

об'ємних лічильників – мала похибка і порівняно широкий діапазон вимірювань.

В основному, застосовують лічильники з овальними зубчастими колесами (рис. 5.1.1.).

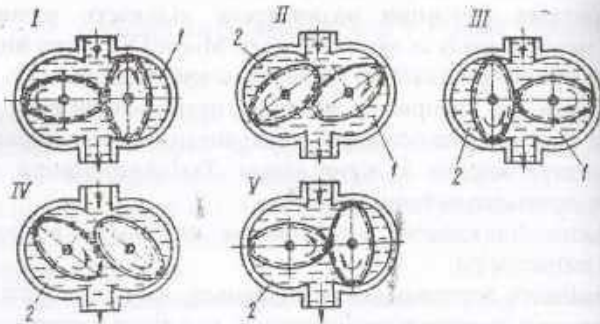


Рис. 5.1.1. Схема лічильника з овальними колесами.

1, 2 - фіксовані об'єми рідини в камерах лічильника

Проходячи через лічильник, потік рідини втрачає частину своєї енергії на обертання овальних коліс. Залежно від розташування коліс відносно входу потоку рідини кожне з них по чергово або веде, або веде його. При обертанні овальних коліс періодично відсікається певний об'єм рідини, обмежений овалом коліс і стінкою вимірювальної камери. За один оберт коліс відсікається чотири певних об'єми рідини, які в сумі дорівнюють вільному об'єму вимірювальної камери лічильника.

Кількість рідини, що пройшла через лічильник, визначають за числом обертів овальних коліс. У положенні I рідина обертає праве колесо за годинниковою стрілкою, а праве колесо обертає ліве проти годинникової стрілки. В цьому положенні праве колесо відсікає певний об'єм рідини 1. В положенні II ліве колесо закінчує відсікання нового об'єму рідини 2, а праве виштовхує раніше відсічений його об'єм 1 у вихідний патрубок лічильника. В цьому положенні обертальний момент передається на обидва колеса. В положенні III ведучим є ліве колесо, яке до цього моменту вже відсікло об'єм 2. Воно обертає праве колесо за годинниковою стрілкою. Подальше обертