы). Однако следует учесть, что нефть и нефтепродукты представляют собой слож-

ную смесь различных углеводородов, поэтому распределение нефтепродуктов в системе четыреххлористый углерод — вода может не подчиняться закону Нернста—Шилова. Были проведены опыты по определению коэффициентов распределения пяти равновесных концентраций керосина в четыреххлористом углероде и воде. Для исследования брались искусственно приготовленные пробы воды с концентрацией керосина от 10 до 100 мг/л. При температуре $+20 \pm 5^\circ\text{C}$ и встывании в течение 10 мин расслаивание происходило за 15 мин. Экстракция велась в несколько ступеней до полного извлечения керосина. Количество извлеченного керосина определялось при записывании спектра экстракта на спектрофотометре UR-20 в диапазоне длин волн 3—3,5 мкм, полученные значения оптической плотности сравнивались с градуировочными (см. рис. 1). Уравнение (2) в логарифмической форме имеет вид

$$n \lg c_{\text{пр}} - \lg c_{\text{ин}} = \lg k, \quad (3)$$

поэтому график построен в координатах $\lg c_{\text{ин}} = \varphi(\lg c_{\text{пр}})$.

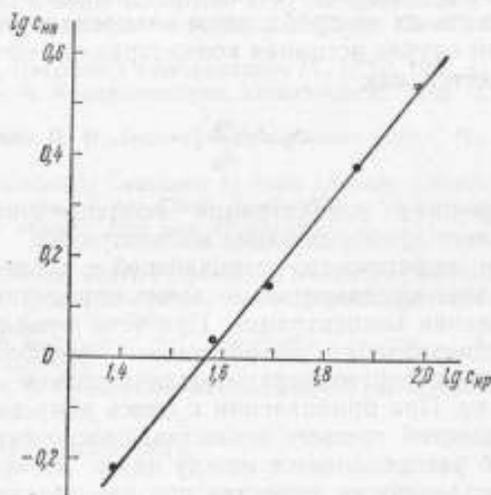


Рис. 1. Распределение керосина в системе четыреххлористый углерод — вода

Как видно из рис. 1, распределение керосина между четыреххлористым углеродом и водой вполне удовлетворяет закону Нернста—Шилова в рассматриваемом диапазоне концентраций. Значения показателя n и коэффициента распределения k опре-

делялись способом наименьших квадратов и составили: $\hat{n}=1,323$ и $\lg \hat{k}=2,062$. Средние квадратические отклонения результатов совместных измерений параметров n и $\lg k$ оказались равными $S_n=0,002$ и $S_{\lg k}=0,004$. Затем были измерены распределения мазута, машинного масла, дизельного топлива и нефтей Туймазинского и Ромашкинского месторождений. Результаты (рис. 2) также показали хорошее совпадение с законом распределения, среднее значение показателя n оказалось равным 1,25. Экспериментально найденные равновесные концентрации ряда нефтепродуктов в четыреххлористом углероде и воде, логарифмы

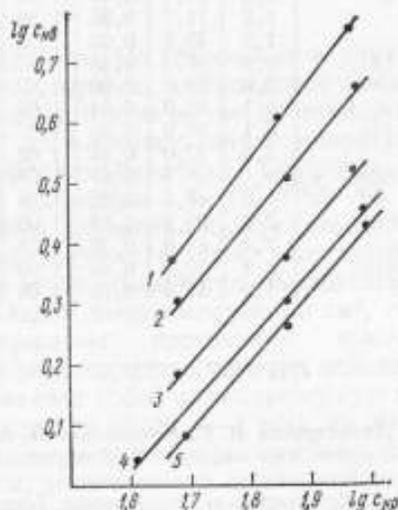


Рис. 2. Распределение нефтепродуктов в системе четыреххлористый углерод — вода:

1 — мазут; 2 — машинное масло;
3 — дизельное масло; 4 — нефть-1;
5 — нефть-11

этих величин, а также средние значения коэффициентов распределения приведены в таблице.

На основании экспериментальных данных для десяти сортов нефтепродуктов было вычислено среднее значение коэффициента k распределения, оказавшееся равным 78. Среднее значение коэффициента преобразования концентрации в диапазоне 0—100 мг/л оказалось равным 0,97, погрешность подготовки пробы составила $\pm 3\%$.

Нефтепродукт	$c_{ин}$	$c_{ар}$	$\lg c_{ин}$	$\lg c_{ар}$	$k_{ср}$
Керосин	3,5	96,5	0,54	1,98	83,6
	2,4	72,6	0,38	1,86	
	1,4	48,6	0,14	1,69	
Мазут	5,6	94,4	0,75	1,97	52,7
	4,0	71,0	0,60	1,85	
	2,5	47,5	0,37	1,67	
Машинное масло	5,0	95,5	0,65	1,98	61,6
	3,2	71,8	0,53	1,86	
	2,0	48,0	0,30	1,68	
Дизельное масло	3,8	96,2	0,52	1,98	87,1
	2,4	72,6	0,38	1,86	
	1,5	48,5	0,18	1,68	
Нефть I	2,6	97,4	0,42	1,99	113,1
	1,8	71,2	0,26	1,86	
	1,2	48,8	0,08	1,69	
Нефть II	2,8	97,2	0,45	1,99	107,3
	2,0	73,0	0,30	1,86	
	1,1	48,9	0,04	1,69	
Нефть III	6,1	93,9	0,78	1,97	44,8
	3,0	47,0	0,48	1,68	
	4,7	95,3	0,67	1,98	
Веретенное масло	1,8	48,2	0,26	1,68	66,9
	3,8	96,2	0,58	1,96	
Моторное топливо	2,4	47,6	0,38	1,68	62,3
	2,9	97,1	0,46	1,99	
Дизельное топливо	1,4	48,6	0,15	1,69	100,2

ЛИТЕРАТУРА

1. Горелик Д. О., Домостроева Н. Г., Конопелько Л. А. Измерение состава жидких сред оптико-акустическим методом. «Измерительная техника», 1973, № 8, с. 72—73.

2. Карапетьянц М. X. Химическая термодинамика. Госхимиздат, 1953, с. 340.

Поступила в редакцию 22/XI 1973 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ ДИОКТИЛСЕБАЦИНАТА И ДИБУТИЛСЕБАЦИНАТА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 20—100°C И НОРМАЛЬНОМ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

В связи с необходимостью упрощения и улучшения контроля за расходом сложных эфиров себациновой кислоты, применяющихся в промышленности в качестве пластификаторов, потребовалось исследовать их плотность при температуре 20—100°C и нормальном атмосферном давлении. Технические характеристики этих жидкостей приведены в ГОСТ 8728—66. Для двух партий каждой жидкости определялось среднее значение плотности при различных температурах, а также возможные отклонения от этих значений. Для исследования использовались кварцевые пикнометры с номинальной вместимостью 50 см³, термостатные установки для поддержания постоянной температуры, весы АДВ-200 и точные термометры с ценой деления 0,01—0,02°C. Пикнометр представляет собой цилиндрическую колбочку с узкой трубкой (диаметр трубки равен 3—4 мм), на которой нанесена базовая риска. Он закрывается притертой пробкой. Аттестация (определение массы, вместимости) производилась путем взвешивания пустого пикнометра и наполненного водой. Тщательно вымытый и просушенный пикнометр взвешивался на весах АДВ-200 с погрешностью $1 \cdot 10^{-4}$ г, а затем заполнялся дистиллированной водой и помещался в термостатную ванну, где поддерживалась температура $20 \pm 0,01^\circ\text{C}$. Уровень воды в пикнометре после термостатирования в течение 40—60 мин устанавливался строго по базовой риске путем отбора лишней жидкости. После этого пикнометр насухо вытирался и выдерживался для принятия им температуры окружающего воздуха. Уравнения взвешивания пикнометра пустого и наполненного водой с учетом выталкивающей силы воздуха имеют соответственно вид:

$$M - ve = m_1 - \frac{m_1}{\delta} e = m_1 \left(1 - \frac{e}{\delta}\right) \quad (1)$$

$$M + VD - ve - Ve = m_2 \left(1 - \frac{e}{\delta}\right), \quad (2)$$

где M — масса пикнометра (г); V — вместимость пикнометра (см^3); v — объем кварца, из которого сделан пикнометр (см^3); e — плотность воздуха, равная $0,0012$ ($\text{г}/\text{см}^3$); D — плотность воды при 20°C , равная $0,99820$ ($\text{г}/\text{см}^3$); m_1 и m_2 — масса гирь, уравновешивающих соответственно пустой и наполненный водой пикнометр (г); δ — плотность материала гирь ($\text{г}/\text{см}^3$). Вычитая из (2) (1), получаем уравнение

$$V(D - e) = (m_2 - m_1) \left(1 - \frac{e}{\delta}\right), \quad (3)$$

из которого можно найти вместимость пикнометра до риски.

Заполнение и взвешивание пустого и наполненного водой пикнометра производилось многократно в целях уменьшения погрешности измерения. Расчеты показали, что при определении плотности жидкости в диапазоне температур $20-100^\circ\text{C}$ можно пренебречь температурным расширением кварцевого пикнометра, при этом погрешность не достигает $0,01\%$. После аттестации пикнометров определялась плотность пластификаторов. Пикнометр, заполненный исследуемой жидкостью, термостатировался в водяном или масляном термостате, уровень пластификатора устанавливался строго по базовой риске. Затем после наружной очистки и охлаждения до температуры окружающего воздуха пикнометр взвешивался. Уравнение взвешивания пикнометра с исследуемой жидкостью имеет вид:

$$M + V\rho - Ve - ve = m_3 \left(1 - \frac{e}{\delta}\right), \quad (4)$$

где ρ — плотность жидкости при температуре t ; m_3 — масса гирь, уравновешивающих пикнометр, наполненный пластификатором (г). Из уравнений (4) и (1) после преобразований получаем

$$V(\rho - e) = (m_3 - m_1) \left(1 - \frac{e}{\delta}\right). \quad (5)$$

Разделив уравнение (5) на (3) и произведя преобразования, получим формулу для расчета плотности пластификатора при любой температуре данного диапазона

$$\rho = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} (D - e) + e. \quad (6)$$

Погрешность измерения плотности жидкости кварцевыми пикнометрами определяется следующими погрешностями: измерения величин, входящих в формулу (6) — Δ_1 ; колебанием температуры при термостатировании — Δ_2 ; неточностью установления уровня в трубке пикнометра — Δ_3 .

Относительная погрешность Δ_1/ρ подсчитывается по формуле

$$\frac{\Delta_1}{\rho} = \sqrt{\left(\frac{\partial \rho}{\partial m_1} \cdot \frac{\Delta m_1}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial m_2} \cdot \frac{\Delta m_2}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial m_3} \cdot \frac{\Delta m_3}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial D} \cdot \frac{\Delta D}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial e} \cdot \frac{\Delta e}{\rho}\right)^2}, \quad (7)$$

где $\Delta m_1 = \Delta m_2 = \Delta m_3 = 1 \cdot 10^{-4}$ — погрешность взвешивания на весах АДВ-200 (г); $\Delta D = 5 \cdot 10^{-6}$ — погрешность определения плотности дистиллированной воды, г/см³; $\Delta e = 5 \cdot 10^{-5}$ — погрешность определения плотности воздуха, г/см³. Подставляя числовые значения, находим $\Delta_1/\rho = 7,4 \cdot 10^{-6}$. Температура термостатирования поддерживалась с погрешностью $\pm 0,03^\circ\text{C}$, что дало $\Delta_2/\rho = 27 \cdot 10^{-6}$. Неточность установления объема жидкости в пикнометре соответствует относительной погрешности $\Delta_3/\rho = 100 \cdot 10^{-6}$. Суммарная относительная погрешность определения плотности жидкости пикнометром находится из выражения

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_2}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_3}{\rho}\right)^2} \quad (8)$$

и после подстановки чисел составит

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \sqrt{(7,4 \cdot 10^{-6})^2 + (27 \cdot 10^{-6})^2 + (100 \cdot 10^{-6})^2} = 104 \cdot 10^{-6},$$

или $\sim 0,01\%$.

Обработка экспериментальных данных позволила установить прямую зависимость плотности пластификаторов от изменения температуры, которая выражается уравнением

$$\rho = \rho_{20} - \gamma(t - 20), \quad (9)$$

где ρ_{20} и ρ — плотность жидкости соответственно при температурах 20°C и t (г/см³); γ — температурная поправка плотности, г/см³·град.

Температурная поправка плотности для диоктилсебацата и дибутилсебацата составляет соответственно 0,000717 и 0,000781 г/см³·град.

Зависимость плотности от температуры в интервале $20-100^\circ\text{C}$ имеет вид

для диоктилсебацата

$$\rho = 0,91428 - 0,000717(t - 20); \quad (10)$$

для дибутилсебацата

$$\rho = 0,93641 - 0,000781(t - 20). \quad (11)$$

Значения плотностей, получаемые по формулам (10) и (11) отличаются во всем диапазоне температур от соответствующих средних значений плотностей, полученных экспериментально для двух партий диоктилсебацната, не более чем на 0,01%, а для двух партий дибутилсебацната не более чем на 0,03%.

При учете и поставках пластификаторов измерение их количества весовым методом дает относительную погрешность не менее 0,1%, а объемным методом — не менее 0,2%. Следовательно, определение плотности с погрешностью 0,03% в данном случае является вполне удовлетворительным.

Поступила в редакцию
22/XI 1973 г.

ИЗМЕРЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТИ ОБРАЗЦОВЫМИ АРЕОМЕТРАМИ (ДЕНСИМЕТРАМИ)

До настоящего времени образцовые ареометры (денсиметры) применялись только для поверки рабочих ареометров. Это не дает возможности применять высокоточные средства в новых областях исследований и получать дополнительные прибыли от интенсивной эксплуатации образцовых ареометров. Применению образцовых приборов для измерения плотности жидкостей в широком диапазоне температур препятствует отсутствие единой методики исключения систематических погрешностей, большое различие между поверхностным натяжением поверочных и исследуемых жидкостей [1—3].

Настоящая работа была проведена с целью изучения возможности использования набора образцовых ареометров общего назначения первого разряда для измерения плотности дибутылсебацината по ГОСТ 8728—66. Набор состоит из 17 стеклянных приборов и предназначается для поверки образцовых ареометров общего назначения второго разряда, а также рабочих нефтенденсиметров с ценой деления $0,5 \text{ кг/м}^3$ по ГОСТ 1289—57. Интервал измерения плотности поверочных жидкостей составляет $650—1840 \text{ кг/м}^3$; допустимая погрешность — $0,1 \text{ кг/м}^3$; цена деления — $0,5 \text{ кг/м}^3$; нормальная температура применения ареометра — 20°C . Рабочий температурный интервал использования ареометров лежит в пределах от -25 до $+70^\circ\text{C}$. Приборы аттестованы в светлых («светопропускающих») жидкостях, отсчет показаний осуществляется по нижнему краю мениска.

Исследование плотности дибутылсебацината выполнялось двумя денсиметрами с пределами измерения $860—930$ и $930—1000 \text{ кг/м}^3$. Параллельно, для контроля, измерялась плотность пикнометрическим методом. Эксперимент проводился в следующей последовательности. Пять литров дибутылсебацината заливали в стеклянный цилиндр с внутренним диаметром 150 мм и высотой 420 мм . Затем цилиндр помещался в другой диаметром

350 мм и высотой 370 мм. С помощью двух штуцеров, находящихся в верхней и нижней частях наружного цилиндра, ванна подключалась к термостату ТС-24. Температура ниже 20°C достигалась посредством включения между термостатом и ванной специального холодильника, заполненного льдом. Созданная таким образом установка обеспечивает поддержание выбранной температуры с отклонением, не превышающим 0,01°C в интервале температур 10—70°C. Спустя 10—15 мин после погружения ареометра в исследуемую жидкость и установления в ванне необходимой температуры снимались показания. Такая продолжительность выдерживания объясняется малой теплопроводностью стекла и сравнительно большой массой прибора. За показание прибора принимался отсчет при температуре $t^\circ\text{C}$, т. е. $\rho_{\text{ж}}^{(t)}$. Плотность жидкости $\rho_{\text{ж}}^{(t)}$ при этой температуре ($t \neq 20^\circ\text{C}$) определялась по формуле

$$\rho_{\text{ж}}^{(t)} = \rho_{\text{ж}}^{(20)} + \Delta\rho + \Delta\rho_c + \Delta\rho_{\text{к}} \quad (1)$$

где $\Delta\rho$, $\Delta\rho_{\text{к}}$ и $\Delta\rho_c$ — поправки соответственно по свидетельству о поверке; на капиллярность и на изменение объема ареометра при отклонении температуры от нормальной (кг/м^3).

Рассмотрим эти поправки и методы их определения.

Поправка по свидетельству. Образцовые ареометры первого разряда имеют на шкале 11 цифровых отметок. Поверка выполняется в соответствии с поверочной схемой путем сличения с рабочими (вторичными) эталонами. Поправки в свидетельстве о поверке даны для каждого оцифрованного штриха. При измерениях возможны несовпадения нижней кромки мениска жидкости с оцифрованными отметками. Поправки к промежуточным показаниям находятся способом интерполирования (экстраполирования).

Поправка на изменение объема ареометра при изменениях температуры. Образцовые ареометры изготавливают из термометрического стекла по ГОСТ 1224—71. Коэффициент термического объемного расширения прибора β_a равен коэффициенту термического объемного расширения стекла, из которого изготовлен ареометр. Для термометрического стекла $\beta_a = 25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Поправка определялась по формуле

$$\Delta\rho_c = -\beta_a (t - 20) \rho_{\text{ж}}^{(t)} \quad (2)$$

Учитывая то, что расстояние между соседними штрихами шкалы ареометра составляет более 1 мм, можно отсчитывать 0,1 долю наименьшего деления, что составляет 0,05 кг/м^3 . Для получения надежных результатов применялась лупа с оптической силой 4 дптр. Высокая точность отсчета обусловлена тем, что допустимая погрешность поправок, указанных в свидетельстве, не превышает 0,1 кг/м^3 при трехсигмовом интервале надежности.

Отклонение Δt температуры t от нормальной, требующее введения поправки $\Delta \rho_c$, находилось как

$$\Delta t \geq \frac{5 \cdot 10^{-2}}{\beta_{\text{ж}} \rho_{\text{ж}}^{(t)}} \quad (3)$$

Плотность дибутилсебацната в диапазоне температур 10—60°C изменялась от 900 до 950 кг/м³, поэтому поправку $\Delta \rho_c$ следует вводить, если $\Delta t \geq 2,6^\circ\text{C}$. Естественно, что температуру жидкости измеряли точным термометром с ценой деления 0,01°C. Погрешность измерения плотности не принималась во внимание, так как она не превышала 0,008 кг/м³. Расчет $\delta \rho_{\text{ж}}$ выполнялся по формуле

$$\delta \rho_{\text{ж}} = \pm (0,01 \beta_{\text{ж}} \rho_{\text{ж}}^{(t)}), \quad (4)$$

где $\beta_{\text{ж}}$ — коэффициент термического объемного расширения исследуемой жидкости. У дибутилсебацната $\beta_{\text{ж}} = 8,3 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$, у всех жидкостей эта величина имеет порядок 10^{-3}K^{-1} , поэтому применять более точные средства измерения температуры и добиваться лучшего термостатирования не потребовалось. В этом случае $\delta \rho_{\text{ж}} < 0,01 \text{ кг/м}^3$, что несущественно в экспериментах с образцовым стеклянным ареометром общего назначения первого разряда.

Поправка на капиллярность. Появление погрешности ($-\rho_{\text{ж}}$) обусловлено двумя причинами. Во-первых, поверхностное натяжение поверочной жидкости при температуре 20°C может значительно отличаться от поверхностного натяжения тех жидкостей, в которые погружается прибор. Во-вторых, поверхностное натяжение контролируемой жидкости изменяется с изменением температуры. При температурах, отличных от 20°C, показания прибора искажаются. Физически это равносильно использованию ареометра при нормальной температуре, но в жидкости с иным поверхностным натяжением. Данное обстоятельство не находило до настоящего времени отражения в практике ареометрии измерений плотности жидкостей в широком диапазоне температур.

Погрешность необходимо учитывать, если она близка по модулю к 0,05 кг/м³. Поправку $\Delta \rho_{\text{ж}}$ находят по формуле

$$\Delta \rho_{\text{ж}} = \frac{(a - a_{\text{п}}) \pi d (\rho_{\text{ж}}^{(t)})^2}{M}, \quad (5)$$

где $a_{\text{п}}$ и a — соответственно капиллярные постоянные поверочной и контролируемой жидкостей (м²); d — диаметр стержня ареометра в месте отсчета $\rho_{\text{ж}}^{(t)}$ (м); M — масса ареометра. В связи с тем, что диаметр стержня d незначительно изменяется при нагревании ($d \approx 6 \text{ мм}$), значение поправки полностью определяется величиной $\Delta a = a - a_{\text{п}}$ и значением плотности $\rho_{\text{ж}}^{(t)}$. Оценим Δa при условии, что $d = 6 \text{ мм}$, $\rho_{\text{ж}}^{(t)} = 900\text{—}950 \text{ кг/м}^3$ и

$M=0,072$ кг. Исключение погрешности ($-\Delta\rho_k$) обязательно, если Δa удовлетворяет соотношению

$$\Delta a \geq \frac{0,05M}{\pi d \rho_{\text{ак}}^{(i)}} \quad (6)$$

Как показал подсчет, $\Delta a \geq 0,21 \text{ мм}^2$. В качестве капиллярной постоянной принималась величина

$$a = \frac{\sigma}{\rho g}, \quad (7)$$

где σ — поверхностное натяжение; ρ — плотность; g — ускорение силы свободного падения.

Итак, величина $\Delta\rho_k$ учитывается, если поверхностные натяжения поверочной жидкости и той, в которую погружают ареометр, отличаются на $\Delta\sigma$

$$\Delta\sigma = \Delta a \rho g. \quad (8)$$

При исследовании дибутылсебаццината следует принимать во внимание систематическую погрешность ($-\Delta\rho_k$), если $\Delta\sigma \geq 1,85 \text{ дн/см} = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$. Были измерены значения постоянной a для спирто-водных растворов, в которых поверялись ареометры [2], и для различных партий дибутылсебаццината. Исследования проводились с помощью специальной установки, действие которой основано на измерении высоты поднятия жидкости в капиллярах.

Экспериментально установлено, что капиллярная постоянная спирто-водных растворов, в которых аттестовывались образцовые ареометры, составила $3,09 \cdot 10^{-6} \text{ м}^{-2}$, если плотность $914,0 \text{ кг/м}^3$, и $3,23 \cdot 10^{-6} \text{ м}^{-2}$, если плотность $936,0 \text{ кг/м}^3$. Температура раствора составляла 20°C . Указанные данные использовались для измерения плотности дибутылсебаццината ареометрами. Результаты измерения плотности с учетом поправок $\Delta\rho$, $\Delta\rho_c$ и $\Delta\rho_k$ представлены в таблице*.

Плотности, найденные ареометрическим и пикнометрическим методами, отличались не более чем на $0,1\%$. Можно предположить, что в пределах выбранной точности оба метода не несут систематических погрешностей. Погрешность пикнометрического метода составила $\sim 0,2 \text{ кг/м}^3$, ареометрического — $0,15 \text{ кг/м}^3$. Был определен также коэффициент термического объемного расширения дибутылсебаццината в интервале температур $10-60^\circ\text{C}$. В основу расчета взяты значения плотности вещества, найденные посредством измерений ареометром. Расхождение с данными, полученными пикнометрическим методом, не превысило $0,1\%$. В

* В работе принимали участие Л. И. Тихонова, Р. П. Конохова, Т. И. Котова, Р. И. Лебедева, З. А. Сурикова.

Температура дибутилсебаццината t , °C	Показания ареометра при температуре опыта $\rho_{ж}^{(t)}$, кг/м ³	Поправка по свидетельству $\Delta\rho$, кг/м ³	Поправка на расширение стекла ареометра $\Delta\rho_0$, кг/м ³	Масса ареометра $M \cdot 10^3$, кг	Диаметр стержня ареометра в месте отсчета $d \cdot 10^3$, м	Капиллярная поправка дибутилсебаццината $\alpha \cdot 10^6$, м ³	Поправка на капиллярность к показанному ареометра $\Delta\rho_1$, кг/м ³	Действительная плотность дибутилсебаццината по ареометру $\rho_0^{(t)}$, кг/м ³	Плотность дибутилсебаццината, определенная пипетром $\rho_0^{(t)}$, кг/м ³	$\rho_0^{(t)} - \rho_0$, кг/м ³
9,97	943,50	0,283	0,238	74,3	5,7	3,46	0,047	944,07	943,53	0,54
20,09	935,60	0,280	0	74,3	5,7	3,44	0,050	935,73	935,54	0,19
30,00	928,30	0,120	-0,232	72,7	6,1	3,42	0,050	928,24	928,40	-0,16
39,85	921,00	-0,020	-0,457	72,7	6,1	3,38	0,055	920,58	921,40	-0,82
50,10	913,30	-0,080	-0,677	72,7	6,1	3,32	0,050	912,70	913,60	-0,90
59,63	906,00	-0,150	-0,906	72,7	6,1	3,26	0,052	905,00	904,47	-0,53

рассматриваемом интервале температур плотность дибутилсебаццината $\rho_{ж}^{(t)}$ изменяется линейно. При любой температуре ее следует определять по формуле

$$\rho_{ж}^{(t)} = \rho_{ж}^{(20)} [1 - \beta_{ж}(t - 20)]. \quad (9)$$

Как показали эксперименты, плотность жидкости при температуре 20°C ($\rho_{ж}^{(20)}$) составила 936,0 кг/м³.

Исследования плотности нескольких различных партий дибутилсебаццината показали, что физико-химические характеристики их одинаковы, поэтому для определения плотности в процессе производства достаточно измерять температуру t дибутилсебаццината, а затем найти ее плотность $\rho_{ж}^{(t)}$ при этой температуре

$$\rho_{ж}^{(t)} = 936,0 [1 - 8,3 \cdot 10^{-4}(t - 20)]. \quad (10)$$

Таким образом, образцовые ареометры можно применять для измерения плотности различных светлых («светопропускающих») жидкостей, поверхностное натяжение которых отличается от поверхностного натяжения поверочных жидкостей. При измерении плотности с допустимой погрешностью 0,1 кг/м³ следует вводить три поправки: по свидетельству об аттестации ареометра; на расширение стекла ареометра в связи с тем, что температура ареометра при измерении плотности отличается от нормальной; на изменение поверхностного натяжения как от изменения состава жидкости и ее свойств, так и от изменения температуры. При этом поправка на расширение стекла отыскивается по формуле (2), поправка на капиллярность — по (5), действительное значение плотности контролируемой жидкости — по (1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Инструкция 261-61 по поверке стеклянных ареометров. Изд-во стандартов, 1965, с. 75
2. Степанов Л. П., Коноплева Г. П., Кузьменков Л. Н. Методические указания № 255 по поверке образцовых денсиметров. М., Изд-во стандартов, 1965, с. 63.
3. Кожихова Ж. Г., Кондратенко М. И., Степанов Л. П., Сурикова З. А. Государственный первичный эталон единицы плотности жидкости. «Измерительная техника», 1972, № 8, с. 16—21.

Поступила в редакцию
22/XI 1973 г.

ЗАМЕНИТЕЛЬ БЕНЗОЛА ПРИ ПОВЕРКЕ АРЕОМЕТРОВ

Согласно инструкции 261—61 при определении погрешностей ареометров в диапазоне плотностей 650—860 кг/м³ применяется бензол и его смеси с нефтяным эфиром и бензином. Жидкости, приготовленные на основе бензола, хорошо смачивают стеклянную поверхность, что обеспечивает высокую воспроизводимость показаний ареометров. Кроме того, они удобны в работе, так как после них не требуется очистка приборов. Однако большим недостатком этих смесей является высокая токсичность бензола. Вместе с тем специфика поверки ареометров практически не позволяет улучшить вентиляцию помещения (во время работы должна сохраняться стабильная температура поверочного раствора и не должно быть заметного движения окружающего воздуха). В связи с этим возникла необходимость в заменителе бензола.

Заменяющая бензол жидкость должна иметь одинаковые с ним физические свойства, в первую очередь — поверхностное натяжение и плотность. Идентичность этих двух свойств исключает необходимость введения дополнительных поправок в показания ареометров как при поверке, так и при выпуске их из производства. Желательно также, чтобы новые ареометры по градуировке были идентичны ранее выпущенным по бензольным смесям. Это позволит избежать различия в показаниях новых и старых приборов, так как большинство их поверяется только при выпуске из производства.

В табл. 1 приведены свойства бензола и ряда близких по поверхностному натяжению жидкостей. Все жидкости, за исключением керосина и трансформаторного масла, имеют токсичность, сравнимую с токсичностью бензола. Наиболее близким к бензолу как по поверхностному натяжению, так и по плотности является трансформаторное масло. Однако в связи с тем, что его вязкость в 30—40 раз превышает вязкость бензола, необходимо было проверить влияние повышенной вязкости на показания ареометров.

Таблица 1

Жидкость	Поверхностное натяжение $\times 100$ Н/м	Плотность, кг/м ³	Вязкость $\times 1000$, Па·с	Примечание
Бензол	28,9	880	0,65	Смешивается с метиловым, этиловым спиртами и эфирами Растворяется в спирте и эфире Прозрачная бесцветная жидкость с сосновым запахом; летучая, растворяется в спирте, ацетоне, не растворяется в воде Легко воспламеняется на воздухе и окисляется на свету.
n-Гексан	18,4	660	0,32	
Керосин	24,0	810—840	1,5	
Скипидар	28,8	850—880	1,49	
Толуол	28,4	870	0,59	
Уксусная кислота	27,6	1050	1,22	Растворяется в спирте, эфире Смешивается в любых соотношениях с водой, спиртом, эфиром
Хлороформ	27,1	1490	0,56	
Циклогексан	25,3	788	1,06 (при 15°С)	Хорошо растворяется в метиловом и этиловом спиртах
Четыреххлористый углерод	26,8	1590	0,97	
Этилацетат (уксусно-этиловый эфир)	23,9	900	1,20	
Трансформаторное масло	30,4	880	20—25	Смешивается с метиловым и этиловым спиртами Растворяется в метиловом и этиловом спиртах, воде, наркотик, пары раздражают слизистую оболочку и могут вызвать дерматиты и экземы; предельно допустимая концентрация 0,2 мг/л

Таблица 2

Жидкость	Плотность (по ареометру), г/см ³	Размах глубины погружения ареометра, мм	Отклонение глубины погружения ареометра	
			среднеквадратическое, мм	максимальное, в долях деления шкалы ареометра
Бензол	0,8786	0,12	0,033	0,055
Масло трансформаторное	0,8885	0,16	0,058	0,097
Смесь бензола с бензином	0,8090	0,16	0,078	0,130
Смесь трансформаторного масла с бензином 1:1	0,8181	0,16	0,066	0,110
Смесь трансформаторного масла с керосином 1:1	0,8405	0,16	0,077	0,130
Смесь трансформаторного масла с керосином 4:1	0,8584	0,08	0,026	0,044

Экспериментальные исследования трансформаторного масла, как заменителя бензола, заключались в сравнительных измерениях плотности бензола и масла, а также их растворов с бензином или керосином с помощью одних и тех же ареометров. Необходимо было установить, в какой мере совпадают результаты измерения плотности растворов бензола и масла и сравнить полученные данные. Опыты, в которых отсчеты показаний ареометров производились визуально или с помощью лупы, не обнаружили разницы в воспроизводимости показаний. Для определения колебаний глубины погружения ареометра для отсчетов использовался микроскоп, позволивший наблюдать эти колебания с погрешностью 0,01 мм. Сосуд с исследуемой жидкостью термостатировался, в нем поддерживалась температура $20 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

После отработки методики для измерений были взяты шесть жидкостей: бензол криоскопический по ГОСТ 5955-57; масло трансформаторное по ГОСТ 982-68; смесь бензола с бензином Б-70 по ГОСТ 1012-54 в отношении 1:1 (объемных); смесь масла трансформаторного с бензином в отношении 1:1; смесь масла трансформаторного с керосином осветительным по ГОСТ 4753-68 в отношении 1:1; смесь масла трансформаторного с керосином в отношении 4:1.

В каждую жидкость 10 раз погружался образцовый ареометр 1-го разряда (цена деления $0,0001 \text{ г/см}^3$), и примерно через 2 мин снимался отсчет. Как видно из табл. 2, все шесть жидкостей по воспроизводимости измерений приблизительно равноценны. Несколько лучшей оказалась смесь 4:1 трансформаторного масла с керосином, на втором месте — бензол. Если принять максимальное отклонение от средней глубины погружения ареометра равным 3σ (σ — среднее квадратическое отклонение), то оно составит около одной десятой части расстояния между соседними штрихами — величины, находящейся за пределами точности при визуальном отсчете. Если же о возможной нестабильности глубины погружения ареометра судить по «размаху» наблюдений, получим отклонение вдвое меньшее. Таким образом, с точки зрения воспроизводимости измерений трансформаторное масло вполне может использоваться в качестве заменителя бензола. Вторым параметром, который необходимо оценить при замене поверочной жидкости, является возможная погрешность градуировки ареометра вследствие разницы поверхностного натяжения жидкостей. Бензол, как индивидуальная жидкость, имеет достаточно стабильное поверхностное натяжение. Значения поверхностного натяжения бензола, полученные в результате проведенных измерений, соответствуют литературным. Измерения же поверхностного натяжения трансформаторного масла дали результаты для разных партий от 27,0 до 30,4 дин/см, что на 7 и 5% отличается от данных для бензола. Если с некоторым запасом принять разницу в поверхностных натяжениях масла и бензола в

10% и не учитывать ее, то погрешность от влияния поверхностного натяжения масла не превысит одной трети наименьшего деления шкалы. Допустимая погрешность для таких ареометров составляет одно деление шкалы. Таким образом, и с этой точки зрения трансформаторное масло можно применять в качестве заменителя бензола при проверке рабочих ареометров, тем более что, согласно инструкции на поверку ареометров, бензол разбавляют бензином или нефтяным эфиром, следовательно, допускаются некоторые колебания свойств поверочных жидкостей.

Поступила в редакцию 22/XI 1973 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОПРАВКИ НА ВЛИЯНИЕ ЖИДКОСТИ,
ОСТАЮЩЕЙСЯ НА СТЕНКАХ ИЗМЕРИТЕЛЬНОГО
РЕЗЕРВУАРА КАПИЛЛЯРНОГО ВИСКОЗИМЕТРА

Измерение вязкости в капиллярных вискозиметрах основано на определении времени течения жидкости через измерительный резервуар вискозиметра. При этом часть жидкости остается на его стенках. Поведение частиц жидкости у стенки определяется силами взаимодействия между жидкостью и стенкой. Если количество остающейся жидкости будет изменяться в зависимости от вязкости, времени течения и условий опытов, возникает погрешность в определении вязкости. До сих пор нет единой точки зрения в вопросе о количественном соотношении между толщиной жидкости, остающейся на стенках, и ее физико-химическими свойствами.

В физико-химической гидродинамике [1] рассматривается задача извлечения твердого тела из покоящейся жидкости. Толщина пленки определяется с учетом капиллярных сил из баланса силы свободного падения и вязких напряжений, развивающихся в пленке за определенный промежуток времени, т. е.

$$Q = v_0 h + \left(\rho g + \sigma \frac{d^2 h}{dx^2} \right) \frac{h^3}{3\mu}, \quad (1)$$

где Q — расход жидкости на единицу ширины пленки; v_0 — скорость течения жидкости; ρ — плотность; σ — поверхностное натяжение; g — ускорение силы свободного падения; μ — динамическая вязкость; h — толщина пленки жидкости.

Решая уравнение относительно средней толщины пленки и вводя граничные условия, а также учитывая профиль пленки, утолщающийся сверху вниз вследствие стекания, получают при $x \rightarrow 0$

$$\bar{h} = 0,94 \frac{(\mu v_0)^{\frac{2}{3}}}{(\rho g)^{\frac{1}{2}} \sigma^{\frac{1}{6}}} \left[1 - 0,293 \left(\frac{\mu v_0}{\sigma} \right)^{\frac{2}{3}} \right]; \quad (2)$$

при $x \rightarrow \infty$

$$\bar{h} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\mu v_0}{\rho g}}. \quad (3)$$

Второй член в формуле (2) учитывает профиль пленки, утончающийся кверху вследствие ее стекания. Этими формулами можно пользоваться для оценки толщины жидкой пленки на телах любой формы, если их радиус кривизны весьма велик по сравнению

с капиллярной постоянной $\left(\frac{\sigma}{\rho g}\right)^{\frac{1}{2}}$.

Экспериментальная проверка В. Д. Дерягина и А. С. Титневской [2] формул (2) и (3) при извлечении твердого тела из покоящейся жидкости показала вполне удовлетворительное (в пределах погрешности эксперимента) совпадение вычисленных и измеренных толщин. Однако все эти исследования недостаточны, освещающие вопрос о течении жидкости в вискозиметре, а последние работы [3, 4] дали настолько противоречивые результаты, что метрологические учреждения США, Англии, ФРГ, СССР, Японии и Австралии либо полностью пренебрегают этой поправкой, либо вычисляют ее, исходя из своих исследований.

По мнению Кавата [3], количество жидкости, остающейся в стенках измерительного резервуара, складывается из двух величин, одна из которых пропорциональна объему измерительного резервуара, а другая — площади поверхности резервуара. В стандарте [5] количество этой жидкости определяется зависимостью

$$\Delta v = D - \frac{v}{\tau}, \quad (4)$$

где D — постоянная*.

Кеннон и Фенске [6] проводили опыты с резервуарами удлиненной формы, подобными тем, которые применяются у вискозиметров их системы. Они нашли, что поправка лежит в пределах 0,05—0,36%. К сожалению, авторы не приводят детали своей работы, что делает невозможным оценку полученных ими результатов.

Во ВНИИМ неоднократно проводились исследования по определению этой поправки [7, 8], но все они также давали противоречивые результаты. Так, проводились опыты со стеклянными цилиндрами площадью 122 см^2 и применялись нефтепродукты вязкостью от $1,14 \cdot 10^{-5}$ до $1,113 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (0,114—11,13 Ст).

* В [5] пропущен коэффициент перед членом v/τ , что является явной опечаткой.

результате был сделан вывод, что весовое количество жидкости на вертикальных стенках определяется уравнением

$$P = \frac{AV\sqrt{v}}{\sqrt{\tau}} + B, \quad (5)$$

где P — масса жидкости, остающейся на стенке; A, B — постоянные, зависящие от поверхности вертикальной стенки; τ — время, в течение которого жидкость стекала со стенок цилиндра. Н. А. Чесноков [7] применял в опытах колбочки объемом около 6 см^3 — такого же примерно объема были измерительные резервуары вискозиметров. Наполнив, а затем вылив жидкость из колбочек, он давал ей стекать определенное время, а затем определял весовое количество жидкости, остающейся в колбочке. Он подсчитал, что разница в объемах остающейся жидкости при определении постоянной вискозиметра, а затем при измерении вязкости может обусловить погрешность в $0,02\%$. К недостаткам этих опытов следует отнести различие процесса стекания жидкости с поверхности от такового в вискозиметре.

Третья серия опытов была поставлена во ВНИИМ [8] с учетом отмеченного недостатка. Отдельно приготовленные измерительные резервуары присоединялись к соответственно подобранному капилляру, чем достигалось необходимое время опорожнения резервуара в точно таком же режиме, как в вискозиметрах. Установлено, что жидкость, остающаяся на стенках резервуара, обуславливает погрешность в измерении вязкости, не превышающую $0,05\%$ для жидкости вязкостью до $1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $0,1\%$ для жидкостей вязкостью от $1 \cdot 10^{-4}$ до $13 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Недостатком этих исследований является то, что все данные получены для резервуаров сферической формы, в то время как известно [9], что при одном и том же времени течения и объеме резервуаров количество жидкости, остающееся в сферическом резервуаре, на 40% больше, чем в удлиненном.

Настоящие исследования были выполнены с целью повышения точности государственного первичного эталона единицы вязкости и образцовых вискозиметров. Исследования проводились двумя независимыми способами: объемным и весовым. Для опытов были изготовлены измерительные резервуары пяти размеров, подобные резервуарам эталонных вискозиметров. Были исследованы минеральные масла и их смеси кинематической вязкостью от $2 \cdot 10^{-6}$ до $10 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ($0,02$ — 1000 Ст). Время течения масла изменялось от 50 до 2000 с . Условия течения жидкости в исследуемых резервуарах соответствовали таковым при измерениях вязкости.

Объемный метод заключался в определении относительного объема остающейся жидкости. К исследуемому резервуару при-

соединялась стеклянная трубка известного диаметра, оканчивающаяся краном. Резервуар и трубка устанавливались строго вертикально. После заполнения резервуара жидкостью, открывали кран настолько, чтобы получить необходимую скорость течения жидкости. Когда уровень жидкости опускался до метки на трубке, кран закрывался. По истечении некоторого времени оставшаяся на стенках резервуара жидкость стекала в трубку. Объем жидкости определялся по изменению высоты уровня ее в трубке (изменение высоты фиксировалось катетометром). К объему жидкости, найденному таким образом, прибавлялся объем жидкости, остающейся на стенках резервуара после длительного стекания. Измерительный резервуар и трубка были окружены водяной рубашкой, присоединенной к термостату. Температура опыта поддерживалась в пределах $20 \pm 0,05^\circ\text{C}$. Измерения проводились с пятью резервуарами объемом от 1,78 до 14,41 см³ на жидкостях вязкостью от 53 до 1328 сСт, время стекания варьировалось в пределах 70—1300 с.

Весовым методом определялся относительный вес остающейся жидкости. К нижней трубке резервуара с помощью гибкого прозрачного шланга присоединялся капилляр такого диаметра и длины, которые бы обеспечивали заданную скорость течения жидкости.

Резервуар заполнялся несколько выше метки, ограничивающей объем (этот объем учитывался при обработке результатов измерений). Когда жидкость достигала верхней метки, включали секундомер, при достижении нижней метки его выключали. Шланг, соединяющий резервуар с капилляром, отсоединялся, а резервуар с оставшейся в нем жидкостью взвешивался на аналитических весах АДВ-200. Все опыты проводились с пятью резервуарами объемом от 1,78 до 14,41 см³ на жидкостях вязкостью от 50 до 6000 сСт, время истечения варьировалось в пределах 50—2000 с.

В связи со значительным разбросом результатов наблюдений потребовалось более тщательно термостатировать исследуемые жидкости, поэтому весовой метод был конструктивно изменен. Капилляр, резервуар и шланг в собранном виде помещались в стеклянный сосуд, который в свою очередь устанавливался в термостат. Температура опытов поддерживалась в пределах $20 \pm 0,01^\circ\text{C}$. Измерения проводились с резервуарами объемом от 3 до 15 см³ на жидкостях вязкостью 2—53000 сСт. Время течения жидкости изменялось от 50 до 2000 с. Результаты измерений обрабатывались следующим образом. Для вычисления погрешности, возникающей от остающейся жидкости, определялась зависимость количества остающейся жидкости от ее характеристик (вязкости, плотности, поверхностного натяжения), а также от условий проведения опыта (скорости течения, объема измерительного резервуара).

В результате анализа формул (2) и (3) было найдено выражение для этой погрешности

$$\frac{\Delta v}{v} = A \frac{v^n \nu^m}{\tau^k}, \quad (6)$$

где $\frac{\Delta v}{v}$ — относительное количество остающейся жидкости;

A, n, m, k , — неизвестные коэффициенты; ν — кинематическая вязкость;

τ — объем измерительного резервуара.

В связи с тем, что в (2) и (3) поверхностное натяжение мало влияет на толщину слоя остающейся жидкости (степень при σ равна $1/6$), а исследуемые нефтепродукты незначительно отличаются поверхностным натяжением, последнее во внимание не принималось.

Логарифмирование уравнения (6) привело к линейным уравнениям с четырьмя неизвестными коэффициентами. Решение этих уравнений по методу наименьших квадратов на ЭВМ «Минск-22» дало следующие результаты: $A=0,0085$, $n=-0,0054$; $m=0,665$; $k=0,677$.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Получена зависимость между количеством жидкости, остающейся на стенках измерительного резервуара вискозиметра, ее характеристиками и условиями проведения опыта

$$\frac{\Delta v}{v} = 0,0085 \frac{v^{-0,0054} \nu^{0,665}}{\tau^{0,677}}, \quad (7)$$

согласно которой на стенках измерительного резервуара остается всегда почти одно и то же количество жидкости, так как у вискозиметров свободного течения (под действием силы тяжести) время течения пропорционально вязкости и погрешность, обусловленная неполным опорожнением резервуара, мала. В вискозиметрах, где течение жидкости происходит под давлением извне, эта погрешность может составлять несколько процентов. Это особенно важно учитывать при конструировании абсолютно эталонного вискозиметра.

2. Полученная зависимость хорошо согласуется с теоретическими формулами (степень при вязкости и времени течения жидкости также равна $\frac{2}{3}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Физматгиз, 1959, с. 699.
2. Дерягин Б. В., Титиевская А. С. Экспериментальное изучение толщины слоя жидкости, остающегося на твердой стенке позади отступающего мениска. ДАН СССР, 1945, т. L, № 50, с. 307—309.

3 Kawata Michio. On drainage correction in capillary viscometer. „Report of the Central Inspection Institute of weights and Measures“ Tokyo 1955, vol. 4, No 2, p. 24—28.

4. ASTM-D-445-53T „Tentative Method of Test for kinematic viscosity“, 1969, p. 3—18.

5. DIN 53012 „Kapillarviskosimetrie Newtonscher Flüssigkeiten“, 1966, s. 2—7.

6. Cannon M. R., Fenske M. N. „Journ. “Oil and Gas” 1935, v. 33, p. 52.

7. Чесноков Н. А. Эталонный метод воспроизведения единицы кинематической вязкости. В сб. «Исследования в области физико-химических измерений». Труды ВНИИМ, вып. 19 (79), М., Машгиз, 1952, с. 51—54.

8. Степанов Л. П. Зависимость точности измерения от количества жидкости, остающейся на стенках измерительных сосудов вискозиметров. В сб. «Исследования в области физико-химических измерений». Труды институтов Комитета, вып. 62 (122), М., Стандартгиз, 1962, с. 15—16.

9. Степанов Л. П., Стульгинская И. А. Измерение вязкости нефтепродуктов. В сб. «Исследования в области физико-химических измерений». Труды институтов Комитета, вып. 62 (122), М., Стандартгиз, 1962, с. 29—31.

Поступила в редакцию 22/XI 1973 г.

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ГАЗОВ, СВЯЗАННЫЕ С МАССОПЕРЕНОСОМ

Определение влияния на точность измерений микроконцентраций газов таких факторов, как поглощение анализируемых компонентов поверхностью коммуникаций газоанализатора и обмен анализируемого газа с окружающей средой путем диффузии и проницаемости, является одним из условий обеспечения точности измерений в аналитическом приборостроении [1, 2].

Значительный вклад в погрешность аттестации состава газовых смесей, приготовленных по методу калибровочных объемов [3], вносят систематические погрешности, обусловленные поглощением газов поверхностью материала установки вследствие адсорбции. Основная трудность при количественной оценке этих погрешностей заключается в отсутствии данных, характеризующих адсорбционную способность различных материалов (металл, пластик, стекло и др.) к газам и парам. В образцовых генераторах поверочных смесей для приборов, измеряющих микроконцентрации газов и паров, рекомендуется устанавливать выходной индикатор сорбционного равновесия, а парогазовую смесь готовить в динамическом режиме. В газоанализаторах в качестве подводящих коммуникаций, как правило, используются цилиндрические трубки из металлов, пластмасс и стекла внутренним диаметром от 0,1 до 1,0 см и толщиной стенки от 0,05 до 0,2 см. Однако и в этих случаях в результате обмена анализируемой смеси с окружающей средой путем диффузии и проницаемости газа через материал газоподводящих коммуникаций и места неплотностей возникают систематические погрешности, в особенности при измерении компонентов, которые в значительных количествах содержатся в окружающей среде (азот, кислород, пары воды). Так как эти погрешности увеличиваются с уменьшением измеряемой концентрации, особое значение приобретает исследование их источников.

Описываемая работа была проведена с целью анализа и оценки динамических характеристик и систематических погрешностей анализаторов микроконцентраций влаги и кислорода, обусловленных процессами адсорбции и проницаемости. Для оценки запаздывания показаний влагомера, обусловленного сорбцией влаги на поверхности трубок из различных материалов (фторопласт-4, сталь X18H9T, медь, сталь-3, полиэтилен, поливинилхлорид, алюминий), было определено время и характер переходного процесса при изменении влажности азота, подаваемого в кулонометрическую ячейку через исследуемые трубки, от 1 до 200 млн⁻¹ при температуре 290—296 К и расходе газа 1,67 см³/с. Кривые переходных процессов и размеры исследуемых трубок приведены на рис. 1. Чистое запаздывание показаний при ука-

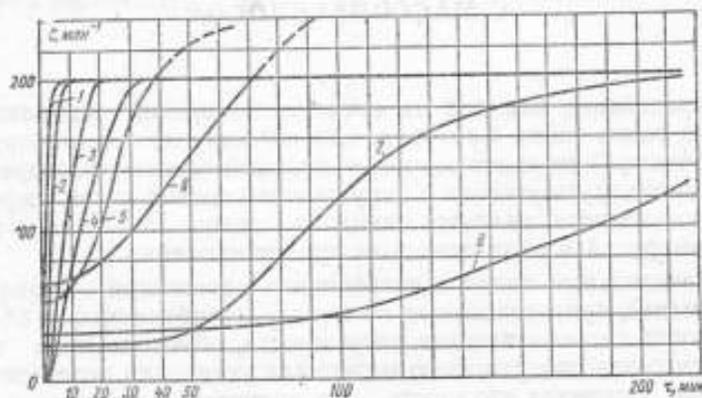


Рис. 1. Кривые переходных процессов установления сорбционного равновесия на внутренней стороне трубок:

1 — фторопласт-4 (трубка $\varnothing 6 \times 1$ мм длиной 300 см); 2 — сталь X18H9T ($3 \times 0,5$, 320); 3 — медь ($3 \times 0,5$, 320); 4 — стекло ($5 \times 1,5$, 382); 5 — полиэтилен (4×1 , 300); 6 — поливинилхлорид ($4,5 \times 1$, 330); 7 — сталь ($3,6 \times 1,5$, 280); 8 — алюминий ($6 \times 1,5$, 300)

занном изменении концентрации влаги не превышает 15 с, а объемное запаздывание трубок составляет не более 60 с. Как видно из рис. 1, фторопласт-4 и нержавеющая сталь X18H9T вызывают наименьшее запаздывание (5—10 мин), для меди и стекла это время в несколько раз больше (20—35 мин). Полиэтилен и поливинилхлорид вносят еще большее запаздывание (40 и 70 мин), и, кроме того, их кривые смещены относительно задаваемых фиксированных концентраций. Это смещение вызвано прониканием пара влаги из окружающего воздуха через стенки трубок, изготовленных из этих материалов. Для фторопласта это явление не проявляется вследствие небольшой его проницаемости и непродолжительности переходного процесса.

Запаздывание показаний при использовании трубок из стали-3 и алюминия измеряется часами. Причиной этого является высокая сорбционная активность их окислов, которые в виде пленки покрывают поверхность трубок, находившихся в контакте с воздухом.

Динамические запаздывания показаний анализаторов, обусловленные сорбцией газов, с подводящими коммуникациями являются источниками систематических погрешностей измерения. Чтобы оценить эти погрешности, необходимо знать сорбционную активность материалов коммуникаций к измеряемому компоненту и их поверхность. С этой целью были экспериментально определены изотермы сорбции влаги для двух материалов, широко применяющихся в практике — стали X18H9T и меди. При выборе методики эксперимента учитывалось, что независимо от характера изотермы, сорбция возрастает с увеличением концентрации, а при концентрации компонента в газе, равной нулю, она отсутствует. Измерения сводились к интегральному определению количества сорбируемой (десорбируемой) влаги при скачкообразных изменениях концентрации влаги на входе в коммуникацию от нуля до фиксированных значений (и наоборот). Измеренная влага количественно характеризует сорбцию при условии, что измерения проводились между двумя равновесными сорбционными состояниями, соответствующими задаваемым концентрациям.

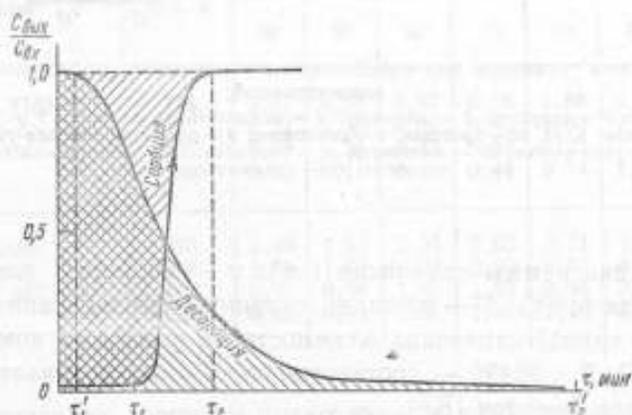


Рис. 2. Кривые, характеризующие изменение соотношения между концентрацией на входе и выходе коммуникации и временем при обратном и прямом сорбционном процессе

На рис. 2 приведены кривые, характеризующие изменение соотношения между концентрацией на входе и выходе коммуникации ($c_{\text{вых}}/c_{\text{вх}}$) и временем при прямом и обратном сорбционном

ции влаги. Образовавшийся в смесителе влажный газ поступает в исследуемую трубку 12 через трехходовой переключатель 5. Влажность газа на выходе из трубки контролируется кулонометрической ячейкой 9 и записывается на самописце 7. Расход газа через трубку и кулонометрическую ячейку поддерживается постоянным при помощи регулятора расхода газа 8. Для скачкообразного изменения концентрации влаги на входе в исследуемую трубку поворотом трехходового переключателя производится мгновенное переключение влажного потока газа на сухой, который непрерывно проходит через вторую осушительную колонку 4. Дроссели 6 служат для продувки участков газовых линий до трехходового переключателя, а также для подключения к ним контрольных влагомеров, с помощью которых следят за режимом работы смесителя и осушителя. Дроссель 14 позволяет увеличить расход газа через трехходовой переключатель и тем самым значительно уменьшить или исключить составляющую времени запаздывания, обусловленную его сорбционными свойствами. Исследуемая трубка 12 помещалась в термостат 13. Результаты измерений сорбции влаги медью и сталью X18H9T приведены в табл. 1, а изотермы показаны на рис. 4.

Таблица 1

Материал и размеры трубки	Температура, К	Значение сорбции ($\times 10^{-5}$ г) при концентрации влаги, млн^{-1}						
		10	20	50	100	200	500	1000
Сталь X18H9T (диаметр 3×1 мм, длина 347 см)	278	0,31	0,51	0,87	0,18	1,66	2,53	2,83
	293	0,22	0,30	0,59	0,91	1,30	2,04	2,24
	308	0,09	0,21	0,33	0,63	0,92	1,50	1,52
	323	0,07	0,11	0,22	0,44	0,74	1,30	1,28
Медь (диаметр 3×1 мм, длина 347 см)	278	1,46	1,93	2,31	3,05	3,71	4,75	5,15
	293	1,05	1,31	1,83	2,29	3,05	4,18	4,58
	308	0,90	0,96	1,46	1,83	2,44	3,64	3,93
	323	0,68	0,81	1,31	1,62	2,18	3,27	3,49

Приведенные изотермы имеют участок сорбционного насыщения при концентрациях 800—1000 млн^{-1} . Величина сорбции для приведенных материалов находится в пределах 0,7—1,3 $\times 10^{-7}$ г/см². Эти значения хорошо согласуются с представлениями мономолекулярного насыщения, если учесть, что для исследуемых материалов отношение истинной поверхности к кажущейся лежит в пределах 2,5—8. Для листовой нержавеющей стали это составляет 8, для никеля 3,5—6, гладкой платиновой фольги — 2,2.

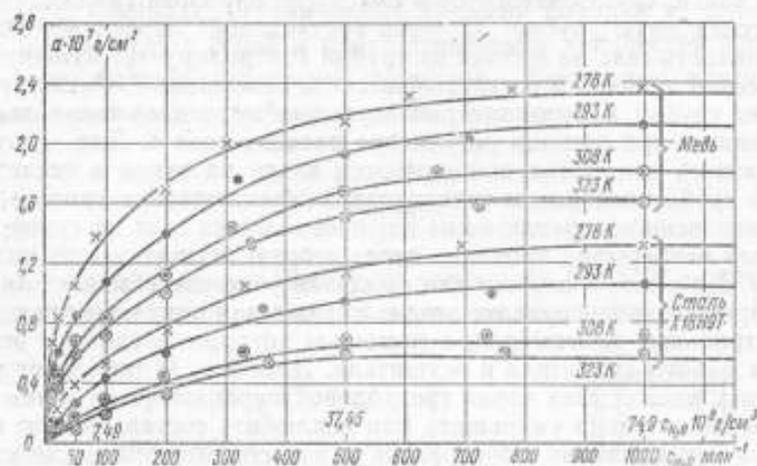


Рис. 4. Сорбция влаги медью и сталью X18H9T

На рис. 5 приведены изотермы для меди и стали X18H9T при температуре 293 К в координатах линейного вида изотермы Ленгмюра (c/a и c). Получено хорошее совпадение этих изотерм с изотермой Ленгмюра. Установлено, что для случая изотермы Ленгмюра время запаздывания анализатора $\tau_{0,5}$ может определяться из соотношения

$$\tau_{0,5} = \frac{Sa}{Qc_{\text{вх}}}, \quad (2)$$

где S — площадь внутренней поверхности трубки (см^2); Q — расход газа ($\text{см}^3/\text{с}$); $c_{\text{вх}}$ — измеряемая концентрация анализируемого компонента в газовой фазе ($\text{г}/\text{см}^3$); a — концентрация компонента на поверхности сорбента ($\text{г}/\text{см}^2$), равновесная с величиной $c_{\text{вх}}$.

Рассмотрим, как согласуется время запаздывания, рассчитанное по соотношению (2), с измеренным экспериментально. В табл. 2 эти данные приведены для коммуникации из нержавеющей стали X18H9T. Расхождение между расчетными и экспериментальными значениями запаздывания составляет 20–30%, что позволяет использовать (2) для приближенных расчетов.

Приведенные изотермы показывают, что с возрастанием температуры от 278 до 323 К сорбция влаги на меди уменьшается в 1,5 раза, а на стали X18H9T — в 2,2 раза. При этом повышение температуры подводящих коммуникаций приводит к уменьшению времени сорбционного запаздывания.

Таблица 2

мл ⁻¹	с		τ _{0,5} исп, с	τ _{0,5} расч по уравнению (2), с	τ _{0,5} исп / τ _{0,5} расч
	а · 10 ³ , г/см ³	а · 10 ³ , г/см ³			
10	7,49	0,48	580	822	0,706
20	14,98	0,60	400	520	0,77
50	37,45	0,84	300	291	1,03
100	74,90	1,05	205	173,5	1,15
200	149,8	1,4	143	121,2	1,18
500	374,5	1,92	80	66,5	1,20
1000	749	2,1	45	36,4	1,24

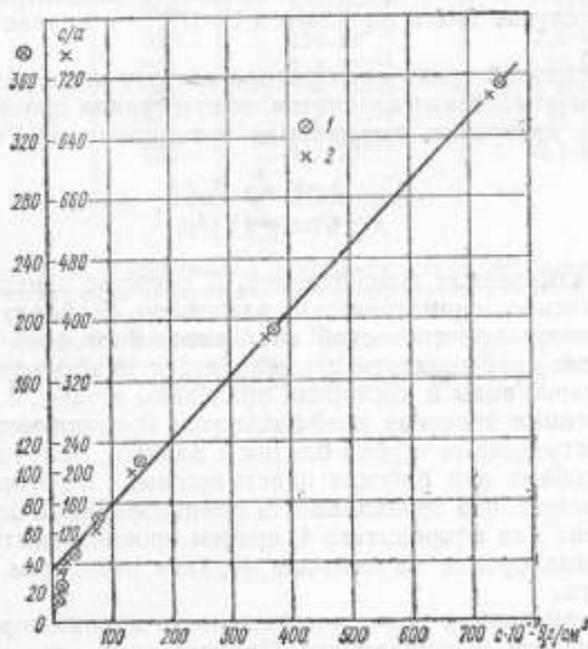


Рис. 5. Изотерма сорбции влаги:

1 — медью; 2 — сталью Х18Н9Т

Исследован процесс проницаемости паров воды и кислорода через пластмассовые трубки (фторопласт, полиэтилен, полихлорвинил), используемые в качестве элементов газовых трактов анализаторов. Сущность эксперимента заключается в том, что газ, не содержащий анализируемого компонента (или содержащий минимальную и заранее измеренную его концентрацию), подается в анализатор с известным объемным расходом через

цилиндрические трубки из пластических материалов с заданными геометрическими размерами. При этом наружная сторона трубок омывается потоком газа с регулируемым содержанием анализируемого компонента (влаги или кислорода). Анализатор фиксирует увеличение концентрации анализируемого компонента на выходе из трубки, которое рассчитывается по формуле

$$\Delta c_1 = \frac{k \Pi d l \Delta c_2}{Qb}, \quad (3)$$

где Π — коэффициент проницаемости (г/см³·с·мм рт. ст.); Δc_2 — градиент концентрации анализируемого компонента по обе стороны трубки (мм рт. ст.); Q — расход газа через трубку (см³/с); d, l, b — диаметр, длина и толщина трубки (см); k — постоянный коэффициент, позволяющий выражать концентрацию Δc_1 в млн⁻¹ (в случае влаги он равен $4,19 \cdot 10^9$, в случае кислорода $2,36 \cdot 10^9$).

Если газовый тракт анализатора состоит из нескольких различных пластмассовых элементов, то суммарная приведенная погрешность измерения, вызываемая проницаемостью, будет

$$\delta = \frac{\Delta c_0 k}{Qc_2} \sum_{i=1}^n \frac{\Pi_i d_i l_i}{b_i}, \quad (4)$$

где c_0 — измеряемая концентрация. В качестве измерителей использовались кулонометрические влагомеры «Байкал» и «Лена», а также потенциометрический анализатор кислорода «Циркон». Измеренные коэффициенты проницаемости пластмассовых трубок для паров воды и кислорода приведены в табл. 3.

Измеренные значения коэффициентов проницаемости влаги через пластмассовые трубки близки к данным, полученным другими способами для плоских пластмассовых перегородок. Из табл. 3 следует, что проницаемость полихлорвинила больше, чем полиэтилена или фторопласта-4, причем проницаемость этих материалов кислородом на один-два порядка ниже, чем проницаемость влаги.

Приведем пример расчета погрешности анализатора, связанной с процессом проницаемости. Предположим, что анализатор кислорода соединен с точкой отбора полихлорвиниловой трубкой длиной 200 см, диаметром 0,6 см и толщиной стенок 0,05 см. Измеряемая концентрация кислорода 50 млн⁻¹, температура окружающего воздуха 293 К (упругость кислорода в воздухе 150 мм рт. ст.), расход газа через анализатор 6,6 см³/с. Находим по табл. 3 коэффициент проницаемости полихлорвинила кислородом при указанной температуре. Подставив значения величин в уравнение (4), получим

$$\delta = \frac{2,36 \cdot 10^9 \cdot 1,35 \cdot 10^{-13} \cdot 0,6 \cdot 200 \cdot 150}{6,6 \cdot 0,05 \cdot 50} = 0,347.$$

Погрешность измерения составит 34,7%. Если при тех же условиях применить трубку из полиэтилена (проницаемость $1,42 \cdot 10^{-14}$), она уменьшится почти в десять раз и будет равна 3,5%. Таким образом из-за высокой проницаемости пластмасс следует избегать их применения в анализаторах и генераторах микроконцентраций газов и паров, а если это невозможно, необходимо учитывать допустимые погрешности измерения.

Таблица 3

Материал трубки	Температура, К	Проницаемость, г/см · с · мм рт. ст.	
		паров воды	паров кислорода
Фторопласт-4	293	$0,9 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-14}$
	323	$129 \cdot 10^{-13}$	$7,5 \cdot 10^{-14}$
Полиэтилен	293	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$1,42 \cdot 10^{-14}$
	323	$2 \cdot 10^{-12}$	$1,9 \cdot 10^{-14}$
Полихлорвинил	293	$6 \cdot 10^{-12}$	$1,35 \cdot 10^{-13}$
	323	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$3,7 \cdot 10^{-13}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Коллеров Д. К. О сорбционной способности стекла. «Исследования в области физико-химических измерений». Труды институтов Комитета, вып. 68 (128), М.-Л., Стандартгиз, 1963, с. 126.
2. Горюштин Б. Я., Коллеров Д. К. Погрешности изготовления газовых смесей методом калиброванных объемов. «Метрология», 1971, № 4, с. 25.
3. Рот А. Вакуумные уплотнения. М., «Энергия», 1971, с. 110.

Поступила в редакцию
10/XII 1973 г.

УНИВЕРСАЛЬНАЯ ПРОГРАММА РАСЧЕТА ЯМР-СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ

Спектроскопия ЯМР высокого разрешения широко применяется при изучении внутреннего строения молекул и межмолекулярных взаимодействий. Значения констант экранирования и спин-спинового взаимодействия, определенные из спектров ЯМР высокого разрешения, являются одними из основных характеристик электронного строения молекул.

Использование жидких кристаллов в качестве растворителей, обладающих анизотропными свойствами, позволяет получить константы неусредненного диполь-дипольного взаимодействия, характеризующие геометрическую конфигурацию и характер взаимодействия между молекулами. Первичные данные, полученные из ЯМР-спектров (положение, интенсивность, ширина, высота линий), могут использоваться для изучения структурных элементов молекул лишь после того, как они будут преобразованы в молекулярные спектральные константы. Нахождение этих констант из ЯМР-спектров в большинстве случаев требует применения ЭВМ. Применяемые за рубежом программы для расчета ЯМР-спектров высокого разрешения [1—6] написаны на алгоритмическом языке Фортран и не могут непосредственно использоваться на отечественных ЭВМ. В то же время ни одна из отечественных программ [7, 8, 9], написанных на алголе, не отвечает современным требованиям. Описываемая программа является универсальной, так как она:

- 1) максимально автоматизирует процесс вычисления на всех его стадиях;
- 2) может использоваться на машинах любого типа, имеющих алгольные трансляторы;
- 3) обеспечивает расчет ЯМР-спектров как высокого разрешения, так и ориентированных молекул;
- 4) позволяет исследовать ЯМР-параметры, удовлетворяющие определенным условиям.

Расчет спектров по этой программе состоит из следующих основных этапов: формирование матрицы состояния спиновой системы и приведение ее к диагональному виду, элементами которой являются энергетические уровни спиновой системы; вычисление частот и интенсивностей линий; вычисление частных производных частот по магнитным параметрам; формирование системы нормальных уравнений для определения поправок к магнитным параметрам и повторение предыдущих этапов до получения удовлетворительного согласования вычисленного и экспериментального спектров.

Для построения матрицы состояния спиновой системы использовался алгоритм Фергюссона и Марквордта [10], модифицированный для расчета ЯМР-спектров в анизотропном растворителе. Алгоритм формирует матрицу состояния для спиновых систем в изотропном растворителе с учетом магнитной эквивалентности ядер.

Оператор Гамильтона для N ядер, распадающихся на магнитноэквивалентные группы, имеет вид (в единицах \hbar)

$$H = \sum_G \omega_G I_{zG} + \sum_{G>G'} J_{GG'} I_{zG} I_{zG'} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{G>G'} J_{GG'} (I_G^+ I_{G'}^- + I_G^- I_{G'}^+), \quad (1)$$

где G — группа магнитноэквивалентных ядер; $I_G = \sum_i^{n_G} I_i$ — угловой момент G -группы ядра; n_G — число магнитноэквивалентных ядер, входящих в группу G ; I_{xG} , I_{yG} , I_{zG} — компоненты углового момента G -группы; \hbar — постоянная Планка; $I_G^+ = I_{xG} + jI_{yG}$ и $I_G^- = I_{xG} - jI_{yG}$ — повышающий и понижающий операторы, определенные как линейные комбинации компонента углового момента; j — мнимое число; $J_{GG'}$ — константа спин-спинового взаимодействия между группами G и G' ядер; ω_G — лармова частота прецессии.

Как известно, необходимым и достаточным условием определения магнитной эквивалентности группы ядер является сохранение квадрата углового момента данной группы ядер. В случае, если все $n_G=1$ (когда квадрат углового момента ядра становится интегралом движения), выражение (1) принимает вид

$$H = \sum_i^N \omega_i I_{zi} + \sum_{i>h}^N J_{ih} I_{zi} I_{hi} + \frac{1}{2} \sum_{i>h}^N J_{ih} (I_i^+ I_h^- + I_i^- I_h^+), \quad (2)$$

где суммирование ведется по всем N ядрам системы; $I_i^+ = I_{xi} + jI_{yi}$ и $I_i^- = I_{xi} - jI_{yi}$ — повышающие и понижающие операторы, определенные как линейные комбинации компонент углового

момента $I_i, I_{xi}, I_{yi}, I_{zi}$ — компоненты углового момента ядра); ω_i — ларморова частота прецессии каждого i -го ядра; J_{ik} — константа спин-спинового взаимодействия между i -ми и k -ми ядрами.

Алгоритм Фергюссона и Марквордта можно использовать для построения матрицы состояния спиновой системы из ядер, находящейся в анизотропном окружении. Оператор Гамильтона для этой системы имеет вид

$$H = \sum_i^N \omega_i I_{zi} + \sum_{i>k}^N (J_{ik} + \Delta_{ik}) I_{zi} I_{zk} + \sum_{i>k}^N \left(\frac{1}{2} J_{ik} - \frac{1}{4} \Delta_{ik} \right) (I_i^+ I_k^- + I_i^- I_k^+), \quad (3)$$

где Δ_{ik} — константа прямого диполь-дипольного взаимодействия.

Выражение (3) отличается от (2) дополнительными членами, учитывающим неусредненное диполь-дипольное взаимодействие ядер. Таким образом, матричное представление Гамильтониана (3) отличается от матричного представления Гамильтониана (2) теми же дополнительными членами. Однако, как видно из сравнения (2) и (3), структуры матриц идентичны, поэтому для построения элементов матрицы (3) также может быть использован алгоритм Фергюссона и Маквордта.

Таким образом, описываемая программа позволяет формировать матрицу состояния, представляющую операторы Гамильтона (1) и (3). Для диагонализации матрицы состояния используется стандартная подпрограмма из библиотеки машины, выполняющая диагонализацию по методу Якоби. При этом собственные значения и собственные векторы матриц при небольших изменениях в магнитных параметрах располагаются в произвольном порядке, что приводит к переставлению вычисленных частот и присвоенных номеров, необходимых при сопоставлении вычисленных частот с экспериментальными.

В программе использовано свойство собственных векторов матрицы незначительно изменяться при небольших вариациях магнитных параметров. Сравнение вычисленных собственных векторов, полученных при диагонализации близких матричных состояний, позволяет расположить те и другие в определенном порядке и, таким образом, упорядочить частоты и присвоенные им номера.

Для улучшения совпадения вычисленного спектра с экспериментальным используется метод наименьших квадратов в модификации Левенберга [11] в отличие от стандартного метода наименьших квадратов [2, 3]. Эта модификация позволяет преодолеть колебания в сходимости итерационного процесса, которые могут возникнуть при неудачном первоначальном задании магнитных параметров. Она достигается введением положительного

члена в систему нормальных уравнений $\tilde{J}J\Delta P = \tilde{J}\Delta v$, которая в этом случае принимает вид:

$$(\tilde{J}J + bE)\Delta P = \tilde{J}\Delta v,$$

где J — матрица частных производных частот по параметрам; J — транспонированная J -матрица; Δv — отклонения вычисленных частот от экспериментальных; b — демпфирующий фактор; E — единичная матрица; ΔP — определяемые поправки к магнитным параметрам.

Поправки ΔP используются для вычисления уточненных значений параметров ($P_{\text{нов}} = P_{\text{ст}} + \Delta P$). Затем вычисление повторяется с уточненными значениями параметров для вычисления нового приближения и так до тех пор, пока не будет получено удовлетворительное согласование между вычисленными и экспериментальными частотами.

Оценка матричных элементов Якобиана [2] сводится к вычислению

$$J_{ij} = \frac{\partial v_i}{\partial P_j} = \frac{\partial \lambda_m}{\partial P_j} - \frac{\partial \lambda_n}{\partial P_j},$$

где λ_m и λ_n — собственные значения матрицы состояния; v_i — частота перехода между энергетическими уровнями λ_m и λ_n ; P_j — варьируемый магнитный параметр. Частные производные от собственных значений матрицы по параметрам представляют собой диагональные элементы матрицы $\rho^{-1} \left(\frac{\partial H}{\partial P_j} \right) \rho$ (где ρ — матрица собственных векторов Гамильтониана H). Дифференцирование матрицы состояния $\left(\frac{\partial H}{\partial P_j} \right)$ в базисном представлении — задача тривиальная. Для получения множества значений магнитных параметров, которые с определенной точностью воспроизводят экспериментальный спектр, предусмотрен режим работы программы, который позволяет исследовать и устанавливать диапазоны возможных значений этих параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Swalen J. D., Reilly C. A. „Analysis of Complex NMR spectra“, „J. Chem. Phys.“, 1962, v. 37, N 1, p. 21.
2. Castellano S., Bothner-By A. A. „Analysis of NMR spectra by Least Squares“, „J. Chem. Phys.“, 1964, v. 41, N 12, p. 3863.
3. Musso J. A., Isaia A. „Introduction de l'equivalence magnetique dans l'analyse des spectres de resonance magnetique nucleaire a haute resolution par la methode de moindres carres.“ „J. Chem. Phys.“, 1969, N 10, p. 1676.
4. Black P. J., Lakson K. D., Flautt T. J. Proton Magnetic Resonance Spectrum of Benzene Oriented in a Lyotropic Mesophase. „J. Chem. Phys.“, 1969, N 50, p. 542.

5. Diehl P., Khetrpal S. L., Kellerhals H. P. The NMR spectrum of pyridine oriented in the nematic phase, „Mol. Phys.” 1968, v. 15, N 4, p. 333.

6. Voodman C. M. Equivalence in anisotropic NMR spectre: the spectrum of ethyl iodide in the nematic phase. „Mol. Phys”, 1967, v. 13, N 14, p. 365.

7. Шмырев И. К., Доинер А. Д., Барская А. Б. и др. Программа расчета спектров ЯМР высокого разрешения при сильном спин-спиновом взаимодействии. «Структурная химия», № 4, 1965, с. 625.

8. Фомичев А. А. Программы для анализа сложных спектров ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. «Структурная химия», 1968, № 4, с. 700.

9. Лагодзиская Г. В., Фомичев А. А. Расчет спектров ядерного магнитного резонанса с учетом магнитной эквивалентности ядер на электронных вычислительных машинах. «Структурная химия», 1967, № 4, с. 695.

10. Fergusson R. C., Marquardt D. W. Computer Analysis of NMR spectra: Magnetic Equivalence Factoring. „J. Chem. Phys.”, 1964, v. 41, N 7, p. 2087.

11. Hevenberg K. A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. „Quart. Appl. Math”, 1944, N 2, p. 164.

Поступила в редакцию
30/XI 1973 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФЕНОЛА В МАСЛАХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

При производстве ряда дистиллатных и остаточных масел в качестве селективного растворителя применяется фенол или смесь его с орто-, мета- и пара-крезолами («селекто») [1]. После регенерации селективного растворителя некоторая часть фенолов остается в масле, что значительно ухудшает его эксплуатационные качества. Содержание фенолов в маслах селективной очистки подлежит строгому контролю [2] и определяется, согласно ГОСТ 1057—67, колориметрированием продуктов реакции с диазотированным паранитроанилином после извлечения фенолов щелочью КОН. Таким способом определяются концентрации от 20 до 200 мг/л с коэффициентом вариации результатов 5% во всем диапазоне измерений по ГОСТ 1057—67. При этом важной задачей является автоматизация производственного контроля на потоке и расширение диапазона измерений в сторону малых концентраций. В последние годы предложено несколько физико-химических методов определения содержания фенолов в маслах: кулонометрический [3] и спектрометрические [4]. Указанные методы, как и широко применявшийся ранее химический аналитический метод бромид-броматного титрования, позволяют определять содержание фенолов после извлечения их из масел щелочами NaOH, КОН, легким бензином, петролейным эфиром, перегретым водяным паром. Последний способ извлечения считается лучшим, так как позволяет автоматизировать измерительный процесс, применять доступные реактивы, обеспечивает большую полноту извлечения фенолов и лучшую воспроизводимость результатов. Однако определение содержания фенолов в водном конденсате, получаемом после отгонки паром, сопровождается значительными погрешностями, обусловленными влиянием посторонних примесей, переходящих в конденсат из масла.

Предлагаемая методика измерений дает возможность устранить эти погрешности.

Спектрометрические методы количественного анализа растворов основаны на линейной функциональной зависимости между концентрацией вещества в растворе и аддитивной составляющей оптической плотности для излучения с некоторой длиной волны λ . Эта зависимость выражается законом Бугера—Ламберта—Бера

$$D_\lambda = \varepsilon_\lambda cl, \quad (1)$$

где D_λ — оптическая плотность раствора для излучения с длиной волны λ ; ε_λ — удельный коэффициент поглощения определяемого вещества в анализируемом растворе; l — толщина слоя раствора (длина кюветы); c — концентрация определяемого вещества. Для конденсата, получаемого при отгонке фенолов из масел паром,

$$D_\lambda = \varepsilon_\lambda cl + D_{\lambda \text{ пр}}, \quad (2)$$

где $D_{\lambda \text{ пр}}$ — составляющая оптической плотности, обусловленная присутствием в конденсате посторонних примесей, что подтверждается сравнением спектров оптических плотностей водного раствора фенолов и конденсата (рис. 1). Таким образом, результат

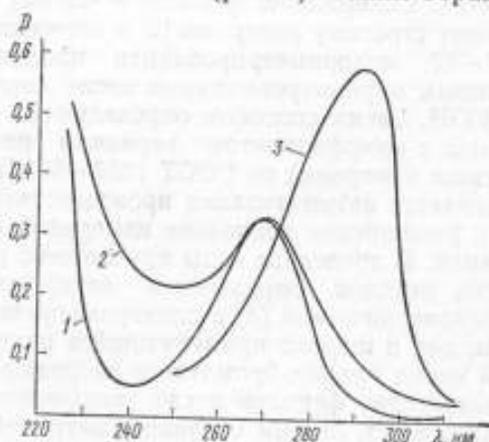


Рис. 1. Спектральные характеристики поглощения:

1 — раствора фенола в воде; 2 — конденсата, полученного в результате отгонки фенола с паром из масла МС-20; 3 — раствора фенола в воде после добавления NaOH

определения фенолов по величине D_λ содержит некоторую систематическую погрешность

$$\Delta c = \frac{D_{\lambda \text{ пр}}}{\varepsilon_\lambda l}$$

Установлено, что при добавлении щелочи в раствор фенолов в метаноле и измерении разности оптических плотностей раствора с добавкой щелочи и соответствующего исходного раствора измеряемая разностная оптическая плотность определяется только концентрацией фенолов [6].

Поскольку смазочные масла содержат в основном моно- и дициклические углеводороды с длинными парафиновыми цепями и небольшое количество полициклических углеводородов с короткими боковыми цепями, можно предположить, что при отгонке в конденсат, кроме фенолов, переходят вещества нейтрального и основного характера. Добавление в конденсат щелочи должно привести к батохромному смещению максимума полосы поглощения фенолов. Поскольку остальные примеси, содержащиеся в отгоне, со щелочью не реагируют, разность оптических плотностей конденсата с добавлением щелочи и без нее должна зависеть исключительно от концентрации фенолов.

Предлагаемая методика была проверена на водных растворах фенолов и в маслах марки МС-20. Оптическая плотность растворов и конденсатов измерялась на спектрофотометре СФ-4, источником излучения служила водородная лампа ДВС-25, приемником — сурьмяно-цезиевый фотоэлемент. Подбором толщины кюветы достигались оптимальные условия измерения оптической плотности D в области значений 0,25—0,65.

Как видно из рис. 1 при добавлении 3-процентного раствора NaOH происходит смещение максимума полосы поглощения от 270 к 289 нм. Для определения количества щелочи, необходимого для достижения устойчивого равновесия реакции, $C_6H_5OH + Na^+ \rightleftharpoons C_6H_5ONa + H^+$, она добавлялась в раствор дозами 0,03 мл из микробюретки. После добавления каждой капли щелочи измерялась оптическая плотность раствора для излучения с длиной волны 289 нм. Результаты измерения оптической плотности растворов представлены на рис. 2. Прекращение увеличения оптической плотности D_{289} при некоторой дозе щелочи свидетельствует о достижении в растворе состояния равновесия между ионами. При дальнейшем добавлении щелочи изменение оптической плотности раствора соответствует уменьшению концентрации фенолов в результате разбавления: водный раствор щелочи практически прозрачен для ультрафиолетового излучения в области 280—300 нм. Минимальное количество 3-процентного раствора щелочи, необходимое для достижения равновесия в растворе, составляет 0,3 мл при объеме исследуемого раствора 25 мл и концентрации 300 мг/л. Для идентификации условий измерения в дальнейшем для любых исходных концентраций фенолов вводилась добавка 3-процентного раствора щелочи из расчета 10 мл на 250 мл исследуемого раствора. Результаты измерений разностной оптической плотности растворов фенолята натрия и соответствующих (исходных) растворов фенолов подтвердили линейный ха-

рактр зависимости разностной оптической плотности от концентрации. Концентрации фенолов в водных растворах (от 1 до 300 мг/л) выбраны в соответствии с предполагаемым диапазоном концентраций фенолов в маслах и рафинатах. Раствор с концентрацией 300 мг/л приготовлен растворением навески свежеперегнанного фенола в воде, растворы меньших концентраций — разбавлением раствора с максимальной концентрацией. Изменение относительного содержания фенола и крезолов в смеси от 35% фенолов на 65% крезолов до 65% фенолов на 35% крезолов, что соответствует колебаниям в составе «селекто» на нефтеперерабатывающих заводах, не оказывает заметного влияния на результат опытов.

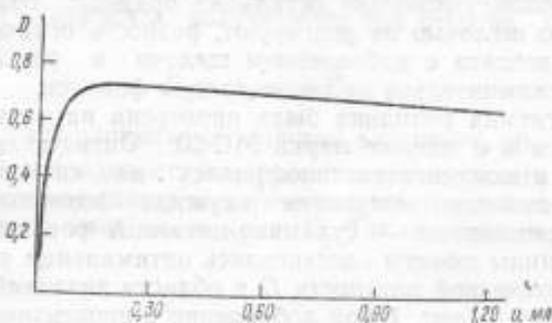


Рис. 2. Изменение оптической плотности раствора «селекто» в воде при добавлении 3-процентного раствора NaOH ($c=30$ мг/л; $l=10$ мм; $\lambda=289$ нм)

Таким образом, содержание фенолов в водном растворе неизвестной концентрации может быть определено посредством добавления 3-процентного раствора к части исследуемого раствора из расчета 10 мл щелочного раствора на 250 мл исследуемого и измерения разности оптической плотности двух растворов для излучения с длиной волны $\lambda=289$ нм. Относительное среднее квадратическое отклонение результатов измерений десяти растворов одной концентрации составило 6% для растворов с концентрацией 1 мг/л, 2% для растворов с концентрацией 50 мг/л и не более 1% для растворов с концентрациями 100 мг и 300 мг/л.

Возможность применения предлагаемой методики для определения содержания фенолов в маслах проверена следующим образом. На основе масла МС-20 были составлены пробы с добавлением фенола. Проба с добавкой 1000 мг составлена растворением навески фенола $1000 \pm 0,1$ мг в масле МС-20. Объем полученного раствора 1 л, таким образом, максимальная добавочная концентрация фенола 1 мг/л. Пробы с меньшими добавочными концентрациями: 5, 10, 15, 20, 50, 70, 100, 200 и

500 мг/л — получены разбавлением пробы с максимальной добавкой. Для разбавления бралось масло той же партии, что и для приготовления исходной пробы. Для определения концентрации фенола в масле проводились отгонки фенолов из масла водяным паром. Затем в измерительную кювету спектрометра СФ-4 заливался полученный конденсат с добавкой щелочи (4 мл щелочи на 100 мл конденсата), в кювету сравнения — конденсат без щелочи. Линейный характер зависимости $c_{изм} = f(c_{доб})$ подтверждает постоянство степени извлечения фенолов при отгонке паром. Концентрация фенолов в масле определяется по формуле

$$c_{изм} = \frac{1}{k} \cdot \frac{D_{дифф\ 289}}{\epsilon_{289} l},$$

где k — коэффициент преобразования концентрации при отгонке фенолов из масел паром; $D_{дифф\ 289}$ — измеренное значение оптической плотности; ϵ_{289} — удельный коэффициент погашения фенолов в щелочной среде для излучения $\lambda = 289$ нм.

Значения концентрации фенолов в масле, определенные дифференциальным методом, оказываются на 8—12 мг/л меньше значений, получаемых при анализе тех же масел другими методами. Принятое значение коэффициента преобразования концентрации подтверждается равенством

$$\Delta c_{изм} = \Delta c_{доб},$$

где $\Delta c_{изм}$ — разность измеренных значений концентраций; $\Delta c_{доб}$ — разность добавочных концентраций для тех же проб. Концентрация каждой пробы определялась как среднее арифметическое результатов десяти измерений. Относительное среднее квадратическое отклонение результата единичного измерения составляет от 15% для концентраций порядка 10 мг/л до 1,5—2% для концентраций более 100 мг/л.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1) дифференциальный спектрометрический метод может быть применен для измерения концентрации фенола в масле от 10 до 500 мг/л. Не исключена возможность экстраполяции градуировочных графиков $D_{дифф} = f(c)$ в область более низких концентраций, однако экспериментальная проверка метода для столь малых концентраций не представляется возможной из-за отсутствия в настоящее время масел селективной очистки со столь малым содержанием фенолов;

2) предлагаемая методика позволяет значительно уменьшить систематические погрешности, обусловленные влиянием примесей и приводящие к преувеличению результата до 100% для концентраций порядка 10 мг/л;

3) уменьшение систематических погрешностей и сравнительно малая величина случайной погрешности (0,5—1,5 мг/л во всем диапазоне концентраций) позволяет применить метод при аттестации образцовых смесей для градуировки промышленных анализаторов содержания фенолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нефтепродукты, свойства, качество, применение. Под ред. Лосикова Б. В. «Химия», 1966, с. 576.
2. Гольберг Д. О. Контроль производства масел и парафинов. «Химия», 1964, с. 237.
3. Скрынникова Г. Н., Матвеева Н. И. Разработка методики кулонометрического определения фенолов в маслах. «Химия и технология топлива и продуктов его переработки». М., Гостехиздат, 1963, вып. 12, стр. 218—221.
4. Худоминская Л. С., Аксенова Н. М. Определение фенолов в нефтяных смазочных маслах методом ультрафиолетовой спектроскопии. «Химия и технология топлива и продуктов его переработки». М., Гостехиздат, 1962, вып. 11, с. 304—306.
5. Гатилова Е. Г., Белова Т. И. Спектрометрическое определение концентрации фенолов в маслах. «Химия и технология топлив и масел», 1967, № 4, с. 27—29.
6. Arthur S. Wexler. Determination of Phenolic Substances by Ultraviolet Difference Spectrometry. „Analytical Chemistry“, 1963, v. 35, N 12, p. 1936—1943.

Поступила в редакцию
23/X 1973 г.

КОЭФФИЦИЕНТ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕНОЛОВ В МАСЛАХ ПРИ ПОДГОТОВКЕ ПРОБ ОТГОНКОЙ С ПАРОМ

Содержание фенолов в маслах селективной очистки определяется в настоящее время колориметрированием продуктов реакции щелочного экстракта фенолов с диазотированным паранитроанилином по ГОСТ 1057-67. Большое число операций, производимых в процессе анализа, и большое количество необходимых реактивов не позволяют использовать этот метод для автоматического контроля качества масел в процессе их производства. Применяемые для этих целей физико-химические методы анализа (фотометрический и кулонометрический) предусматривают предварительный перевод фенолов из масел в щелочной или нейтральный водный раствор. Извлечение фенолов можно осуществить с помощью раствора щелочи [1], дистиллированной воды [2] или путем отгонки с водяным паром [3].

Во ВНИИМ был проведен подробный анализ способов извлечения фенолов с целью выбора такого, который в наибольшей степени обеспечивал бы: максимальное извлечение фенолов из масла, однозначную зависимость между концентрациями фенолов в масле и в пробе, минимальное время. В соответствии с этим были определены главные характеристики процесса подготовки пробы: время подготовки пробы и коэффициент преобразования концентрации. Коэффициент преобразования концентрации находится из формулы

$$k = \frac{c_{\text{пр}}}{c_{\text{м}}}, \quad (1)$$

где $c_{\text{пр}}$ — концентрация фенолов в пробе, поступающей в измерительную кювету анализатора; $c_{\text{м}}$ — концентрация фенолов в масле.

Коэффициент преобразования концентрации является наиболее общей характеристикой любой пробоподготовительной си-

стемы, так как его величина и стабильность в значительной степени определяют чувствительность и воспроизводимость показаний аналитического измерительного прибора. Соотношение концентраций определяемого вещества в исходной пробе (в данном случае, в пробе масла) и в пробе, подготовленной к анализу (в щелочном или водном растворе) определяется двумя факторами: отношением количества вещества, извлеченного из смеси при подготовке пробы, к общему количеству этого вещества в исходной смеси (степенью извлечения) и соотношением объемов исходной пробы и пробы, подготовленной для измерений. Отсюда коэффициент преобразования концентрации может быть выражен как

$$k = \frac{q_{np}}{q_m} \cdot \frac{v_m}{v_{np}} \quad (2)$$

или

$$k = \alpha \frac{v_m}{v_{np}}, \quad (3)$$

где q_{np} — количество фенолов, извлеченных из масла при подготовке пробы; q_m — количество фенолов в исходной пробе масла; v_m — объем исходной пробы масла; v_{np} — объем пробы, полученной в результате извлечения фенолов; α — степень извлечения фенолов. Формула (3) выражает связь между коэффициентом преобразования концентрации и степенью извлечения определяемого вещества при подготовке пробы.

Извлечение фенолов щелочью довольно широко применяется как способ подготовки пробы к анализу [1, 4]. По литературным данным, при соотношении объемов масла и 10-процентного раствора щелочи, равном 10:1, степень извлечения фенолов составляет от 68—74% для авиационного масла МС-20 до 83—94% для трансформаторного масла. Степень извлечения фенолов зависит в основном от вязкости масла. Изменение концентрации фенолов в масле от 10 до 150 мг/л не влияет на степень извлечения их щелочью. Главная трудность применения этого способа состоит в том, что при смешивании масла со щелочью образуется стойкая эмульсия. С термодинамической точки зрения такая система не стабильна, однако время, необходимое для разделения фаз, колеблется в довольно широких пределах. Для различных марок масел время расслоения эмульсий несколько различается, но, как правило, составляет 35—50 ч. Применение центрифуги позволяет сократить это время до 40—60 мин, но при этом значительно усложняется конструкция пробоподготовительной системы. Кроме того, вследствие образования щелочно-масляных эмульсий из масел в экстракт переходит некоторое количество примесей, искажающих результаты измерения. Для того, чтобы устранить эти примеси, перед экстракцией следует раство-

рять пробу масла в бензине или петролейном эфире, как это делается, например, при подготовке пробы по ГОСТ 1057—67. Однако такой прием вместе с необходимостью применения центрифуги для сокращения времени разделения эмульсии настолько усложняет процесс подготовки пробы, что применение его в автоматическом анализаторе становится практически невозможно.

Применение для извлечения фенолов дистиллированной воды позволяет избежать образования трудноразделимых эмульсий, однако степень извлечения фенолов при этом значительно уменьшается. При соотношении объемов воды и масла 3:1 в результате перемешивания масла и экстрагента в течение 20 мин и последующего разделения слоев масла и воды, которое происходит при отстаивании в течение 5—10 мин, извлекается из масла примерно 50% содержащихся в нем фенолов. Растворимость фенолов в воде существенно зависит от температуры [5]. С повышением температуры воды степень извлечения фенолов возрастает, однако при этом наблюдается значительная нестабильность коэффициента преобразования концентрации, вызванная случайными изменениями температуры воды. Большое влияние на степень извлечения фенолов оказывает и концентрация их в масле. Так, при изменении содержания фенолов в масле от 100 до 50 мг/л относительное количество извлеченных фенолов изменялось от 55 до 75%. Сравнительно малая степень извлечения фенолов наряду со значительной нестабильностью извлечения исключает возможность применения этого способа.

Отгонка с водяным паром применялась при разработке кулонометрического метода определения фенолов в маслах [3]. Степень извлечения фенолов при этом составляла 95—100%, время отгонки — около 15 мин [3, 6]. Во всех случаях, когда перегоняемое вещество составляет значительную часть смеси, весовое количество пара, необходимое для перегонки 1 г этого вещества, определяется по формуле

$$q_{\text{п}} = \frac{Q_{\text{п}}}{Q} = \frac{P_{\text{п}}M_{\text{п}}}{MP}, \quad (4)$$

где Q — количество вещества в дистиллате; $Q_{\text{п}}$ — количество пара; M — молекулярный вес отгоняемого вещества; $M_{\text{п}}$ — молекулярный вес воды; P — давление паров вещества при температуре перегонки; $P_{\text{п}}$ — давление паров воды.

В рассматриваемом случае процесс отгонки имеет следующие особенности:

1) в отличие от классического варианта, когда выделяемое вещество составляет значительную часть смеси, производится отгонка малых количеств примесей, распределенных в вязкой среде;

2) целью отгонки являются не только получение возможно большего количества выделяемого вещества при минимальном

количестве посторонних примесей, но и сохранение постоянного соотношения концентраций определяемого вещества в исходной пробе и в дистиллате;

3) главной количественной характеристикой процесса является коэффициент преобразования концентрации, определяемый формулой (1).

В данном случае переход фенолов в паровую фазу происходит только из пограничного слоя масла, причем скорость диффузии фенолов в пограничный слой значительно меньше скорости перехода фенолов из пограничного слоя. По-видимому, скорость перехода фенолов в паровую фазу пропорциональна концентрации фенолов в масле, площади контакта фаз в каждом локальном центре отгонки и площади контакта. Скорость перехода фенолов в паровую фазу пропорциональна также числу центров отгонки, одновременно участвующих в процессе. Кроме того, скорость извлечения фенолов пропорциональна средней скорости перемещения пара в слое масла, от которой зависит процесс восстановления концентрации в пограничном слое. Таким образом, переход фенолов из масла в пар будет описываться уравнением

$$\frac{dq_n}{dt} = \beta F c_m n v_n, \quad (5)$$

где q_n — количество фенолов, извлекаемых при отгонке; dq_n/dt — скорость перехода фенолов в паровую фазу; β — коэффициент массопередачи; F — площадь поверхности пузырька водяного пара; c_m — концентрация фенолов в масле; n — число пузырьков пара, одновременно участвующих в процессе отгонки; v_n — средняя скорость подъема пузырька пара.

Решение уравнения находим в виде

$$-\ln(q_{m0} - q_n) = \beta \frac{3RT_n H}{M_n P_n r v_m} q_n + C, \quad (6)$$

где q_n — весовое количество пара; M_n — молекулярный вес воды; R — универсальная газовая постоянная; T_n — температура пара; K ; P_n — давление пара; H — высота слоя масла.

Постоянная C определяется из условия $q_n=0$ при $q_n=0$. Таким образом,

$$\frac{q_n}{q_{m0}} = 1 - e^{-\beta \frac{3RT_n H}{M_n P_n r v_m} q_n}. \quad (7)$$

Объем дистиллата, получаемого при отгонке, и количество израсходованного пара связаны соотношением

$$q_n = (d_v - d_{np}) v_n,$$

где d_v — плотность дистиллата; d_{np} — количество примесей в дистиллате; v_n — объем дистиллата.

Коэффициент преобразования концентрации, таким образом, определяется формулой

$$k = \frac{v_m}{v_n} \left(1 - e^{-\beta \frac{3RT_n H(d_n - d_{np})}{M_n P_n r}} \right). \quad (8)$$

Из формулы (8) видно, что увеличение объема дистиллата при постоянной дозе масла, с одной стороны, ведет к увеличению степени извлечения фенолов и, следовательно, к увеличению коэффициента преобразования концентрации k , а с другой — к уменьшению величины k вследствие разбавления получаемого раствора, причем с увеличением v_n/v_m влияние разбавления становится преобладающим. Таким образом, степень извлечения фенолов следует увеличивать не за счет увеличения расхода пара, а путем повышения его температуры, увеличения толщины слоя масла при постоянном объеме дозы, уменьшения давления пара и уменьшения радиуса пузырьков пара. Следует отметить, что при повышении температуры пара возрастает степень отгонки летучих примесей масла. Параллельная отгонка масел происходит в соответствии с классической схемой и выражается формулой (4), т. е. количество масел, попадающих в дистиллат, пропорционально упругости пара летучих примесей при температуре отгонки. Увеличение количества масел в дистиллате ведет к загрязнению окошек рабочей кюветы измерительного прибора и может стать причиной значительного увеличения погрешностей измерения.

На рис. 1 представлена зависимость давления насыщенных паров от температуры для наиболее летучих при температуре отгонки веществ, входящих в состав масел [7, 8]. Рассмотрение приведенных кривых с учетом формулы (4) показывает, что оптимальная температура отгонки равна 115—120°C и превышение ее нецелесообразно.

Повышение степени извлечения фенолов достигается не только увеличением температуры пара, но и снижением его давления. Однако следует помнить, что уменьшение давления пара ведет к увеличению содержания масел в дистиллате. При этом также уменьшается весовой расход пара в единицу времени, и, следовательно, при постоянном отношении v_n/v_m увеличивается время отгонки. Уменьшение диаметра пузырьков пара при одновременном увеличении времени контакта их с маслом может быть достигнуто сильным перемешиванием пробы, при котором пузырьки пара механически измельчаются и вовлекаются во вращательное движение. Вязкость масел накладывает ограничения на этот способ. Кроме того, при введении механической мешалки в паротгонное устройство значительно усложняется его конструкция.

Другим способом достижения отмеченной цели является увеличение толщины слоя масла и применение устройства для раз-

дробления пузырьков пара (например, пористой пластинки или сопла с малыми отверстиями). Для опытной проверки теоретической модели процесса и рекомендаций, предложенных на основании данной модели, было применено пробоподготовительное уст-

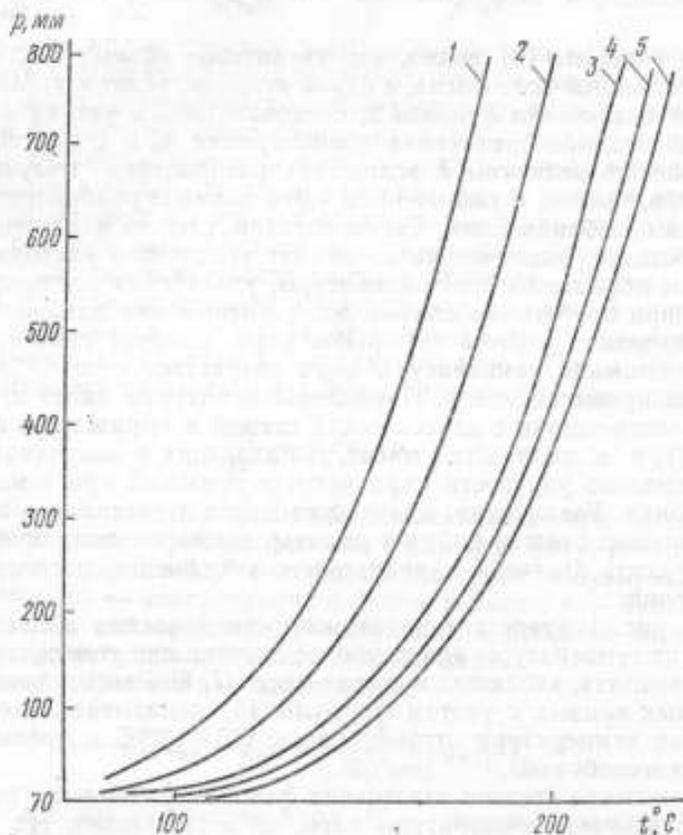


Рис. 1. Давление насыщенных паров углеводородов масел при различных температурах:

1 — бутилциклогексан $C_{10}H_{20}$; 2 — тетраметилбензол $C_{10}H_{14}$; 3 — *n*-додека-
 $C_{12}H_{24}$ и тетраметилциклогексан $C_{12}H_{20}$; 4 — 3-метил-3-фенилгексан
 $C_{13}H_{26}$; 5 — 1-2-циклогексилэтанол $C_{12}H_{24}$

ройство, схема которого представлена на рис. 2. Температура пара изменялась путем регулировки режима электропитания парогенератора от 110 до 130°C. Давление в системе могло меняться в пределах 0,1—0,4 атм. Пар для отгонки поступал через сопло с боковыми отверстиями радиусом $\sim 0,1$ мм. В верхней части пароотгонного устройства была установлена сетка для предотвращения попадания капель масла в дистиллат. После конденсации в холодильнике с водяным охлаждением дистиллат соби-

рался в мерном приемнике, в качестве которого применялась цилиндрическая мензурка с ценой деления 1 мл. Объем масла, из которого производилась отгонка, во всех опытах составлял 50 мл. Добавки фенолов, внесенные в различные пробы масла, соответствовали 1000, 500, 300 и 100 мг/л. Сомножитель $3RH/M_{\text{нр}}$ в показателе степени экспоненты (8) остается постоянным для всех опытов, величина $(d_{\text{в}} - d_{\text{нр}})$ меняется мало. Предполагая коэффициент массопередачи β постоянным, хотя бы при измерениях масел одной марки, и вводя обозначение

$$\frac{\beta 3RH}{M_{\text{нр}}} (d_{\text{в}} - d_{\text{нр}}) = A,$$

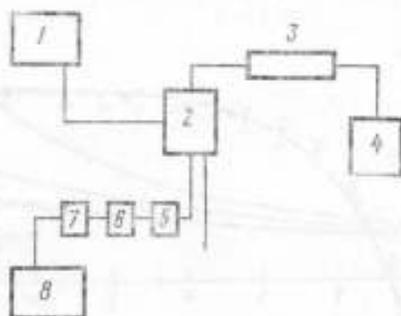


Рис. 2. Схема установки для отгонки фенолов паром:

1 — дозатор масла; 2 — парогенное устройство; 3 — холодильник; 4 — приемник дистиллата; 5 — термометр; 6 — манометр; 7 — регулятор давления пара; 8 — парогенератор

получаем в соответствии с формулой (8)

$$k = \frac{v_{\text{н}}}{v_{\text{н}}} \left(1 - e^{-A \frac{T_{\text{н}}}{P_{\text{н}}} \cdot \frac{v_{\text{н}}}{v_{\text{н}}}} \right), \quad (9)$$

В процессе отгонки отбирались дозы дистиллата объемом $v_{\text{н}} = 30$ мл и измерялись концентрации фенолов в них по D_{270} [7] дифференциальным спектрометрическим методом (см. стр. 111). Сопоставление результатов измерений двумя методами позволяет оценить влияние посторонних примесей, попадающих в дистиллат при отгонке. Количество фенолов в каждой дозе дистиллата определялось по формуле

$$q_{\text{н}} = c_{\text{н}} v_{\text{н}}, \quad (10)$$

где $c_{\text{н}}$ — концентрация фенолов в дистиллате, определенная дифференциальным спектрометрическим методом; $v_{\text{н}}$ — объем соот-

ветствующей дозы дистиллата. Отгонка велась до тех пор, пока концентрация фенолов в последней пробе не становилась меньше $0,01 c_{n1}$, где c_{n1} — концентрация фенолов в первой дозе дистиллата. При дальнейших расчетах принималось $q_{m0} = \sum q_{ni}$ с погрешностью $\frac{\Delta q_{m0}}{q_{m0}} < 1\%$. Результаты опыта позволяют определить значения постоянной A в формуле (9)

$$A = \ln \left(1 - \frac{q_n}{q_{m1}} \right) \frac{P_n}{T_n} \cdot \frac{v_m}{v_n} \quad (11)$$

На рис. 3 приведены графики зависимости $\frac{q_n}{q_{m0}} = f \left(\frac{v_n}{v_m} \right)$,

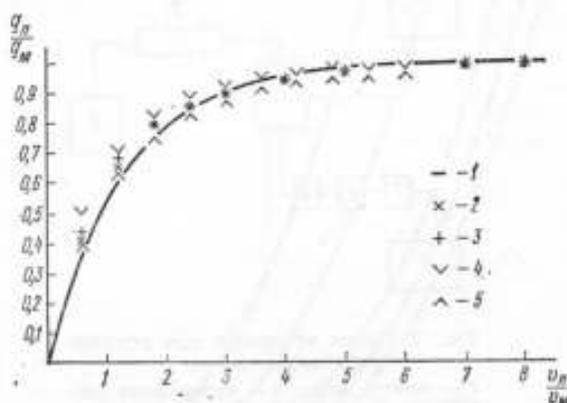


Рис. 3. Извлечение фенолов из масел при отгонке паром ($T=383^\circ\text{K}$, $P=0,2$ атм):

1 — расчетные данные для $A = 4,1 \cdot 10^{-4}$ атм/К; 2 — экспериментальные данные для см. доб. = 300 мг/л; 3 — то же, для см. доб. = 500 мг/л; 4 — то же, для см. доб. = 1000 мг/л; 5 — то же, для см. доб. = 100 мг/л

построенные по результатам экспериментов, и для сравнения гра-

фик зависимости $\frac{q_n}{q_{m0}} = \left(1 - e^{-\frac{A}{P_n} \cdot \frac{v_m}{v_n}} \right)$, построенный для

$A_{\text{ср}} = \frac{\sum A_n}{n}$, найденного как среднее арифметическое значений A для отдельных опытов.

Зависимость коэффициента преобразования концентрации от отношения v_n/v_m для различных условий отгонки представлена на рис. 4.

Анализ результатов эксперимента показывает, что формула (8) достаточно правильно описывает характер процесса. Некоторое расхождение между расчетной кривой и результатами опыта

в начальной стадии процесса может быть объяснено тем, что для достаточно больших концентраций фенолов действительный ход отгонки является, по-видимому, промежуточным между процессами отгонки больших количеств (4) и малых примесей (8). Подтверждением этому может служить тот факт, что сравнительно большие отклонения от расчетной кривой наблюдаются только для проб с большими добавочными концентрациями.

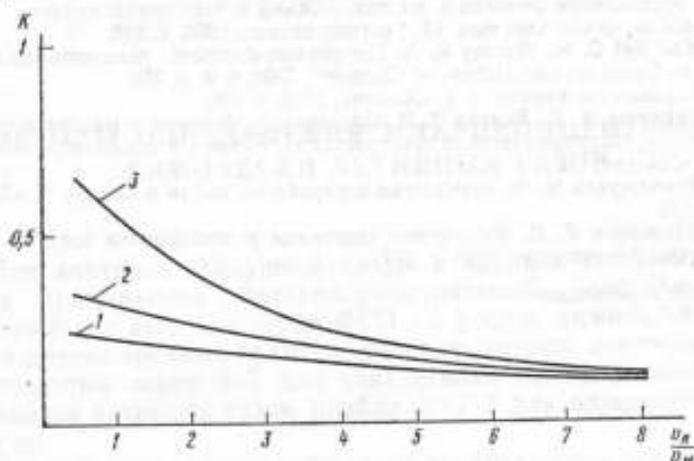


Рис. 4. Зависимость коэффициента преобразования концентраций от соотношения объемов паров масла и дистиллата при $T = 110^\circ\text{C}$ и P , равном:
1 — 0,6; 2 — 0,4; 3 — 0,2 атм

Сравнение характеристик процесса отгонки при разных температурах позволяет сделать вывод о нецелесообразности повышения температуры пара более $110\text{--}120^\circ\text{C}$. При более высоких температурах сравнительно малое изменение степени извлечения фенолов сопровождается значительным увеличением влияния посторонних примесей.

Более сложным является вопрос об оптимальной величине давления пара в системе. Увеличение степени извлечения фенолов при снижении давления пара сопровождается увеличением влияния посторонних примесей и увеличением времени отгонки. Кроме того, коэффициент преобразования концентрации при большом давлении пара в меньшей степени зависит от случайных погрешностей дозирования масла и дистиллата. Очевидно, что оптимальным является давление пара $P = 0,3\text{--}0,4$ атм при отношении объема дистиллата к объему пробы масла $\frac{v_n}{v_m} = 4\text{--}5$. Такие параметры процесса обеспечивают извлечение в течение 10 мин около 90% содержащихся в масле фенолов при коэффициенте преобразования концентрации $k \approx 0,2$.

Т. Е. ГРИШАКОВА, Л. Д. ЛОЛКО,
Г. В. ПАРХОМЕНКО, Н. Я. ТЕЛЬПИНА,
Г. А. ТЕПЛОУХОВА,
В. И. ЧЕРНОУХОВА

Свердловский филиал
ВНИИМ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИИ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ГАЗОВ

Для контроля воздушной среды и анализа технологических газов применяются фотоколориметрические газоанализаторы циклического действия серии ФГЦ на фосген, аммиак, сероводород и другие вредные примеси, фотометрические ленточные газоанализаторы серии ФЛ для определения малых концентраций химически активных газов, прибор ФКГ-3 для определения хлора и др.

Поверку таких газоанализаторов рекомендуется осуществлять газовыми смесями, полученными на динамических дозаторах [1]. Аттестация газосмесительных установок связана с трудностями точного определения малых величин дозирующих объемов, поэтому желательно непосредственное сравнение концентрации газа в смеси, рассчитанной по параметрам дозатора, с найденной экспериментально на основе аналитических определений. Для этого необходим метод анализа, обладающий высокой чувствительностью, надежностью, минимальной погрешностью и простотой.

При отсутствии дозаторов эти методы могли бы быть использованы для лабораторной поверки приборов при соблюдении одновременности отметок по шкале и анализа газа с параллельного газового потока и отсутствия поглощенных газов в системе отбора пробы.

Наиболее распространенными агрессивными газами, примеси которых определяются в атмосфере промышленных городов, рудников, шахт и карьеров, являются хлор, сероводород, сернистый ангидрид и озон.

Предложенные ранее [2] нефелометрические методы, основанные на образовании суспензий, недостаточно чувствительны и дают плохо воспроизводимые результаты. Недостатком фотометрических методов является нестабильность стандартных растворов (хлорная вода, раствор сульфида натрия), применяемых для по-

строения градуировочных графиков. Широко распространенный фотометрический метод с применением фуксинформальдегидного реактива для определения сернистого ангидрида является довольно сложным. Методы визуальной колориметрии, основанные на сравнении полученной окраски с искусственной цветной шкалой, не отвечают современным требованиям. Использование титриметрических методов при содержании агрессивного газа менее 0,1% затруднено вследствие их низкой чувствительности. От указанных недостатков свободны йодометрические методы с фотометрическим определением йода по реакции с ароматическими диаминами. Для всех перечисленных выше компонентов, обладающих окислительно-восстановительными свойствами, представилось возможным разработать унифицированные методы их определения. В основе методов по определению хлора и озона лежит взаимодействие последних с раствором йодистого калия с образованием молекулярного йода. Сернистый ангидрид и сероводород взаимодействуют с раствором йода, взятым в избытке, в присутствии йодистого калия. Молекулярный йод, выделившийся в результате реакции хлора и озона с йодистым калием, и остаток йода, непрореагировавший с сернистым ангидридом и сероводородом, с высокой чувствительностью и точностью определяются по цветной реакции с ароматическими диаминами. Разработанные методы просты, надежны, достаточно чувствительны. В качестве стандартного раствора при построении градуировочного графика здесь используется титрованный раствор йода. Был изучен механизм взаимодействия молекулярного йода с ароматическими диаминами [3], исследовано влияние природы и концентрации диаминов, влияние кислотности среды на образование окрашенного соединения и предложены критерии выбора реагентов, растворителя и условий проведения реакции [4]. В разработанных методах признано целесообразным использовать *N*-диметил-*p*-фенилендиамин (ДФД).

Градуировочные графики для каждого из газов строятся по серии калибровочных растворов. В качестве стандартного раствора используется 0,0001 *N* раствор йода; в качестве реагента на йод — 0,5-процентный раствор ДФД в 0,5 *N* серной кислоте. Оптическую плотность растворов измеряют через 10 мин после добавления раствора ДФД. В случае хлора и озона оптическую плотность определяют относительно холостого раствора, и градуировочный график проходит через начало координат. В случае сернистого газа и сероводорода оптическую плотность измеряют относительно воды, и градуировочный график отсекает на оси ординат отрезок, соответствующий оптической плотности холостого раствора. Для практического использования график сменяют параллельно в начало координат.

Определение хлора. Анализируемый газ пропускают через 15 мл поглотительного раствора, содержащего 10 г йодистого ка-

дия и 3,5 г уксуснокислого натрия в 1 л дистиллированной воды. По окончании отбора пробы к содержимому поглотителя добавляют 1 мл раствора ДФД. Объем раствора доводят до 50 мл поглотительным раствором в мерной колбе.

Определение озона. Пробу газа пропускают через поглотитель с 20 мл 2,5-процентного раствора йодистого калия. По окончании отбора пробы к содержимому поглотителя добавляют 2 мл 0,25 N раствора уксуснокислого натрия и 1 мл раствора ДФД. Объем раствора доводят до 50 мл дистиллированной водой в мерной колбе.

Определение сернистого ангидрида. Анализируемый газ пропускают через два последовательно соединенных поглотителя, в первый из которых залито 10 мл 0,0002 н. раствора йода и 5 мл 5-процентного раствора йодистого калия. По окончании отбора пробы к содержимому поглотителей добавляют 2 мл 0,25 н. раствора уксуснокислого натрия и 1 мл раствора ДФД. Объем раствора доводят до 50 мл дистиллированной водой в мерной колбе. Оптическую плотность, соответствующую количеству прореагировавшего йода, находят как разность между оптической плотностью исходного раствора, содержащего взятое для анализа избыточное количество йода, и оптической плотностью раствора, содержащего непрореагировавший йод.

Определение сероводорода. Газ пропускают через поглотитель с 20 мл 1-процентного раствора уксуснокислого цинка. По окончании отбора пробы к содержимому поглотителя добавляют 10 мл 0,002 н. раствора йода и 1 мл раствора ДФД. Объем раствора доводят до 50 мл дистиллированной водой в мерной колбе. Оптическую плотность, соответствующую количеству прореагировавшего йода, находят, как для SO_2 .

Как показал изучение механизма взаимодействия молекулярного йода с ароматическими диаминами, данная реакция идет однозначно с образованием соединения определенного состава — комплекса переноса заряда. Исследование механизма аналитической реакции позволило выбрать оптимальные условия проведения процесса и в результате этого исключить в ряде случаев систематические погрешности, зависящие от природы соединений. Применение в качестве стандартного устойчивого раствора йода исключило ошибки при построении градуировочного графика. В результате расчета инструментальной погрешности методов выбрана оптимальная технология проведения анализа и построения градуировочного графика.

Было проведено сравнение результатов одной и той же газовой смеси различными независимыми методами. Метод определения хлора сравнивали с экстракционно-фотометрическим.

Расхождение результатов определения (табл. 1) не превышает $\pm 4\%$ от определяемой величины. Метод определения сернистого ангидрида сравнивали с титрометрическим йодометрическим и

Таблица 1

Концентрация хлора, об. %		Расхождение результатов, %
Метод с использованием КФ	Метод с использованием ДФД	
0,0444	0,0429	-3,4
0,0429	0,0441	+2,8
0,0462	0,0444	-3,8
0,0464	0,0462	-0,4
0,0471	0,0456	-3,2
0,0435	0,0447	+2,7
0,0430	0,0430	0
0,0429	0,0429	0
0,0432	0,0435	+0,7
0,0432	0,0435	+0,7

фуксинформальдегидным методами. Расхождение результатов в первом случае не превышает $\pm 3\%$, во втором $\pm 5\%$ (табл. 2).

Таблица 2

Концентрация сернистого газа, об. %		Расхождение результатов, %	Концентрация сернистого газа, об. %		Расхождение результатов, %
Йодометрический титрометрический метод	Метод с использованием ДФД		Фуксинформальдегидный метод	Метод с использованием ДФД	
0,0200	0,0203	+1,5	0,00495	0,00484	-2,2
0,0202	0,0201	-0,5	0,00508	0,00484	-4,7
0,0200	0,0204	+2,0	0,00532	0,00541	+1,7
0,0202	0,0205	+1,5	0,00590	0,00579	-1,9
0,0207	0,0208	+0,5	0,00535	0,00533	-0,4
0,0205	0,0203	-1,0	0,00572	0,00545	-4,7
0,0210	0,0204	-2,9	0,00514	0,00489	-4,9
0,0204	0,0203	-0,5	0,00532	0,00505	-5,0
0,0203	0,0204	+0,5	0,00505	0,00505	0
0,0200	0,0203	+1,5	0,00449	0,00458	+2,0
0,0208	0,0205	-1,4	0,00550	0,00541	-1,6
0,0208	0,0204	-1,9	0,00586	0,00563	-3,9
0,0204	0,0202	-1,0	0,00509	0,00534	+4,9

Средняя квадратическая погрешность единичного измерения, рассчитанная по [5], для разработанных методов не превышает $\pm 2\%$ (табл. 3). Определяемый минимум при объеме пробы 1 л составляет $5 \cdot 10^{-5}\%$ для сернистого ангидрида и сероводорода и $1 \cdot 10^{-5}$ для хлора.

Таблица 3

Содержание хлора, %	Отклонение от среднего значения, %	Содержание сернистого ангидрида, %	Отклонение от среднего значения, %	Содержание сероводорода, %	Отклонение от среднего значения, %
0,00456	0,00001	0,00628	0,00002	0,00432	0,00014
0,00477	0,00020	0,00621	0,00009	0,00456	0,00010
0,00454	0,00003	0,00625	0,00005	0,00437	0,00009
0,00458	0,00001	0,00621	0,00009	0,00442	0,00004
0,00460	0,00003	0,00633	0,00003	0,00442	0,00004
0,00462	0,00005	0,00633	0,00003	0,00442	0,00004
0,00451	0,00006	0,00634	0,00004	0,00447	0,00001
0,00452	0,00005	0,00627	0,00003	0,00453	0,00007
0,00440	0,00017	0,00636	0,00006	0,00458	0,00012
0,00456	0,00001	0,00637	0,00007	0,00449	0,00003
$S_{отн}=2,0\%$		$S_{отн}=0,9\%$		$S_{отн}=1,9\%$	

ЛИТЕРАТУРА

1. Коалеров Д. К. Организация метрологического надзора за аналитическими измерительными приборами. В сб. «Тезисы докладов I Всесоюзной научно-технической конференции по метрологии и технике точных измерений». Свердловск, 1968, с. 113.
2. Бусев А. И., Теплоухова Г. А., Ломоносов С. А. Определение некоторых агрессивных газов. «Журнал аналитической химии», 1972, № 3, с. 517.
3. Ломоносов С. А., Бусев А. И., Теплоухова Г. А. и др. Состав и строение соединений ароматических диаминов с подом. «Журнал аналитической химии», 1970, № 6, с. 1170.
4. Ломоносов С. А., Бусев А. И., Теплоухова Г. А. и др. Критерии выбора реагентов и условий аналитической реакции. «Журнал аналитической химии», 1972, № 1, с. 31.
5. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М., «Мир», 1969, с. 148.

Поступила в редакцию
26/XII 1973 г.

А. Е. БАНДЗЕЛАДЗЕ, И. Ф. КОБЯКОВ,
В. В. ПУШКАРЕВ, Г. Ф. СУНЦОВА,
Ю. Н. ТЮРИН
Свердловский филиал
ВНИИМ

РЕЗУЛЬТАТЫ СРАВНИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И ЗАРУБЕЖНЫХ ВЛАГОМЕРОВ ЗЕРНА

Целью сравнительных испытаний отечественных и зарубежных влагомеров зерна было получение их технических и метрологических характеристик, определение области применения, а также исследование возможности использования единых градуировочных номограмм или шкал для измерений влажности зерна различных сортов и типов, выращиваемых в различных географических зонах страны. Сравнение средней квадратической погрешности измерений влажности одних и тех же образцов зерна позволило избежать погрешности градуировки влагомеров, так как все значения действительной влажности образцов зерна определялись с помощью образцовой вакуумно-тепловой установки ОВЗ-1 по ГОСТ 17197-71.

На испытания были представлены три резистивных (ВП-4, ВЭ-2М, ВЭ-2М-69), шесть диэлькометрических (ВЗ-1, ВЗК-1, Трансигро, Супер-Матик, Супер-Контти, Супер-Тестер), один СВЧ- и один протонрезонансный (ПРВ-63 м) влагомер зерна. Резистивные влагомеры имели преобразователи с принудительной запрессовкой, остальные — со свободной засыпкой проб зерна. Все приборы предназначены для дискретных измерений влажности, за исключением влагомера Супер-Контти, который позволяет проводить непрерывную запись результатов измерений на диаграммную ленту.

В СССР производится свыше трехсот сортов и типов зерна, характеристики которых изменяются в таких широких пределах, что попытки получить единые переводные таблицы (например, для резистивных влагомеров) не дали положительных результатов. Такая зависимость погрешности измерений от естественных различий свойств зерна является основной причиной отсутствия влагомеров, пригодных для любого сорта, типа культуры, времени и района выращивания зерна. В связи с этим при

испытаниях использовались различные образцы зерна, полученные из основных сельскохозяйственных районов страны (табл. 1).

Таблица 1

Зерновая культура, сорт	Тип	Район произрастания
Пшеница:		
Безостая-1	IV	Днепропетровская, Волгоградская, Алма-Атинская области, Краснодарский край
Мироновская-808	IV	Харьковская, Волгоградская, Калининская, Талды-Курганская, Днепропетровская, Львовская области, Краснодарский край
Саратовская-29	I	Оренбургская, Кустанайская, Алтайская, Волгоградская области
Мильтурум-553	I	Алтайский край, Кокчетавская область
Ячмень:		
Винер	—	Курганская, Калининская, Пензенская, Амурская, Новосибирская области, Красноярский край
Южный	—	Харьковская, Волгоградская, Днепропетровская области, Краснодарский край
Горох романский-77	—	Восточно-Казахстанская, Кустанайская, Днепропетровская, Воронежская, Курганская области, Алтайский край
Кукуруза:		
ВИР-42	I	Грузинская ССР, Ростовская область
	II	Киевская область
ВИР-25	II	Киевская область
Буковинская-2	II, III	Липецкая область
Буковинская-ЭТВ	III	Киевская область

Результаты оценки метрологических характеристик влагомеров приведены в табл. 2. Лучшие метрологические характеристики имеет СВЧ-влагомер, средняя квадратическая погрешность которого не превышает 0,3 и 0,5% для диапазона влажности 15—22% и свыше 22% соответственно. При влажности зерна менее 15% она несколько больше, что объясняется незначительным отклонением от линейности функциональной зависимости мощности затухания СВЧ вследствие влажности. С помощью СВЧ-влагомеров можно обеспечить правильность измерений с погрешностью, не превышающей $\pm 0,5\%$ во всем диапазоне влажности. Это обусловлено тем, что при измерении на частоте около 10 ГГц влияние различия физико-химических свойств зерна и наличия солей незначительно. Близкие метрологические характеристики имеют влагомеры ВЗК-1 и ПРВ-63 м, средняя квадратическая погрешность которых не превышает 0,3—0,5% при влажности зерна не более 22%. Наиболее неудовлетворительные метрологи-

Таблица 2

Тип влагомера, разработчик	Данные разработчика		Результаты испытаний			
	Диапазон влажности, %	Погрешность измерений, %	СКО, %	Среднеквадратическая погрешность $2S$ (%) при влажности		
				менее 15%	15—25%	более 25%
ВЗК-1 (г. Кутанси)	6,0—28,0	0,5	0,05	0,3	0,5	0,9
ВЭ-2м Приборостроительный завод (г. Киев)	11,5—30,0	2,0	0,19	0,6	0,6	1,6
ВП-4 Приборостроительный завод (г. Киев)	11,0—23,0	2,0	0,25	0,7	0,7	0,7
СВЧ (г. Фрязино)	10,0—30,0	0,5	0,21	0,4	0,3	0,5
ПРВ-63 м Институт автоматики (г. Фрунзе)	5,0—40,0	0,5	0,35	0,3	0,3	0,7
ВЭ-2м-69 Приборостроительный завод (г. Ереван)	10,8—30,0	0,8	0,32	0,7	0,7	1,6
ВЗ-1 Украинский заочный политехнический институт (г. Харьков)	12,0—22,0	0,3	0,12	0,9	0,7	—
Трансигро (ВНР)	8,0—25,0	1,0	0,29	1,0	1,2	1,0
Супер-Матик (Дания)	6,0—35,0	0,25	0,21	1,0	0,7	1,3
Супер-Конта (Дания)	8,0—28,0	1,0	0,18	3,0	2,7	2,9
Кера-Тестер (Дания)	10,0—28,0	0,5	0,43	0,7	0,8	1,0

ческие характеристики имеют резистивные влагомеры. Основным их недостатком является необходимость индивидуальной градуировки по каждому типу зерна с учетом района его произрастания. Влагомер ВЗ-1 поступил на испытания в виде макета, а влагомер ТИК-АФИ был испытан не по полной программе, поэтому оценка их точностных характеристик носила приближенный характер. Однако полученные данные позволили сделать вывод, что они обладают плохими метрологическими характеристиками и не могут служить основой типовых приборов. Возможно, после соответствующей доработки они могут использоваться для контроля влажности в полевых условиях. Все зарубежные влагомеры имеют большие погрешности, чем отечественные: их средняя квадратическая погрешность превышает 1,0% абс.

Таким образом, только с помощью влагомеров СВЧ, ВЗК-1 и ПРВ-63м можно обеспечить измерение влажности зерна в условиях нашей страны с необходимой точностью. Следует отметить, что при получении данных табл. 2 использовалась одна перевод-

ная таблица, так как погрешность этих влагомеров мало зависит от свойств зерна. Погрешность других типов отечественных и зарубежных влагомеров зависит от характеристик зерна, и необходимая точность может быть обеспечена только лишь путем индивидуальной градуировки по каждому типу или сорту зерна.

Программа испытаний не предусматривала специальных исследований влияния температуры и натурального веса на точность измерений, так как предполагалось, что все влагомеры имеют соответствующие поправочные таблицы или в их конструкции предусмотрена автоматическая компенсация. Однако анализ электрических и конструктивных схем влагомеров подтвердил влияние этих факторов.

Поскольку СВЧ- и ПМР-влагомеры имеют сложные электрические схемы, наиболее перспективными являются диэлькометрические (высокочастотные) приборы. Наиболее эффективно применение диэлькометрических влагомеров с дифференциальными схемами (типа ВЗК-1) в сочетании с преобразователями специальной конструкции, которые автоматически компенсируют влияние натурального веса и уменьшают погрешность измерений за счет активной проводимости зерна и его температуры.

Как известно [1, 2], массовая поверка влагомеров является важнейшим условием обеспечения единства измерений влажности зерна в народном хозяйстве. К сожалению, представленные влагомеры не были обеспечены средствами поверки. Наиболее перспективными с этой точки зрения являются влагомеры, не требующие учета при поверке сорта и типа зерна. Наиболее простой способ поверки может быть предложен для влагомеров СВЧ- и ВЗК-1, так как в этом случае можно использовать физические эквиваленты влажности зерна [3] — (стандартные образцы свойства), функционально связанного с влажностью, наряду с применением при государственной поверке натуральных образцов зерна с естественной влажностью [4, 5]. Практически невозможна поверка резистивных влагомеров зерна, так как она требует большого количества образцов натурального зерна и образцовых средств измерений.

Результаты испытаний показали, что возможно создать унифицированный влагомер, который позволил бы измерять влажность в различных условиях: на хлебоприемных пунктах, в колхозах и совхозах, в полевых условиях, на мельзаводах и т. д. Для каждой области применения необходимо создавать свои типы влагомеров с учетом условий их эксплуатации и поверки. По этой же причине нельзя использовать зарубежные влагомеры, отличающиеся техническим совершенством, но не приспособленные к условиям нашей страны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вдовин Ю. А., Тюрин Ю. Н. Современное состояние проблемы повышения точности и единства измерений влажности твердых тел. «Измерительная техника», 1971, № 1, с. 59—61.
2. Тюрин Ю. Н., Кобяков И. Ф., Урванов Г. Р., Рулев В. Ф. Современные проблемы повышения точности измерений влажности зерна и древесины. В сб. «Материалы симпозиума ИМЕКО по влагометрии». ВНР, Эстергом, 1971, с. 4802—4802.
3. Романов В. Г., Тюрин Ю. Н., Пушкарев В. В. и др. Стандартные образцы для проверки рабочих влагомеров зерна. «Метрология», 1973, № 8, с. 19—23.
4. Гордина Ф. В., Тюрин Ю. Н. О метрологической службе в области измерений влажности зерна и продуктов его переработки. В сб. «Тезисы докладов Второй Уральской научно-технической конференции по метрологии». II часть. Свердловск, объединение «Полиграфист», 1971, с. 63—63.
5. Тюрин Ю. Н., Кобяков И. Ф., Рулев В. Ф. и др. Анализ погрешностей измерений влажности зерна с помощью СВЧ влагомеров. В сб. «Тезисы докладов Второй Уральской научно-технической конференции по метрологии». II часть. Свердловск, объединение «Полиграфист», 1971, с. 66—66.

Поступила в редакцию
26/XII 1973 г.

СОГЛАСОВАНИЕ ТОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИБОРОВ ПРИ ПОСТРОЕНИИ ПОВЕРОЧНОЙ СХЕМЫ ВЛАГОМЕРОВ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Влажность твердых веществ и материалов является одним из основных показателей их качества [1—4], поэтому точностные характеристики приборов, применяемых для измерения влажности, должны отвечать нормативным требованиям влажности веществ.

При сопоставлении измеренной влажности материала с нормативными данными возможны ошибки, вызванные погрешностью влагомера. В результате этого часть материала, удовлетворяющая нормативным требованиям, может быть отнесена к нижней категории качества или наоборот. Для абсолютного исключения этих ошибок необходимо, чтобы погрешность влагомера была равна нулю. Однако, так как это практически невозможно, то при известной погрешности влагомера можно определить лишь степень вероятности появления ошибок, называемую доверительной вероятностью P . Для этого необходимо определить допустимую среднеквадратическую погрешность влагомера S_v , предназначенного для измерения влажности партии материала, удовлетворяющей нормативным требованиям и характеризующейся среднеквадратическим отклонением влажности S_w при условии, чтобы результат измерения попал в нормативный диапазон $\pm 3S_w$ с заданной доверительной вероятностью P .

Метод определения допустимых значений среднеквадратических погрешностей влагомеров в рамках поставленной задачи предполагает нормальность распределения погрешностей. Решим поставленную задачу в общем виде. Пусть среднее значение влажности контролируемой партии материала равно W_{cp} , среднеквадратическое отклонение, характеризующее неоднородность партии по влажности, равно S_w . Допустим, что при случайной выборке на контроль попал материал, имеющий влажность $W = W_{cp} \pm nS_w$ ($n < 3$), т. е. удовлетворяющий нормативным требо-

ваниям. Тогда допустимую среднеквадратическую погрешность S_B прибора, при которой измеренная влажность материала с доверительной вероятностью P не выйдет за границы нормативного диапазона, можно определить из классического интегрального уравнения теории вероятностей [5]

$$\Phi\left(\frac{b-x}{S_B}\right) - \Phi\left(\frac{a-x}{S_B}\right) = 2P, \quad (1)$$

где $\Phi(y) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^y e^{-\frac{t^2}{2}} dt$ — интеграл вероятности; $b =$

$= W_{cp} + 3S_w$ — наибольшее допустимое значение влажности в партии материала; $a = W_{cp} - 3S_w$ — наименьшее допустимое значение влажности материала в партии; $x = W_{cp} + nS_w$ — контролируемое прибором значение влажности при случайной выборке ($n < 3$). После преобразований аргумента функции Φ уравнение (1) приводится к виду

$$\Phi\left(\frac{3-n}{N}\right) + \Phi\left(\frac{3+n}{N}\right) = 2P, \quad (2)$$

где $N = \frac{S_B}{S_w}$ — приведенная допустимая погрешность влагомера.

Результаты расчета допустимой среднеквадратической погрешности S_B влагомера по уравнению (2) будут зависеть от степени однородности партии материала по влажности S_w и величины n , характеризующей степень вероятности попадания на измерение при выборке пробы материала с влажностью, лежащей в допустимом нормативами интервале $W = W_{cp} + nS_w$. Стандартизованные методики пробоотбора материала гарантируют с известной вероятностью попадания на измерение пробы с влажностью W_{cp} . В связи с этим целесообразно проводить расчет S_B при $n=0$. Однако, по-видимому, расчетные значения S_B в этом случае будут преувеличены. Для повышения достоверности результатов расчета S_B принято, что при пробоотборе на измерение могут попасть образцы, имеющие влажность в интервале $W_{cp} \pm 1,96S_w$. Были проанализированы ограничения по влажности материалов, регламентированные стандартами и другими нормативными документами. В табл. 1 и 2 приведены нормативные требования к влажности двух важнейших групп твердых веществ — зерна и древесины, а также продуктов их переработки. Нормативными документами допускается отклонение влажности зерновых культур на 1,5—3%, пиломатериалов на 1,5—6,0%, бумаги на 0,75—2,0%, картона, фибры, целлюлозы на 1,5—2,5%, шпона, фанеры и плит на 2,0—4,5%. Допустимая среднеквадратическая погрешность влагомера была определена при

Таблица 1

Зерновая культура	Номера стандартов	Диапазон влажности, %	Отклонение от средней влажности, %	Среднеквадратическая погрешность влагомера при доверительной вероятности, %				
				0,80	0,90	0,95	0,99	0,999
Твердые зерновые: пшеница продовольственная заготовленная, рас- пределенная; рожь продовольственная; ячмень продовольственный и кормовой; овес продоволь- ственный и кормовой; кукуруза продовольствен- но-кормовая; рис, гречиха	ОСТ ВКС	14,0—15,5	1,5	0,62	0,40	0,32	0,19	0,17
	7064, 7066	15,5—17,0	1,5	0,62	0,40	0,32	0,19	0,17
	16900—71							
	16470—70	13,5—15,0 15,0—17,0	1,5	0,62	0,40	0,32	0,22	0,19
	12771—71							
	13634—68							
	6293—68							
	12366—71	14—16 16—18	2,0	0,82	0,54	0,42	0,30	0,25
	5062—63							
	8759—66	15—17 17—20 14—17 17—19	2,0	0,82	0,54	0,42	0,30	0,25
14720—69								
10417—63								
10419—63								
11321—65								
8758—67								
7758—63								
Вика яровая	7067—54	15—17	2,0	0,82	0,54	0,42	0,30	0,25
	7065—63	17—20	3,0	1,24	0,81	0,63	0,45	0,38
Чечевица продовольственная	9159—71	14—17	3,0	1,24	0,81	0,63	0,45	0,38
		17—19	2,0	0,82	0,54	0,42	0,30	0,25
Масличные: Семя горчицы	9159—71	10—12	2,0	0,82	0,54	0,42	0,30	0,25
		12—14	2,0	0,82	0,54	0,42	0,30	0,25

Продолжение табл. 1

Зерновая культура	Номера стандартов	Диапазон влажности, %	Отклонение от средней влажности, %	Среднеквадратическая погрешность влагомера при доверительной вероятности, %					
				0,80	0,90	0,95	0,99	0,999	
Семя соя	17109—71	14—16	2,0	0,82	0,54	0,42	0,30	0,25	0,22
		16—18							
Семя подсолнечника	ОСТ ВКС 5877	11,0—13,0	2,0	0,82	0,54	0,42	0,30	0,25	0,22
		13,0—14,5	1,5	0,62	0,40	0,32	0,22	0,19	0,17
Семя льна масляного	10582—63	8—10	2,0	0,82	0,54	0,42	0,30	0,25	0,22
		10—13	3,0	1,24	0,81	0,62	0,45	0,38	0,33
Арахис (бобы)	7078—54	8—11	3,0	1,24	0,81	0,62	0,45	0,38	0,33
		11—13	2,0	0,82	0,54	0,42	0,30	0,25	0,22
Семена зерновых и зернобобовых культур (II класс): пшеница и полба; рожь; ячмень; овес; гречиха; горох	10467—63	14,0—15,5	1,5	0,62	0,40	0,32	0,22	0,19	0,17
	10468—63	15,5—17,0							
	10469—63								
	10470—63								
	10247—62								
10246—62									
Рис	10250—62	15,5—14,0	1,5	0,62	0,40	0,32	0,22	0,19	0,17

Таблица 2

Материал	Нормативный документ	Средняя влажность, %	Отклонение от средней влаж. ^в ности, %	Средневазразимская погрешность влагомера при доверительной вероятности, %						
				0,80	0,90	0,95	0,99	0,999		
Пиломатериалы и заготовки камерной сушки. Категории качества сушки:	Руководящие материалы по камерной сушке пиломатериалов. Миндлестром, ЦНИИМОД, 1971	0	+2,0 -4,0	-	-	-	-	-	-	
		I	6	1,5	0,62	0,40	0,32	0,22	0,19	0,17
		II	8	2,0	0,82	0,54	0,42	0,30	0,25	0,22
		III	10	2,5	1,03	0,67	0,53	0,37	0,31	0,28
		IV	12	3,0	1,24	0,81	0,63	0,45	0,38	0,33
			10	±3,0	1,24	0,81	0,63	0,45	0,38	0,33
			12	±4,0	1,65	1,08	0,84	0,60	0,50	0,45
			15	±5,0	2,06	1,35	1,05	0,74	0,63	0,56
			20	6,0	2,47	1,62	1,27	0,90	0,75	0,67
			22	3,0	1,24	0,81	0,63	0,45	0,38	0,33
			5,5-7,0	1,0	0,41	0,27	0,21	0,15	0,13	0,11
			5,0-7,0 5,5-7,0	1,0 0,75	0,41 0,31	0,27 0,20	0,21 0,16	0,15 0,11	0,13 0,09	0,11 0,08
			ГОСТ 2695-62, 8486-66	22	3,0	1,24	0,81	0,63	0,45	0,38
	ГОСТ 5709-66, 9168-70, 7362-62, 2635-68, 1339-60, 12064-66, 12026-66, 3441-63, 9094-70	5,5-7,0	1,0	0,41	0,27	0,21	0,15	0,13	0,11	
	офсетная № 1	5,0-7,0 5,5-7,0	1,0 0,75	0,41 0,31	0,27 0,20	0,21 0,16	0,15 0,11	0,13 0,09	0,11 0,08	

Продолжение табл. 2

Материал	Нормативный документ	Средняя влажность, %	Отклонение от постн, %	Среднеквадратическая погрешность влагомера при доверительной вероятности, %					
				0,80	0,90	0,95	0,99	0,997	0,999
офсетная № 2	9094—70	5,5—8,0	1,25	0,52	0,34	0,26	0,18	0,16	0,14
газетная оберточная (обычная)	6445—53	6,0—8,0	1,00	0,41	0,27	0,21	0,15	0,13	0,11
	8273—57	8,0	2,0	0,82	0,54	0,42	0,30	0,25	0,22
типографская, писчая, афишная и билетная, оберточная, мешочная, промокатальная и для изданий бытового и санитарно-гигиенического назначения, кабельная и кабельная полупроводящая	ГОСТ 9095—59	7—9	+1,0 —2,0	—	—	—	—	—	—
	3331—55								
	11601—65								
	9994—62								
	2228—51								
6246—71									
645—67									
конденсаторная (бобины), для парафинированной	1908—66	7,0—8,0	+2,0	—	—	—	—	—	—
	16711—71		—1,0						
	7933—56	8,0—11,0	2,0	0,82	0,54	0,42	0,30	0,25	0,22
	9542—63								
Картон: коробочный; обувной; переплетный; общевочный	7950—71								
	8740—58								
Фибра: листовая, для плифовальных дисков	14613—69	8,0	2,0	0,82	0,54	0,42	0,30	0,25	0,22
	12456—67								
Целлюлоза: сульфитная для производства вискозного кордного волокна	9104—59	6,5	1,5	0,62	0,40	0,32	0,22	0,19	0,17
	*								

Продолжение табл. 2

Материал	Нормативный документ	Средняя влажность, %	Отклонение от средн. влаж., %	Среднеарифметическая погрешность влагомера при доверительной вероятности, %					
				0,80	0,90	0,95	0,99	0,997	0,999
хвойная сульфатная небеленная для электрокартона; для многослойной кабельной бумаги; для конденсаторной и высоковольтной кабельной бумаги	12765—67	20,0	2,5	1,03	0,67	0,53	0,37	0,31	0,28
	12454—67			0,82	0,54	0,42	0,30	0,25	0,22
	5186—59			1,03	0,67	0,53	0,37	0,31	0,28
Шпон, фанера, плиты: шпон строганый фанера клееная ФСФ и ФК ФБА	2977—65	8,0	2,0	0,82	0,54	0,42	0,30	0,25	0,22
	3616—69	7,5	2,5	1,03	0,67	0,53	0,37	0,31	0,28
	5626—70	10,5	4,5	1,86	1,21	0,95	0,67	0,56	0,50
Плиты древесноволокнистые твердые, пористые	4598—60	8,0	2,0	0,82	0,54	0,42	0,30	0,25	0,22
	3629—66	6,0	2,0	0,82	0,54	0,42	0,30	0,25	0,22
	—	—	3,0	1,24	0,81	0,63	0,45	0,38	0,33
Древесина прессованная	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Плиты древесностружечные	—	—	—	—	—	—	—	—	—

различных значениях доверительной вероятности, используемых в практике измерений: 0,8 — для грубой технологической оценки; 0,9 — для текущего контроля (результаты измерения не связаны с взаиморасчетами); 0,95 — для точного производственного контроля; 0,99 — для точного лабораторного контроля; 0,997 — для образцовых и поверочных приборов; 0,999 — для образцовых и поверочных установок. Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Для измерения влажности зерна и зернобобовых культур в стране должны находиться в эксплуатации четыре типа влагомеров со следующими среднеквадратическими погрешностями: 0,15—0,20% — при ответственных анализах, в том числе при арбитраже; 0,3—0,4% — при взаимных расчетах при государственных заготовках всех зерновых культур, а также гороха, бобов, фасоли, люпина, горчицы, сои; 0,6—0,7% — при производственном контроле в технологических операциях по переработке зерновых и зернобобовых (например, при сушке), а также в отдельных случаях при заготовке вики, чечевицы, арахиса (бобы); 1,0—1,2% — при грубом оценочном контроле влажности зерна в полевых условиях и при технологической переработке зернобобовых культур.

2. Для измерения влажности древесины различного назначения в стране должно находиться в эксплуатации 4—5 типов влагомеров, имеющих следующие среднеквадратические погрешности: 0,2% — при точном анализе, в том числе при арбитраже; 0,4% — при сушке пиломатериалов по любой категории качества, главным образом на предприятиях по изготовлению музыкальных инструментов, лыж, корпусов электронизмерительных и физических приборов; 0,6% — при определении влажности после сушки пиломатериалов не выше чем по II категории качества (главным образом, на предприятиях по изготовлению мебели, столярно-строительных изделий и др., где требуется механическая обработка и сборка деталей по II классу точности, а также на предприятиях по производству шпона и древесных плит); 1,0% — при анализах после сушки по III категории качества, а также при оценочных измерениях после сушки по II категории качества (главным образом на предприятиях по производству строительных изделий, обшивке грузовых вагонов и т. п., где производится механическая обработка и сборка деталей по III классу точности в соответствии с ГОСТ 6449—53); 1,5% — при анализе влажности древесины, подвергнутой сушке до эксплуатационной влажности и предназначенной для изделий и сооружений, детали которых не требуют взаимозаменяемости при сборке (временные строения, рядовая тара, обшивка зданий и т. п.).

3. В стране целесообразно иметь в эксплуатации три типа влагомеров бумаги со следующими среднеквадратическими погрешностями: 0,2% — при точных анализах, особенно для электроизоляционной, картографической и офсетной бумаги; 0,4% —

Таблица 3

Методы измерения	Твердые зерновые культуры		Масляные культуры		Пиломатериалы		Бумага, целлюлоза, фибра, картон	
	Диапазон влажности, %	$\pm S_g$, %	Диапазон влажности, %	$\pm S_g$, %	Диапазон влажности, %	$\pm S_g$, %	Диапазон влажности, %	$\pm S_g$, %
Прямые:								
сушка	8—35	1,0	—	—	5—100	1,0	6—30	1,0
химический (метод Фишера)	8—17	0,5	—	—	6—40	1,0	1—40	1,0
дистилляционный	—	—	—	—	1—30	1,2	—	—
Косвенные:								
дизъюнктивный	10—30	1,0	10—20	1,5	5—55	2,0	5—60	1,5
СВЧ-метод	10—30	1,0	—	—	5—60	1,5	1—100	1,0
ИК-метод	10—35	1,0	—	—	—	—	1—70	1,0
ЯМР-метод	5—40	0,8	8—90	1,0	5—40	1,0	5—95	1,0
резистивный	8—35	3,0	—	—	1—30	4,0	10—30	4,0
кулонометрический	8—30	1,0	—	—	1—25	1,0	—	—
радиационный	—	—	—	—	1—20	2,0	—	—

при точных измерениях влажности газетной, оберточной, обложечной, афишной и билетной бумаги, а также при технологическом контроле офсетной, писчей, папиросной, перфокарточной, картографической и технической бумаги; 0,8% — при технологическом контроле в условиях производства бумаги общего назначения.

4. Для измерения влажности картона, фибры и некоторых видов целлюлозы, шпона и фанеры рекомендуется применять влагомеры со следующими среднеквадратическими погрешностями: 0,3—0,5% — при лабораторном контроле и 0,8—1,0% — при технологическом контроле.

5. Метрологические институты, центры метрологии и стандартизации, республиканские, межобластные лаборатории государственного надзора должны быть оснащены образцовыми средствами измерения влажности, имеющими среднеквадратическую погрешность (СКО) не более $\pm (0,1—0,2)$ %.

6. Эталонный комплекс для воспроизведения единицы влажности зерна и древесины должен иметь СКО не выше $\pm (0,03—0,06)$ %.

Известно сравнительно много отечественных и зарубежных влагомеров, предназначенных для измерения влажности зерна и древесины. Предельные уровни точности рабочих влагомеров приведены в табл. 3. Сопоставив приведенные точностные характеристики с требуемыми, можно сделать вывод, что в настоящее время отсутствуют приборы и установки для измерения влажности твердых веществ во всех случаях анализов, связанных, напри-

мер, с взаимными расчетами или арбитражем. Погрешность установок, основанных на прямых методах анализа, в два раза превышает допустимую.

Наиболее перспективны влагомеры, основанные на диэлектрическом и СВЧ-методах измерения, а для научных исследований — ПМР- и ИК-влагомеры. Ввиду сложности связи влаги с веществом древесины и зерна эталонные и образцовые средства измерений целесообразно разрабатывать на базе прямых методов измерения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мелкумян В. Е. Измерение и контроль влажности материалов. М., Изд-во стандартов, 1970, 140 с.
2. Лыков А. В. Теория сушки. М., «Энергия», 1968, 472 с.
3. Гинзбург А. С., Дубровский В. П., Казаков Е. Д. Влага в зерне. М., «Колос», 1969, 224 с.
4. Тюрин Ю. Н., Кобяков И. Ф., Урванов Г. Р., Рулев В. Ф. Современные проблемы повышения точности измерений влажности зерна и древесины. В сб. «Материалы симпозиума ИМЕКО по влагометрии». ВНР, Эстергом, 1971, с. 4802—4802.
5. Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения, т. I. М., «Мир», 1967, с. 498.

Поступила в редакцию 26/ХІІ 1973 г.

РАСЧЕТ СПИРАЛЬНОЙ ПРУЖИНЫ С БОЛЬШИМИ
ДЕФОРМАЦИЯМИ

В некоторых приборах, например в магнитных тахометрах [1], для создания противодействующего момента применяются плоские спиральные пружины, деформация которых (угол закручивания) составляет несколько оборотов. Особо целесообразно применять эти пружины в ротационных вискозиметрах, так как они позволяют в несколько раз увеличить диапазон измерения вязкости без снижения точности отсчета.

При закручивании пружины расстояние между витками изменяется, и если пружина спроектирована неправильно, витки соприкасаются, и возникает трение, искажающее показания прибора. Для таких пружин большое значение имеет выбор места закрепления наружного конца. Чтобы исключить трение между витками, следует расстояние от оси пружины до точки закрепления ее конца делать несколько меньшим радиуса наружного конца (в свободном состоянии).

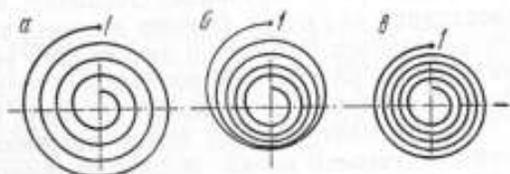


Рис. 1. — Пружина:

а — недеформированная; б — после закручивания до соприкосновения витков; в — закрученная, точка крепления конца перенесена ближе к центру

Во ВНИИМ разработан метод проверки размеров пружины, позволяющий установить, будет ли данная пружина работать без касания витков, а также предложен способ вычисления расстояния от оси пружины до точки закрепления ее наружного конца.

Допустим, что, исходя из заданных моментов, углов деформации и конструкции, определены размеры пружины по известным формулам [2]. На рис. 1, а эта пружина изображена в свободном (незакрученном) состоянии, наружный конец ее закреплен в точке 1. При закручивании на несколько оборотов витки ее расположатся не на равном расстоянии друг от друга, а будут соприкасаться, как показано на рис. 1, б. Если точку закрепления наружного конца пружины перенести ближе к ее оси, можно достигнуть правильного расположения витков (рис. 1, в), но в этом случае возможно касание витков в начальном ее положении.

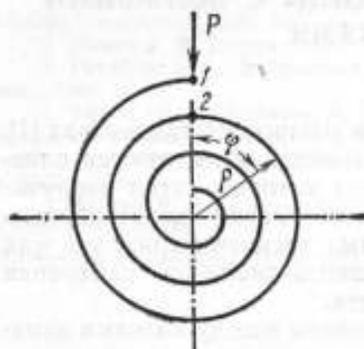


Рис. 2. К расчету возможного приближения точки крепления конца незакрученной пружины к центру

Закрепление конца пружины на некотором среднем из двух вычисленных расстояний обеспечивает работу без касания витков во всем диапазоне углов кручения. Очевидно, что если первое из этих расстояний окажется больше второго, то витки пружины будут соприкасаться, где бы ни закрепляли ее конец. Для вычисления указанных расстояний необходимо предварительно решить следующую задачу. К спиральной пружине (рис. 2) приложена сила P . Надо найти прогиб конца пружины, при котором он касается следующего витка. Форма пружины — спираль Архимеда (такая форма соответствует технологии изготовления пружин). Наружный конец пружины, как правило, закрепляют «жестко». В расчете будем пренебрегать моментом заделки конца пружины ввиду его малости, так как в приборах момент трения в опорах оси стремятся сделать минимальным. Пренебрегаем также весом пружины. Перемещение f_1 точки пружины 1 в направлении силы P можно найти как производную потенциальной энергии u по силе P

Предлагаемый проверочный расчет пружины сводится к следующему:

1) для свободной пружины вычисляется наименьшее расстояние, на которое можно приблизить к оси точку закрепления конца пружины 1 (рис. 1, а) до начала касания наружных концов;

2) для закрученной пружины вычисляется наибольшее расстояние, на которое можно удалить точку закрепления конца пружины от оси до наступления касания витков (рис. 1, б);

3) если первое вычисленное расстояние окажется меньше второго, то пружина будет работать без трения.

$$f_1 = \frac{\partial u}{\partial P} = \frac{1}{2EJ} \cdot \frac{\partial}{\partial P} \int_0^{\varphi_{\max}} M^2 dL, \quad (1)$$

где E — модуль упругости материала пружины; I — момент инерции сечения пружины; M — изгибающий момент в сечении пружины с координатами ρ и φ ; dL — элемент длины пружины.

Уравнение нейтральной линии пружины будет $\rho = r + b\varphi$ (r — начальный радиус внутреннего витка). Изгибающий момент составит

$$M = P (r + b\varphi) \sin \varphi. \quad (2)$$

Длина элемента дуги спирали находится как

$$dL^2 = \varphi^2 d\varphi^2 + b^2 d\varphi^2 = d\varphi^2 [(r + b\varphi)^2 + b^2]. \quad (3)$$

Подставив (2) и (3) в (1), получим

$$f_1 = \frac{P}{EJ} \int_0^{\varphi_{\max}} (r + b\varphi)^2 \sin^2 \varphi \sqrt{b^2 + (r + b\varphi)^2} d\varphi. \quad (4)$$

В выражении (4) под знаком корня пренебрегаем величиной b^2 по сравнению с $(r + b\varphi)^2$. Для большинства пружин ошибка в определении f_1 от такого пренебрежения не превысит 0,1%. Таким образом,

$$f_1 = \frac{P}{EJ} \int_0^{\varphi_{\max}} (r + b\varphi)^3 \sin^2 \varphi d\varphi; \quad (5)$$

$$\int (r + b\varphi)^3 \sin^2 \varphi d\varphi = \frac{(r + b\varphi)^4}{8b} - \frac{1}{4} \sin 2\varphi [(r + b\varphi)^2 - \frac{3}{2} b^2 (r + b\varphi)] - \frac{3}{8} b [(r + b\varphi)^2 - \frac{b^2}{2}] \cos 2\varphi. \quad (6)$$

В целях упрощения дальнейших расчетов будем полагать, что пружина имеет целое или целое с половиной число витков, т. е. угол φ_{\max} кратен π . В этом случае $\sin 2\varphi_{\max} = 0$ и $\cos 2\varphi_{\max} = 1$. Принимая во внимание, что $r + b\varphi_{\max} = R_1$ (расстояние от оси пружины до точки 1, рис. 2), получаем

$$f_1 = \frac{P}{EJ} \left[\frac{1}{8b} (R_1^4 - r^4) - \frac{3}{8} b (R_1^2 - r^2) \right]. \quad (7)$$

В формуле (7) второй член в квадратной скобке мал по сравнению с первым. Так, в рассматриваемом ниже примере он составляет 0,02% от первого, поэтому формулу (7) можно заменить более простой

$$f_1 = \frac{P}{8EJb} (R_1^4 - r^4). \quad (8)$$

С помощью формулы (8) можно подсчитать перемещение не только конца пружины, где приложена сила P , но и других точек, лежащих на линии действия силы, если вместо R_1 подставить расстояние от оси пружины до соответствующей точки. Теперь находим значение P_{\max} , при котором витки начнут соприкасаться. Когда наружные витки придут в соприкосновение, перемещение F_1 точки 1 будет больше перемещения F_2 точки 2 на величину зазора между витками

$$F_1 - F_2 = t = \frac{P_{\max}}{8EJb} (R_1^4 - r^4) - \frac{P_{\max}}{8EJb} (R_2^4 - r^4), \quad (9)$$

где R_1 и R_2 — начальные расстояния точек 1 и 2 от оси пружины. Из (9) находим силу P_{\max} , при которой начинается соприкосновение витков

$$P_{\max} = \frac{8tEJb}{R_1^4 - R_2^4}. \quad (10)$$

Подставив (10) в (8), получим перемещение точки 1, при котором витки начнут соприкасаться

$$F_1 = t \frac{R_1^4 - r^4}{R_1^4 - R_2^4}. \quad (11)$$

Ввиду того, что $R_1 - R_2$ равно шагу спирали s , а величина $(R_1 - r) : s$ равна числу витков пружины n , формулу (11) можно записать так:

$$F_1 = tn \frac{R_1 + r}{R_1 + R_2} \cdot \frac{R_1^2 + r^2}{R_1^2 + R_2^2}. \quad (12)$$

Таким образом, наименьшее расстояние от оси пружины, на котором может быть закреплен ее конец, составляет $R_1 - F_1$. Вычислим второе из указанных расстояний, т. е. определим для закрученной на максимальный угол пружины наибольшее расстояние от оси до точки крепления наружного конца, при превышении которого начнется касание витков. Сначала выясним, какова будет форма закрученной пружины, деформированной лишь в результате приложения к ее концам равных противоположно направленных моментов сил, т. е. найдем функцию $\varphi_1 = \varphi_1(\rho_1)$ (рис. 3), если $\varphi = r + b\varphi$ (рис. 1) и угол деформации всей пружины α . В данном случае во всех сечениях пружины будет действовать один и тот же изгибающий момент.

Известно [3], что если радиус кривизны изгибаемого бруса более чем в десять раз превышает его толщину, то деформация его соответствует деформации «тонкого» бруса. Рассматриваемые спиральные пружины имеют большие, чем указано, отноше-

ния радиуса кривизны к толщине. Поскольку изгибающий момент во всех сечениях пружины одинаков, одинаковым будет по всей длине спирали и изменение кривизны пружины вследствие деформации. Радиусы кривизны спиральных пружин практически равны радиусам-векторам ρ и ρ_1 (в рассматриваемом ниже примере отличие для внутреннего витка не превышает 0,4%, а для наружного — 0,07%). Такое изменение кривизны элементов пружины можно описать формулой

$$\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho} = \frac{\alpha}{L} = k, \quad (13)$$

где L — длина пружины (по нейтральной линии).

Чтобы вычислить радиус ρ_1 , необходимо определить, какому значению ρ соответствовала данная точка до деформации пружины. Соответствующие друг другу точки (до и после деформации) будут находиться на равных расстояниях от начала спиралей, если эти расстояния считать вдоль спирали, т. е.

$$\int_0^{\varphi} \rho d\varphi = \int_0^{\varphi_1} \rho_1 d\varphi_1. \quad (14)$$

Из (13), принимая во внимание $\rho = r + b\varphi$, получаем

$$\rho_1 = \frac{r + b\varphi}{1 + rk + bk\varphi} \quad (15)$$

и подставив (15) в (14), находим

$$\varphi_1 = (1 + rk)\varphi + \frac{bk\varphi^2}{2}. \quad (16)$$

Если из (15) и (16) исключить φ , то получим в параметрической форме уравнение нейтральной линии деформированной пружины, в координатах ρ_1 и φ_1 .

Анализ уравнений (15) и (16) показывает, что расстояния между витками закрученной пружины не одинаковы, расстояния между наружными витками могут быть в 2—3 раза меньше, чем между внутренними. Таким образом, закрученная на несколько оборотов спиральная пружина по форме существенно отличается от архимедовой спирали, у которой расстояние между витками одинаково. Чтобы подсчитать, на сколько можно удалить точку пружины 3, пока точки 4 и 5 не придут в соприкосновение (рис. 3), необходимо воспользоваться формулой (1). Однако так как математическое выражение интеграла $M^2 dL$ полу-

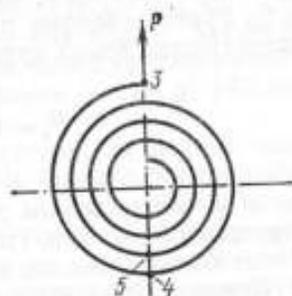


Рис. 3. К расчету возможного удаления точки крепления конца закрученной пружины от центра

чается чрезвычайно сложным, расчет будем вести приближенно по формуле (12), полученной для пружины с равными расстояниями между витками. По формулам (15) и (16) вычислим радиусы R_3 , R_4 и R_5 , полагая их равными радиусу кривизны ρ_1 в соответствующих точках. Такой способ приближенного расчета допустимого перемещения точки Z дает немного меньшие результаты, чем для действительной пружины, ввиду отмеченной особенности формы деформированной пружины — малых расстояний между наружными витками и больших между внутренними. Однако так как возникающая погрешность расчета имеет благоприятный знак, то пружина, удовлетворяющая такому расчету, будет заведомо пригодной. Формула для максимального перемещения конца пружины будет иметь вид, аналогичный (12),

$$F_3 = t'n' \frac{R_3 + r}{R_4 + R_5} \cdot \frac{R_3^2 + r^2}{R_4^2 + R_5^2}, \quad (17)$$

где n' — число витков закрученной пружины; t' — зазор между наружными витками. Наибольшее расстояние от оси, на котором может быть закреплен конец пружины, будет равно $R_3 + F_3$.

Пример. Пружина в свободном состоянии имеет число витков $n = 15$ и размеры: $R_1 = 18$ мм, шаг $s = 1$ мм, толщина ленты (из которой изготовлена пружина) $h = 0,1$ мм, $r = 3$ мм. Расстояние между витками $t = s - h = 0,9$ мм. В закрученном состоянии число витков пружины $n' = 19$. Требуется определить, будет ли пружина работать без соприкосновения витков и на каком расстоянии от ее оси необходимо закрепить наружный конец. По формуле (12) находим расстояние, на которое можно приблизить конец свободной пружины к ее оси

$$F_1 = 0,9 \cdot 15 \cdot \frac{18 + 3}{18 + 17} \cdot \frac{18^2 + 3^2}{18^2 + 17^2} = 4,3 \text{ мм.}$$

Таким образом, конец пружины может быть закреплен на расстоянии не менее $18 - 4,3 = 13,7$ мм, в противном случае витки будут касаться в начале работы пружины. Вычисляем, на сколько можно удалить конец закрученной пружины от положения, при котором точка Z находится на расстоянии радиуса кривизны спирали. Предварительно по формулам (15) и (16) рассчитаем значения ρ_1 для точек 3 , 4 и 5 , которые практически равны R_3 , R_4 и R_5 . Угол деформации пружины $\alpha = 8\pi$ (четыре оборота). Длина пружины $L_0 = \pi(R_1 + r)n = \pi(18 + 3)15$ мм. Величина $k = \frac{\alpha}{L_0} = 0,025397 \text{ мм}^{-1}$. Величина $b = \frac{s}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \text{ мм}$.

Для вычисления R_3 , R_4 и R_5 в формулу (16) подставим соответствующие им значения φ_1 . Это будут углы $19 \cdot 2\pi$ (конец пружины), $18,5 \cdot 2\pi$ (точка 4) и $17,5 \cdot 2\pi$ (точка 5). Решив квадрат-

ные уравнения (16) для этих углов φ_1 , находим соответствующие им углы φ недеформированной пружины: $15 \cdot 2 \pi$; $14,656 \cdot 2 \pi$ и $13,961 \cdot 2 \pi$. Подставив значения углов φ в (15), получим $R_3 = 12,353$ мм; $R_4 = 12,190$ мм и $R_5 = 11,855$ мм. Расстояние между наружными витками пружины будет $t' = R_4 - R_5 - h = 0,235$ мм. По формуле (17) находим

$$F_2 = 0,235 \cdot 19 = \frac{12,353 + 3}{12,190 + 11,855} \cdot \frac{12,353^2 + 3^2}{12,190^2 + 11,855^2} = 1,593 \text{ мм.}$$

Следовательно, наружный конец пружины должен быть закреплен не далее, чем на расстоянии $12,353 + 1,593 = 14,3$ мм. Для данной пружины $R_1 - F_1 < R_2 + F_2$, поэтому она будет работать без трения между витками. Таким образом, точка крепления конца пружины должна находиться на расстоянии от 13,7 до 14,3 мм от оси.

Расчетные формулы (12) и (17) выведены для целого или целого с половиной числа витков пружины. Однако без большой ошибки в расчетах можно применять их и для пружин с ным числом витков. Для этого нужно принять ближайшее округленное до половины число витков, исключив из рассмотрения небольшую часть внутреннего витка (и соответственно скорректировав внутренний радиус пружины). Это возможно благодаря малости деформации внутреннего витка пружины (в рассмотренном примере она составляет 0,003 мм, т. е. менее 1/500 части перемещения конца пружины).

ЛИТЕРАТУРА

1. Богданов Ю. М. Приборы точной механики. М., Машгиз, 1960, с. 415.
2. Дроздов Ф. В. Детали приборов. М., Оборонгиз, 1948, с. 593.
3. Тимошенко С. П. Сопrotивление материалов, т. I. М., «Наука», 1965, с. 363.

Поступила в редакцию
22/XI 1973 г.

ЭЛЕКТРОННОЕ УСТРОЙСТВО ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКОГО ПОДДЕРЖАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ В ТЕРМОСТАТИРОВАННОМ ОБЪЕКТЕ

В процессе создания исходных мер состава газов возникла необходимость в разработке прецизионного термостата, который бы обеспечивал высокую стабильность температуры в термостатированном объекте. Требования, предъявляемые к точности аттестации исходных мер состава газов, обусловили возможный диапазон изменения температуры в объекте, достигающий нескольких тысячных градуса.

Собственно термостатированный объект представляет собою массивный медный блок, окруженный со всех сторон радиаторами, в которых циркулирует вода, поступающая из задающего ультратермостата ТС-16, причем непосредственный тепловой контакт между блоком и радиаторами отсутствует [1]. Для обеспечения стабилизации температуры объекта в систему включено дополнительное электронное терморегулирующее устройство, исполнительными элементами которого являются полупроводниковые термопреобразователи ТБМ-1. Термопреобразователи соединены в термобатарей, все спаяны одного знака которой находятся в тепловом контакте с медным блоком, а другого знака — с поверхностью радиаторов. При изменении величины и направления протекающего по термобатарее тока изменяется теплообмен между массивным термостатированным объектом и радиаторами, в результате чего изменяется и температура объекта. Перерабатывая данные об изменении температуры, можно регулировать температуру термостатированного объекта.

Структурная схема устройства показана на рис. 1. Роль термочувствительного элемента выполняет терморезистор, установленный в термостатированном объекте. Терморезистор включен в одно из плеч моста сопротивлений, собранного из образцовых мер сопротивлений, аттестованных по второму и третьему разрядам [2]. Сигнал, снимаемый с измерительной диагонали

моста, поступает на фотокомпенсационный усилитель Р-325 и усиливается усилителем постоянного тока. Усилитель создан на базе серийного прибора УЭУ-109 с заменой выходного трансформатора активным сопротивлением. С помощью двух синхронно переключающихся поляризованных реле осуществляется обратное преобразование переменного тока в постоянный. Использование УЭУ-109 позволяет разделить измерительную и исполнительную части схемы по постоянному току. Напряжение, снимаемое с выхода УЭУ-109, поступает на механический регистратор МР и одновременно на вход усилителя мощности, в выходной

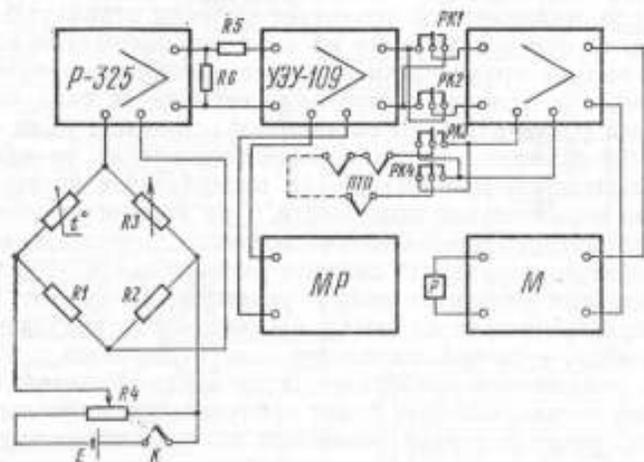


Рис. 1. Структурная схема устройства для поддержания температуры в термостатируемом объекте

каскад которого включена термобатарея ПТП. Сопротивление ПТП составляет около 0,01 Ом, потребляемый ток достигает 5—6 А. Направление тока зависит от знака разности температур между термостатированным объектом и радиатором, причем в процессе работы знак разности может изменяться, в соответствии с чем должно изменяться и направление тока, протекающего по термобатарее. Обычно, когда усилитель мощности должен обеспечивать в нагрузке протекание тока в двух направлениях, его собирают по двухтактной схеме с окончательным каскадом мостового типа, при этом нагрузка включается в диагональ моста. Такая схема содержит в два раза больше элементов, чем одноканальный усилитель, и поэтому недостаточно экономична. Во ВНИИМ разработана схема, состоящая из одноканального усилителя мощности, работающего в режиме класса В, и индикатора полярности сигнала, поступающего на вход усилителя. Функцию индикатора полярности выполняет реле Р, обмотка которого включена в одно из плеч мультивибратора М, и сам усили-

тель мощности. При работе мультивибратора в режиме автоколебаний контакты реле P периодически переключаются. При этом группы контактов PK_1 и PK_2 двумя способами осуществляют коммутацию входных клемм усилителя мощности с выходом УЭУ-109, а группы PK_3 и PK_4 таким же образом подключают нагрузку к выходу усилителя. Все переключения осуществляются синхронно. Схема подключения контактов реле, реализуемая в процессе сборки усилителя мощности, логически связана с полярностью сигнала, пропускаемого усилителем. В режиме класса B усилитель чувствителен к входным сигналам одной полярности. Если, например, он усиливает сигналы отрицательной полярности, то при поступлении на вход его положительного сигнала на выходе практически не будет наблюдаться каких-либо изменений, т. е. если до поступления сигнала на вход ток в нагрузке был равен нулю, то он таким и останется. Если с выхода УЭУ-109 снимается отрицательное напряжение, то оно усиливается усилителем мощности, и по термобатарее протекает рабочий ток определенной полярности. При этом в результате работы термобатареи уменьшается величина входного сигнала. При изменении полярности сигнала на выходе УЭУ-109 и прежнем положении контактов реле P усилитель мощности не пропустит входной сигнал на выход. Однако, когда контакты реле переключаются, то положительное по отношению к выходу УЭУ-109 напряжение преобразуется на входе усилителя в отрицательный сигнал, который будет пропущен усилительным трактом. Одновременно с этим изменится подсоединение термобатареи на выходе усилителя, и ток по ней будет протекать в противоположном направлении. В том и другом случае температура в термостатированном объекте будет приближаться к заданному значению. Таким образом, работа термобатарей обуславливается полярностью и управляющим сигналом, величина которого зависит от того, насколько температура в объекте отличается от заданной. Допустим, что температура объекта отклоняется от номинального значения и управляющий сигнал при этом оказывается какой-либо одной полярности. Однако, если мультивибратор будет продолжать переключаться, то эффективность работы схемы уменьшится в два раза, так как усилитель мощности будет работать только половину периода колебаний мультивибратора, а в остальное время терморегулирование не осуществляется. В связи с этим мультивибратор снабжен дополнительным входом, на который подается управляющее напряжение усилителя мощности. Если это напряжение превышает некоторое пороговое значение $u_{\text{п}}$, то мультивибратор прекращает генерацию и остается в положении, в котором он находился в момент поступления сигнала. Устойчивое положение мультивибратора сохраняется до тех пор, пока управляющее напряжение $u_{\text{у}}$ не станет меньше $u_{\text{п}}$. Практически всегда за счет статической погрешности регулирования на вход усилителя мощности подается

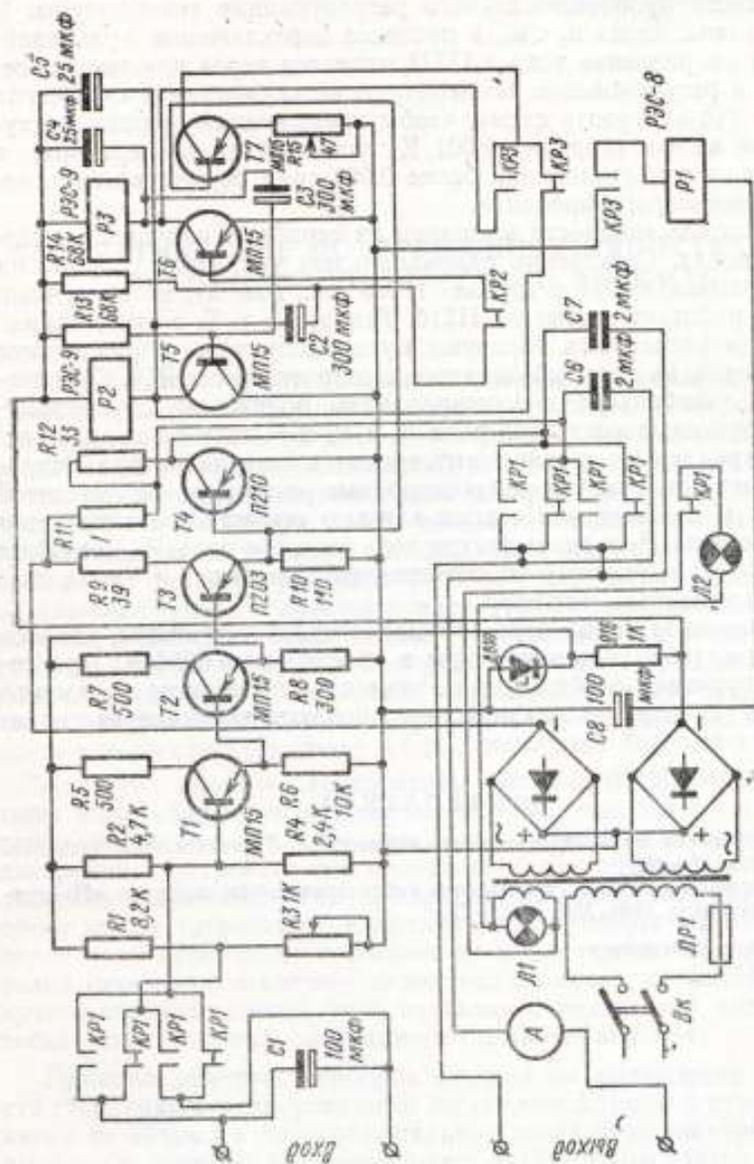


Рис. 2. Электрическая схема усилителя мощности

напряжение, в результате чего оказывается, что $u_y \geq u_n$. Следовательно, большую часть времени мультивибратор находится в заторможенном состоянии, и вся система работает в режиме непрерывного пропорционального регулирования температуры. В тех случаях, когда $u_y < u_n$, в процессе переключения мультивибратора направление тока в ПТП меняется через каждые полпериода, и регулирование температуры не осуществляется. Всегда можно так настроить схему, чтобы прерывистый режим наступал при малых (порядка 0,001 К) отклонениях температуры в объекте, а при отклонении более 0,001 град осуществлялось непрерывное ее регулирование.

Усилитель мощности выполнен на серийных полупроводниковых триодах. Собственно одноканальный усилитель собран на двух триодах МП15 и триоде П203 (см. рис. 2), а оконечный каскад работает на триоде П210. Триоды T_5 и T_6 с относящимися к ним элементами образуют мультивибратор, управляющее напряжение на который подается с сопротивления R_{10} . Остановка мультивибратора в фиксированном положении осуществляется с помощью контактов реле P_2 и P_3 и триода T_7 , подключаемого параллельно к открытому триоду мультивибратора. Мультивибратор генерирует релаксационные колебания с частотой ~ 1 Гц. В соответствии с этим каждую секунду обесточивается обмотка реле P_3 и разрывается цепь питания реле P_1 , контакты которого коммутируют соответственно входные и выходные клеммы усилителя мощности.

С помощью описанного автоматического устройства удалось довести колебания температуры в объекте до 0,0005 К. При соответствующей стабильности термочувствительного элемента система гарантирует поддержание абсолютного значения температуры с высокой точностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горштейн Б. Я. Прецизионный термостат. «Измерительная техника», 1970, № 7, с. 45—46.
2. Горштейн Б. Я. О стабильности параметров терморезисторов. «Измерительная техника», 1968, № 9, с. 73—75.

Поступила в редакцию
23/X 1973 г.

А. В. ИВАНЧЕНКО, Э. М. МАЛКОВА,
А. А. ПРОСКУРНИКОВ

Свердловский филиал
ВНИИМ

АВТОМАТИЧЕСКИЕ ДОЗИРУЮЩИЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ ОБЪЕМНОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Повышение точности объемного химического анализа за счет уменьшения отдельных составляющих суммарной погрешности анализа, в частности погрешности отбора анализируемой пробы и дозирования титрующего раствора, может быть достигнуто путем применения автоматических дозирующих устройств. Выпускаемые в настоящее время автоматические бюретки имеют относительную погрешность $\pm 0,5\%$. Для обычных аналитических работ такая погрешность является приемлемой. Однако в отдельных случаях требуется аппаратура, обеспечивающая дозирование жидкости с более высокой точностью. Так, в случае изготовления и аттестации стандартных образцов химических веществ, используемых в качестве образцовых средств для проверки титраторов, необходимы автоматические устройства, погрешность которых не превышает $\pm 0,2\%$.

Для этих целей в Свердловском филиале ВНИИМ разработаны малогабаритные автоматические бюретки БА-1 и БА-2, предназначенные для использования в качестве высокоточных дозирующих устройств при проведении титрометрического анализа как визуальным, так и приборным способами индикации точки конца титрования. Конструктивно приборы выполнены в переносном исполнении и состоят из механических дозирующих узлов (винтового отсчетно-силового механизма), автоматических кранов-переключателей, узла мешалки с подставкой под химический стакан, блока индикации и схемы управления.

Принцип действия приборов основан на вытеснении жидкости стеклянным калиброванным по объему штоком и преобразовании ее объема в пропорциональное количество электрических импульсов, которые подсчитываются электронным счетчиком и в цифровом виде выводятся на табло. Это осуществляется при помощи винтового отсчетно-силового механизма (дозировющего узла), приводящего в движение шток и фотоэлектрический пре-

образователь импульсов. В связи с тем, что сила трения штока по уплотнению значительно смещена от оси винта, для разгрузки последнего предусмотрена каретка,двигающаяся по направляющим на шарикоподшипниках и воспринимающая нагрузку от находящейся внутри плавающей гайки. Винт изготавливается из инструментальной стали по первому классу точности, что обеспечивает накопленную ошибку на рабочей длине 100 мм не более 6 мкм. Каретка посредством поводка жестко связана со штоком и приводит его в движение. Шток при движении вверх погружается в колбу с жидкостью и через отверстие во фторопластовом уплотнении вытесняет ее в реакционную ячейку. При движении штока вниз за счет создаваемого им разрежения жидкость засасывается в колбу извне.

Фотоэлектрический преобразователь импульсов представляет собой диск из непрозрачного материала, по окружности которого имеются щели шириной 1 мм, число которых равно объему штока в миллилитрах. Диск жестко связан с ходовым винтом отсчетно-силового механизма. С одной стороны диска расположен источник света, с другой — фотосопротивление. При вращении ходового винта диск прерывает световой поток, и фотосопротивление регистрирует световые импульсы, количество которых равно произведению объема штока на длину перемещения штока. Так как рабочий ход винта составляет 100 мм, а объем штока 25,00 мл (10,00), то в результате с фотосопротивления будет снято 2500 импульсов (1000), т. е. отсчет производится с разрешающей способностью 0,01 мл. Электрические импульсы с фотосопротивления поступают на формирующее устройство и блок индикации. Последний представляет собой электронный четырехразрядный счетчик. Для устранения «мерцания» цифр в режиме «набор» («заполнение») значение счетчика на этот период автоматически сбрасывается на нуль, и он находится в таком состоянии до начала рабочего хода. Отсчетно-силовой механизм приводится в движение электродвигателем постоянного тока через червячный редуктор с замедлением 40/1. Ограничение рабочего хода штока отсчетно-силовой механизм осуществляет конечными выключателями. Для устранения случайной ошибки, связанной с зазорами в винтовой паре и шарикоподшипниках, применена электрическая выборка люфтов. Она заключается в том, что рабочий ход начинается не с истинного нуля, а с условного, т. е. шток автоматически смещается в сторону рабочего хода на величину 2—3 мм и тем самым производится выборка люфта в сопряжениях. Краны-переключатели управляют работой отсчетно-силового механизма и обеспечивают синхронность работы прибора. Кроме того, с их помощью поток жидкости переключается из положения «титрование» («дозирование») в положение «набор». Кран-переключатель представляет собой два плоских диска, изготовленных из химически стойкого стекла и фторопласта-4. Плоскости дисков обработаны с высокой точностью. Дис-

ки прижимаются друг к другу пружинами, причем стеклянный диск неподвижен, а фторопластовый приводится во вращательное движение микроэлектродвигателем с редуктором. По окружности стеклянного диска расположены три отверстия, соединенные посредством штуцеров со шлангами, подающими дозируемую жидкость. На фторопластовом диске имеется паз, соединяющий между собой отверстия. В зависимости от положения фторопластового диска по отношению к стеклянному паз соединяет определенные отверстия, обеспечивая тем самым переключение потока жидкости в нужном направлении. Для ограничения угла поворота фторопластового диска на кране установлены два конечных выключателя, которые после срабатывания отключают двигатель крана и выдают команду на включение дозирующего узла.

Электрическая схема (схема управления) обеспечивает работу приборов на всех режимах: «набор», «титрование», «объем дозы» и т. д.

Приборы БА-1 и БА-2 полностью унифицированы. Различие между ними заключается в том, что в приборе БА-2 дополнительно установлен узел для дозирования постоянных объемов (5, 10, 15, 20 мл) анализируемого раствора. Дозирование титрующего раствора в обоих приборах производится с регулируемой скоростью (0,01—0,2 мл/с), максимальный объем дозы титрующего раствора — 25 мл. Использование прибора БА-1 в комплекте с программнозадающим устройством «Доза» обеспечивает автоматическое дозирование любого заданного объема от 1,00 до 25,00 мл с дискретностью задания дозы 0,01 мл. Предельная относительная погрешность дозирования жидкостей разработанными приборами не превышает $\pm 0,2\%$ (при $P=0,99$). Относительное среднее квадратическое отклонение объема дозы составляет не более 0,2%.

Поступила в редакцию
26/XII 1973 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
✓ Врублевская Л. В., Коллеров Д. К., Пискунова Л. П. Эталонная установка для воспроизведения единицы рН	5
✓ Горина М. Ю., Коллеров Д. К., Пискунова Л. П., Резник К. А. Исследование точности воспроизведения единицы рН	11
— Левченко Ю. Н., Малкова Э. М., Шевалье В. И., Царапкина Л. А. Эталонные буферные растворы для систем, содержащих более 50% этанола и их значения рН при температурах 25—40°C	19
— Левченко Ю. Н., Малкова Э. М., Царапкина Л. А. Стандартный потенциал хлорсеребряного электрода в водно-этанольных системах, содержащих более 50% этанола	28
✓ Бегунов А. А., Шустова В. Н. Конденсационно-гравиметрическая установка ВНИИМ	39
✓ Бегунов А. А., Богославский С. Л., Шейнина Е. Р. Весовая установка для аттестации газовых смесей	46
✓ Афанасьева Г. Ф., Коноплева Г. П., Степанов Л. П., Стульгинская Н. А. Создание образцовой аппаратуры в области измерения вязкости жидкостей	51
— Гуцин В. А. Динамический дозатор для поверки газовализаторов	55
— Гришакова Т. Е., Иванченко А. В., Опарина Т. В., Теплоухова Г. А. Приготовление поверочных и градуировочных газовых смесей, содержащих микроконцентрации хлора, электролитическим методом	64
— Левченко Ю. Н. Исследования электропроводности растворов лития янтарнокислого кислого и натрия салициловокислого в системе этанол—вода	68
✓ Домостроева Н. Г. Распределение нефтепродуктов в системе четыреххлористый углерод—вода	73
✓ Степанов Л. П., Сурикова Э. А. Исследование плотности диоктилсебадината и дибутилсебадината при температуре 20—100°C и нормальном атмосферном давлении	77
✓ Кондратенко М. И. Измерение плотности жидкости образцовыми ареометрами (денсиметрами)	81
✓ Степанов Л. П., Тихонова Л. И. Заменитель бензола при поверке ареометров	87
✓ Коноплева Г. П. Исследование поправки на влияние жидкости, остающейся на стенках измерительного резервуара капиллярного вискозиметра	91

— Пичкусов Р. Л., Симулик М. Д. Метрологические особенности измерения микроконцентраций газов, связанные с массопереносом . . .	97
✓ Юмашев Н. И. Универсальная программа расчета ЯМР-спектров молекул	106
✓ Круглякова М. А., Одоева Л. А. Определение содержания фенола в маслах дифференциальным спектрометрическим методом	111
✓ Коллеров Д. К., Круглякова М. А. Коэффициент преобразования концентрации фенолов в маслах при подготовке проб отгонкой с паром	117
— Гришакова Т. Е., Лойко Л. Д., Пархоменко Г. В., Тельпина Н. Я., Теплоухова Г. А., Черноухова В. И. Методы определения микроконцентрации химически активных газов	127
— Бандзеладзе А. Е., Кобяков И. Ф., Пушкарев В. В., Сунцова Г. Ф., Тюрин Ю. Н. Результаты сравнительных испытаний отечественных и зарубежных влагомеров зерна	132
— Запорожец А. С., Пушкарев В. В., Романов В. Г., Шуколокова Н. И. Согласование точностных характеристик приборов при построении поверочной схемы влагомеров твердых веществ и материалов	137
✓ Степанов Л. П. Расчет спиральной пружины с большими деформациями	147
✓ Горништейн Б. Я. Электронное устройство для автоматического поддержания температуры в термостатированном объекте	154
— Иванченко А. В., Малкова Э. М., Проскуриков А. Н. Автоматические дозирующие устройства для объемного химического анализа	159
Рефераты статей, опубликованных в сборнике	167

Г Е

О

П Я
Т М
Я

О

О

О

О

О

О

О

ИССЛЕДОВАНИЯ
В ОБЛАСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ
Труды метрологических институтов СССР
Выпуск 161 (221)

Редактор Л. Ф. Садовская
Техн. редактор З. Г. Вагер
Корректор Т. А. Камнева

Т-11190 Сдано в набор 08.05.74. Подп. к печати 10.07.75. Формат 60×90^{1/16}.
Бумага типографская № 1. Печ. л. 115. Уч.-изд. л. 9,66. Тираж 1500 экз.
Изд. № 3490/12. Цена 97 коп. Заказ № 4004

Издательство стандартов, Москва, Новопресненский пер., 3.

Набрано в типографии изд-ва «Московская правда».
Отпечатано в тип. «Московский печатник». Лялин пер., 6. Зак. 1794

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В СБОРНИКЕ

УДК 543.257.1.089.68

ЭТАЛОННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ ЕДИНИЦЫ pH

Л. В. Врублевская, Д. К. Коллеров, Л. П. Пискунова

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 5—10.

Приводится описание установки для точных измерений pH растворов. Даны основные ее характеристики. Илл. 3. Библ. 9.

УДК 543.257.1.089

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОЧНОСТИ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ ЕДИНИЦЫ pH

М. Ю. Горина, Д. К. Коллеров, Л. П. Пискунова, К. А. Резник

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 11—18.

Рассматривается погрешность воспроизведения единицы pH с помощью эталона. Дан теоретический анализ систематической составляющей и расчет случайной составляющей погрешности первичного эталона единицы pH. Проведено сравнение с результатами измерений в НБС США. Табл. 3. Библ. 8.

УДК 541.13.3

ЭТАЛОННЫЕ БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ ДЛЯ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ БОЛЕЕ 50% ЭТАНОЛА И ИХ ЗНАЧЕНИЯ pH ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 25—40°C

Ю. Н. Левченко, Э. М. Малкова, В. И. Шевалье, Л. А. Царапкина

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 19—27.

Произведен выбор эталонных буферных растворов для систем, содержащих 50, 70 и 90% этанола (по массе). Описаны методики подготовки веществ, необходимых для приготовления буферных растворов. Приведены результаты измерений э. д. с. водородно-хлорсеребряного элемента в буферных растворах в цепях без переноса и расчеты их значений pH при температурах 25, 35 и 40°C. Дана метрологическая оценка результатов. Табл. 3. Илл. 1. Библ. 17.

ТЕОРИЯ СТАТЕЙ ОБЪЕМНО-КАЧЕСТВЕННЫХ В СЕРИИ

В. А. Шендерович

МЕТОДИКА РАБОТЫ ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ ИЗМЕНЕНИИ

В. А. Шендерович, Л. П. Шендерович, Л. П. Шендерович

В работе описаны методы работы при последовательном изменении параметров системы. Приведены примеры расчетов. Работа выполнена в соответствии с заданием ЦСН, от 18.02.1972 г. № 1-72.

Приведены методы работы при последовательном изменении параметров системы. Приведены примеры расчетов. Работа выполнена в соответствии с заданием ЦСН, от 18.02.1972 г. № 1-72.

В. А. Шендерович

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОЧНОСТИ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ ЕДИНИЦЫ

В. А. Шендерович, Л. П. Шендерович, К. А. Шендерович

Исследована точность воспроизведения единиц. Приведены примеры расчетов. Работа выполнена в соответствии с заданием ЦСН, от 18.02.1972 г. № 1-72.

Исследована точность воспроизведения единиц. Приведены примеры расчетов. Работа выполнена в соответствии с заданием ЦСН, от 18.02.1972 г. № 1-72.

В. А. Шендерович

В. А. Шендерович

В. А. Шендерович

РАБОТА ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ ИЗМЕНЕНИИ

В. А. Шендерович

В. А. Шендерович, Л. П. Шендерович, К. А. Шендерович

В работе описаны методы работы при последовательном изменении параметров системы. Приведены примеры расчетов. Работа выполнена в соответствии с заданием ЦСН, от 18.02.1972 г. № 1-72.

СТАНДАРТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ХЛОРСЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ БОЛЕЕ 50% ЭТАНОЛА

Ю. И. Левченко, Э. М. Малкова, Л. А. Царапкина

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 28—38.

Приведены результаты определения потенциала хлорсеребряного электрода E° в системах, содержащих 50, 70 и 90% этанола (по массе) при температурах 25, 35 и 40°C. Установлены оптимальные условия эксперимента и регламентированы методики приготовления растворов и электродов, а также расчета E° . Дана метрологическая оценка результатов. Табл. 6. Илл. 1. Библ. 19.

КОНДЕНСАЦИОННО-ГРАВИМЕТРИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ВНИИМ

А. А. Бегунов, В. Н. Шустова

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 39—45.

Создана и исследована конденсационно-гравиметрическая установка высшей точности для определения содержания водяных паров в воздухе (газе). Установка воспроизводит конденсационно-гравиметрический метод, заключающийся в разделении влажного газа на водяной пар и сухой газ и измерении масс каждого из них. Проведен анализ источников случайной и систематической погрешностей. Илл. 3. Библ. 4.

ВЕСОВАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ АТТЕСТАЦИИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

А. А. Бегунов, С. Л. Богуславский, Е. Р. Шейнина

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 46—50.

Разработана и исследована установка для приготовления образцовых газовых смесей, выполненная на базе стандартных весов ВЛО-5кг-1 и стандартных баллонов. Установка обеспечивает приготовление смесей в диапазоне 1—99% с абсолютной погрешностью $(1-2) \cdot 10^{-3}$.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
 THE EAST-ASIAN LIBRARY
 525 EAST 57TH STREET
 CHICAGO, ILL.

Dr. W. H. Wood, 1000 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

Dear Sir: I have the honor to acknowledge the receipt of your letter of the 10th inst. and in reply to inform you that the same has been forwarded to the proper authorities for their consideration.

I am, Sir, very respectfully,
 Yours truly,
 W. H. Wood

1917

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
 THE EAST-ASIAN LIBRARY
 525 EAST 57TH STREET
 CHICAGO, ILL.

Dr. W. H. Wood, 1000 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

Dear Sir: I have the honor to acknowledge the receipt of your letter of the 10th inst. and in reply to inform you that the same has been forwarded to the proper authorities for their consideration.

I am, Sir, very respectfully,
 Yours truly,
 W. H. Wood

1917

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
 THE EAST-ASIAN LIBRARY
 525 EAST 57TH STREET
 CHICAGO, ILL.

Dr. W. H. Wood, 1000 North Dearborn Street, Chicago, Ill.

Dear Sir: I have the honor to acknowledge the receipt of your letter of the 10th inst. and in reply to inform you that the same has been forwarded to the proper authorities for their consideration.

I am, Sir, very respectfully,
 Yours truly,
 W. H. Wood

УДК 532.137.089.68

СОЗДАНИЕ ОБРАЗЦОВОЙ АППАРАТУРЫ В ОБЛАСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

Г. Ф. Афанасьева, Г. П. Коноплева, Л. С. Степанов, И. А. Стульгинская

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 51—54.

Дается характеристика нового образцового вискозиметра с висязим уровнем типа Уббелюде. Приводятся расчетные параметры и метод аттестации. Табл. 2. Библ. 2.

УДК 543.271.089.62

ДИНАМИЧЕСКИЙ ДОЗАТОР ДЛЯ ПОВЕРКИ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

В. А. Гуцин

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 55—63.

Изложена теория капиллярного динамического дозатора, используемого при поверке газоанализаторов. Особенностью дозатора является применение потока газа-носителя одновременно для получения смеси и удаления газа-загрязнителя из змеевиковой емкости. Прибор переносной, автономного действия. Илл. 2. Библ. 10.

УДК 542.71

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПОВЕРОЧНЫХ И ГРАДУИРОВАННЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРА, ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Т. Е. Гришаква, А. В. Иванченко, Т. В. Опарина, Г. А. Теплоухова

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 64—67.

Исследована возможность применения электролитического дозирования хлора для получения градуировочных и поверочных газовых смесей. Предложена конструкция электролизера, позволяющая устранить побочные явления. Выход хлора по току 97—99%.

Метод электролитического дозирования использован для получения газовых смесей с концентрацией хлора от $1 \cdot 10^{-4}$ до 50 мг/л. Разработан источник постоянного стабилизированного тока для питания электролизера. Табл. 1. Илл. 3. Библ. 3.

ТЕ

ро-

ля
мы
и

ГО

ю-

1-2
ю-
за-
ш-

ст-
се-

СОДЕРЖАНИЕ ОБОЗРЕНИЯ АННОТИРОВАННЫХ В ОБЛАСТИ НАУКИ И ТЕХНИКИ РАБОТ

1. В. А. Козлов, В. С. Козлов, В. С. Козлов. Исследования в области физико-математических наук. 1978-1979 гг. 1-10.

2. В. А. Козлов

3. В. А. Козлов

4. В. А. Козлов, В. С. Козлов, В. С. Козлов. Исследования в области физико-математических наук. 1978-1979 гг. 11-20.

5. В. А. Козлов

6. В. А. Козлов, В. С. Козлов, В. С. Козлов. Исследования в области физико-математических наук. 1978-1979 гг. 21-30.

7. В. А. Козлов, В. С. Козлов, В. С. Козлов. Исследования в области физико-математических наук. 1978-1979 гг. 31-40.

8. В. А. Козлов, В. С. Козлов, В. С. Козлов. Исследования в области физико-математических наук. 1978-1979 гг. 41-50.

УДК 541.132.081.7+541.133.08

ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ЛИТИЯ ЯНТАРНОКИСЛОГО И НАТРИЯ САЛИЦИЛОВОКИСЛОГО В СИСТЕМЕ ЭТАНОЛ — ВОДА

Ю. Н. Левченко

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 68—72.

Определена эквивалентная электропроводность растворов лития янтарнокислого и натрия салициловокислого в 90-процентном этаноле. На основании экспериментальных данных по уравнению Фуосса — Онзагера рассчитана предельная эквивалентная электропроводность и степень диссоциации. Показано, что в пределах концентрации 0,005—0,01 моль/кг соли диссоциируют не полностью. Сделан вывод о необходимости учета неполноты диссоциации буферных солей в 90-процентном этаноле. Табл. 4. Библ. 10.

УДК 541.123.28:665.65

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ В СИСТЕМЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД — ВОДА

Н. Г. Домострова

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 73—76.

Приведены результаты исследования коэффициентов распределения в системах нефтепродукты — четыреххлористый углерод—вода. Показано, что для ряда нефтепродуктов могут быть приняты усредненные значения коэффициентов, определяющие количественные данные по растворимости в пределах отклонений ~3%. Табл. 1. Илл. 2. Библ. 2.

УДК 531.756:541.452

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ ДИОКТИЛСЕБАЦИНАТА И ДИБУТИЛСЕБАЦИНАТА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 20—100°C И НОРМАЛЬНОМ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Л. П. Степанов, Э. А. Сурикова

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 77—80.

Даны результаты экспериментального исследования плотности двух партий диоктилсебацата и двух партий дибутилсебацата при температуре 20—100°C и нормальном атмосферном давлении. Установлены прямые зависимости плотности пластификаторов от температуры, позволяющие подсчитывать ее в данном диапазоне температур с погрешностью 0,03%.

ТЕ

ро-

ля
мы
н

ГО

ро-

А-2
ро-
Ба-
зи-

ет-
не-

УДК 531.756.3.089.62

ИЗМЕРЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТИ ОБРАЗЦОВЫМИ АРЕОМЕТРАМИ (ДЕНСИМЕТРАМИ)

М. И. Кондратенко

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 81—86.

Показано, что образцовые ареометры можно применять для измерения плотности светлых жидкостей. Приведены результаты исследований плотности дибутилсебадната в диапазоне температур от 10 до 60°C. Рассмотрены методы исключения систематических погрешностей. Даны формулы для определения поправок на расширение стекла ареометра от нагревания и на изменение капиллярных постоянных жидкостей, обусловленных изменением как температуры, так и характера контролируемых жидкостей. Табл. 1. Библ. 3.

УДК 531.756.3.089.6:621.315.615.2

ЗАМЕНИТЕЛЬ БЕНЗОЛА ПРИ ПОВЕРКЕ АРЕОМЕТРОВ

Л. П. Степанов, Л. И. Тихонова

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 87—90.

Приведены результаты экспериментальных исследований, показавших возможность использования трансформаторного масла и его смесей с бензином и керосином в качестве заменителей бензола. Применение нетоксичного трансформаторного масла улучшит условия труда при изготовлении и поверке ареометров. Табл. 2.

УДК 532.137.2.088

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОПРАВКИ НА ВЛИЯНИЕ ЖИДКОСТИ, ОСТАЮЩЕЙСЯ НА СТЕНКАХ ИЗМЕРИТЕЛЬНОГО РЕЗЕРВУАРА КАПИЛЛЯРНОГО ВИСКОЗИМЕТРА

Г. П. Коноплева

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 91—96.

Приводятся результаты экспериментального и теоретического определения количества жидкости, остающейся на стенках измерительных резервуаров капиллярных вискозиметров. Экспериментальные исследования выполнены весовым и объемным методами. Показано, что для капиллярных вискозиметров свободного истечения можно пренебречь поправками на количество оставшейся на стенках приборов жидкости. Библ. 9.

ИЗВЕЩАНИЕ ОБ ИТОГАХ РАБОТЫ КОМИТЕТА
ПО ВОПРОСАМ ВОССТАВКИ И РАБОТЫ

1920 г.

Исследования и работы по вопросам восстания и работы
в области восстания и работы в области восстания и работы

Исследования и работы по вопросам восстания и работы
в области восстания и работы в области восстания и работы

1920 г.

ИЗВЕЩАНИЕ ОБ ИТОГАХ РАБОТЫ КОМИТЕТА
ПО ВОПРОСАМ ВОССТАВКИ И РАБОТЫ

1920 г.

Исследования и работы по вопросам восстания и работы
в области восстания и работы в области восстания и работы

Исследования и работы по вопросам восстания и работы
в области восстания и работы в области восстания и работы

1920 г.

ИЗВЕЩАНИЕ ОБ ИТОГАХ РАБОТЫ КОМИТЕТА
ПО ВОПРОСАМ ВОССТАВКИ И РАБОТЫ

1920 г.

Исследования и работы по вопросам восстания и работы
в области восстания и работы в области восстания и работы

Исследования и работы по вопросам восстания и работы
в области восстания и работы в области восстания и работы

УДК 543.271.089

**МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ
МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ГАЗОВ, СВЯЗАННЫЕ С МАССОПЕРЕНОСОМ**

Р. Л. Пинхусович, М. Д. Симулик

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 97—105.

Рассматривается влияние сорбционных явлений и массопереноса в местах соединений на погрешности определений микроконцентраций газов. Приводятся результаты экспериментов. Табл. 3. Илл. 5. Библ. 3.

УДК 539.143.43.001.24

УНИВЕРСАЛЬНАЯ ПРОГРАММА РАСЧЕТА ЯМР СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ

Н. И. Юмашев

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 106—110.

Рассматривается программа расчетов ЯМР спектров молекул в изотропном и анизотропном окружении. Обсуждается возможность применения алгоритма Фергюссона и Марквордта для построения матрицы состояния спиновой системы, находящейся в анизотропном окружении. Библ. 11.

ВНЕШНЯЯ ПОЛИТИКА СССР В 1917 ГОДУ

В. И. Ленин

Вопросы внешней политики СССР в 1917 году. Доклад на заседании ЦК РКП(б) 22 июля 1917 г.

Вопросы внешней политики СССР в 1917 году. Доклад на заседании ЦК РКП(б) 22 июля 1917 г.

ВНЕШНЯЯ ПОЛИТИКА СССР В 1917 ГОДУ

В. И. Ленин

Вопросы внешней политики СССР в 1917 году. Доклад на заседании ЦК РКП(б) 22 июля 1917 г.

Вопросы внешней политики СССР в 1917 году. Доклад на заседании ЦК РКП(б) 22 июля 1917 г.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФЕНОЛА В МАСЛАХ
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

М. А. Круглякова, Л. А. Одоева

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 111—116.

Приведено описание спектрометрического дифференциального метода определения содержания фенолов в маслах, позволяющего исключить систематические погрешности, обусловленные влиянием посторонних примесей. Даны результаты экспериментальной проверки метода. Илл. 2. Библ. 6.

**КОЭФФИЦИЕНТ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ
КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕНОЛОВ В МАСЛАХ ПРИ ПОДГОТОВКЕ
ПРОБ ОТГОНКОВ С ПАРОМ**

Д. К. Коллеров, М. А. Круглякова

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 117—126.

Рассматриваются способы подготовки проб для физико-химических анализаторов содержания фенолов в маслах селективной очистки. Обоснован выбор отгонки фенолов с водяным паром. Исследуются особенности процесса отгонки и даются рекомендации по выбору его оптимальных параметров. Илл. 4. Библ. 8.

ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ
 ИОНОВ АММОНИА И ИОНОВ АММОНИЯ

И. А. Кривов, Л. А. Сидорова

Изучены комплексообразование в растворах аммония и аммония. Показано, что в растворах аммония и аммония образуются комплексы аммония и аммония. Результаты экспериментов приведены в таблице. См. также статью ИОНОВ АММОНИА И ИОНОВ АММОНИА в журнале ХИМИЯ, том III, 1957, с. 111-112.

Изучены комплексообразование в растворах аммония и аммония. Показано, что в растворах аммония и аммония образуются комплексы аммония и аммония. Результаты экспериментов приведены в таблице. См. также статью ИОНОВ АММОНИА И ИОНОВ АММОНИА в журнале ХИМИЯ, том III, 1957, с. 111-112.

КОМПЛЕКСЫ АММОНИА И ИОНОВ АММОНИА
 В РАСТВОРАХ АММОНИА И АММОНИА

И. А. Кривов, Л. А. Сидорова

Изучены комплексообразование в растворах аммония и аммония. Показано, что в растворах аммония и аммония образуются комплексы аммония и аммония. Результаты экспериментов приведены в таблице. См. также статью ИОНОВ АММОНИА И ИОНОВ АММОНИА в журнале ХИМИЯ, том III, 1957, с. 111-112.

Изучены комплексообразование в растворах аммония и аммония. Показано, что в растворах аммония и аммония образуются комплексы аммония и аммония. Результаты экспериментов приведены в таблице. См. также статью ИОНОВ АММОНИА И ИОНОВ АММОНИА в журнале ХИМИЯ, том III, 1957, с. 111-112.

**МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ
ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ГАЗОВ**

*Т. Е. Гришакова, Л. Д. Лойко, Г. В. Пархоменко, Н. Я. Телькина,
Г. А. Теплоухова, В. И. Черноухова*

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 127—131.

Предложены фотоколориметрические методы определения микроконцентраций хлора, озона, сернистого ангидрида и сероводорода для аттестации градуировочных и поверочных газовых смесей. Методы основаны на использовании одних и тех же реагентов: элементарного йода, йодистого калия и *N*-диметил-*p*-фенилендиамина. Табл. 3. Библ. 5.

УДК 389.64

**РЕЗУЛЬТАТЫ СРАВНИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ
И ЗАРУБЕЖНЫХ ВЛАГОМЕРОВ ЗЕРНА**

*А. Е. Бандзелядзе, И. Ф. Кобяков, В. В. Пушкарев,
Г. Ф. Сунцова, Ю. Н. Тюрин*

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 132—136.

На основе анализа метрологической оценки отечественных и зарубежных влагомеров зерна даны рекомендации по проведению работ в области акватметрии зерна и продуктов его переработки. Табл. 2. Библ. 5.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ УПРУГОСТИ АКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Л. А. Бондарь, В. В. Козлов, А. В. Козлов, В. В. Козлов,
Л. А. Бондарь, В. В. Козлов, А. В. Козлов, В. В. Козлов

Известия Академии наук СССР, серия физико-математические науки, 1977, № 12, с. 222-225

Представлены методы определения коэффициентов упругости активных элементов в цепи с индуктивной нагрузкой. Показано, что для определения коэффициентов упругости активных элементов в цепи с индуктивной нагрузкой необходимо измерять амплитуды и фазы напряжений на элементах цепи и на индуктивной нагрузке. Показано, что для определения коэффициентов упругости активных элементов в цепи с индуктивной нагрузкой необходимо измерять амплитуды и фазы напряжений на элементах цепи и на индуктивной нагрузке.

1977

РАСЧЕТЫ КОЭФФИЦИЕНТОВ НЕУПРУГОСТИ И ПАССИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЦЕПИ

Л. А. Бондарь, В. В. Козлов, В. В. Козлов, В. В. Козлов,
Л. А. Бондарь, В. В. Козлов, В. В. Козлов, В. В. Козлов

Известия Академии наук СССР, серия физико-математические науки, 1977, № 12, с. 226-229

Показано, что для определения коэффициентов неупругости и пассивных элементов в цепи с индуктивной нагрузкой необходимо измерять амплитуды и фазы напряжений на элементах цепи и на индуктивной нагрузке. Показано, что для определения коэффициентов неупругости и пассивных элементов в цепи с индуктивной нагрузкой необходимо измерять амплитуды и фазы напряжений на элементах цепи и на индуктивной нагрузке.

**СОГЛАСОВАНИЕ ТОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИБОРОВ
ПРИ ПОСТРОЕНИИ ПОВЕРОЧНОЙ СХЕМЫ ВЛАГОМЕРОВ ТВЕРДЫХ
ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ**

А. С. Запорожец, В. В. Пушкарев, В. Г. Романов, Н. И. Шуколюкова

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 137—146.

Обоснованы требования к точности рабочих, образцовых и эталонных средств измерения влажности твердых веществ и материалов. Определены задачи и пути решения проблемы единства измерений влажности. Табл. 3. Библ. 5.

СТЕ

гро-

для
емы
и и

РАСЧЕТ СПИРАЛЬНОЙ ПРУЖИНЫ С БОЛЬШИМИ ДЕФОРМАЦИЯМИ

Л. П. Степанов

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 147—153.

Изложен метод вычисления расстояния от точки закрепления конца спиральной измерительной пружины до ее оси, при котором она работает в пределах заданных углов закручивания (в несколько оборотов) без трения. Илл. 3. Библ. 3.

ГО

гро-

А-2
гро-
ба-
жен-
жет-
не-

СОВЕТСКОМУ НАРОДУ И ВОЙСКАМ
НАШЕЙ АРМИИ И ФЛОТУ
В ПЕРИОД ВОЙНЫ

Война — это борьба за свободу и независимость нашей Родины. Мы должны быть готовы к любой жертве ради победы над врагом. Каждый из нас должен внести свой вклад в общее дело. Мы должны быть смелыми, стойкими и выносливыми. Мы должны быть готовы к любой жертве ради победы над врагом.

СОВЕТСКОМУ НАРОДУ И ВОЙСКАМ
НАШЕЙ АРМИИ И ФЛОТУ
В ПЕРИОД ВОЙНЫ

Война — это борьба за свободу и независимость нашей Родины. Мы должны быть готовы к любой жертве ради победы над врагом. Каждый из нас должен внести свой вклад в общее дело. Мы должны быть смелыми, стойкими и выносливыми. Мы должны быть готовы к любой жертве ради победы над врагом.

УДК 621.362.2:536.581

ЭЛЕКТРОННОЕ УСТРОЙСТВО ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКОГО ПОДДЕРЖАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ В ТЕРМОСТАТИРОВАННОМ ОБЪЕКТЕ

Б. Я. Горштейн

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 154—158.

Приводится описание электронного устройства, предназначенного для управления работой термобатарей. Для повышения экономичности схемы усилитель мощности снабжен индикатором полярности входного сигнала и коммутирующим устройством. Илл. 2. Библ. 2.

УДК 543.24.08—52

АВТОМАТИЧЕСКИЕ ДОЗИРУЮЩИЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ ОБЪЕМНОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

А. В. Иванченко, Э. М. Малкова, А. А. Проскуриков

«Исследования в области физико-химических измерений». Труды метрологических институтов СССР, вып. 161 (221), 1975, с. 159—161.

Разработаны малогабаритные автоматические бюретки типов БА-1 и БА-2 для использования в качестве дозирующих устройств при проведении титрометрического анализа как с визуальным, так и инструментальным способами индикации точки конца титрования. Рассмотрены конструктивные особенности и принцип действия.

Предельная относительная погрешность дозирования жидкостей бюретками не превышает $\pm 0,2\%$. Относительное среднее квадратическое отклонение объема дозы составляет не более $0,2\%$.

АВТОМАТИЧЕСКОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ТЕОРЕМЫ
О РАВЕНСТВЕ ТРИКОМ И РАДИАЛЬНОСТИ

В. П. Козлов

Известно, что в области комплексного анализа, посвященной доказательству теоремы Триком и радиальности, в настоящее время накоплено большое количество результатов.

В настоящей работе рассматривается вопрос о возможности автоматического доказательства теоремы Триком и радиальности с помощью метода автоматического доказательства теорем. В работе приводятся результаты, полученные с помощью автоматического доказательства теорем.

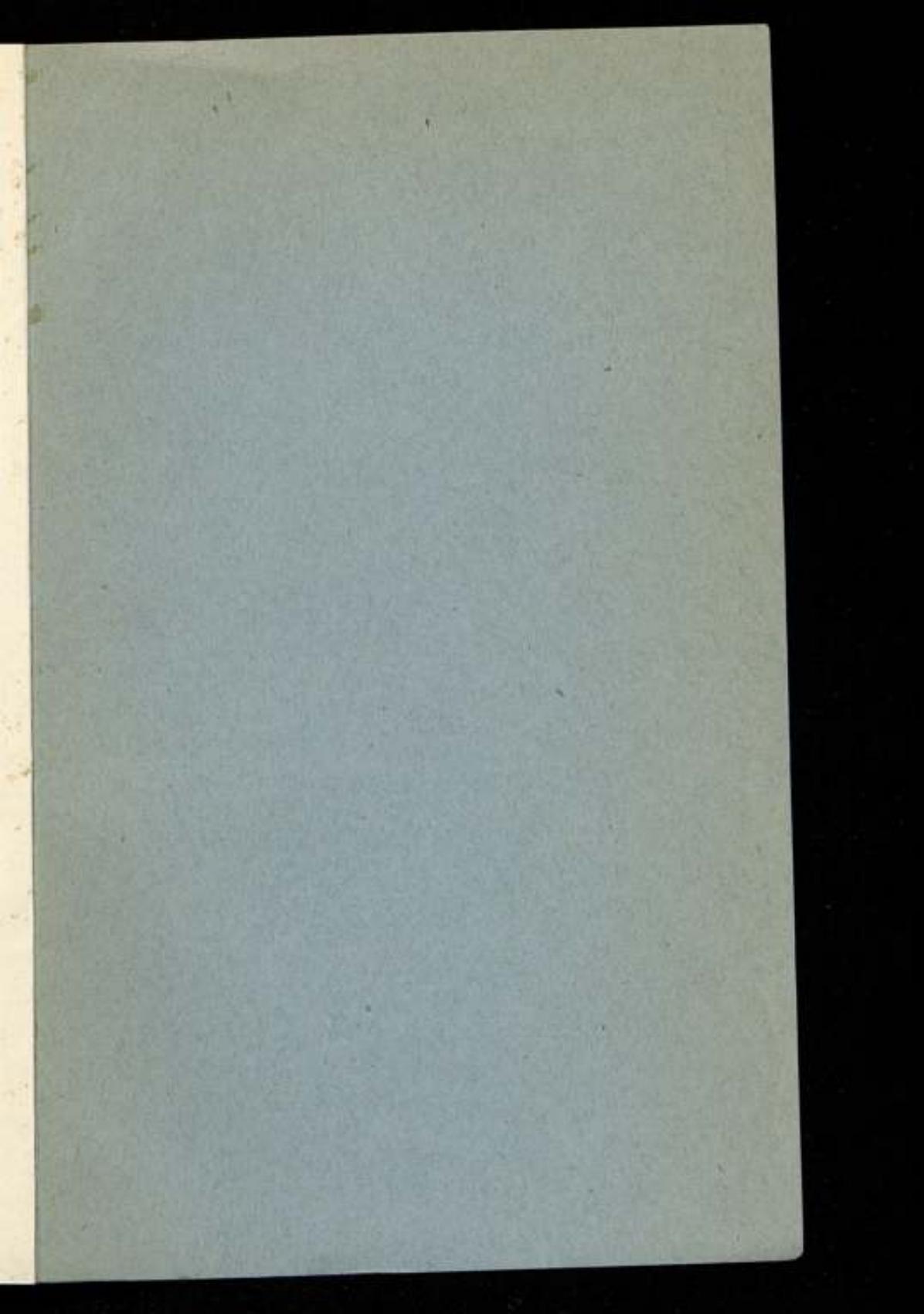
1956-57

АВТОМАТИЧЕСКОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ТЕОРЕМЫ
О РАВЕНСТВЕ ТРИКОМ И РАДИАЛЬНОСТИ

В. П. Козлов, В. П. Козлов, В. П. Козлов

Известно, что в области комплексного анализа, посвященной доказательству теоремы Триком и радиальности, в настоящее время накоплено большое количество результатов.

В настоящей работе рассматривается вопрос о возможности автоматического доказательства теоремы Триком и радиальности с помощью метода автоматического доказательства теорем. В работе приводятся результаты, полученные с помощью автоматического доказательства теорем.



Цена 97 коп.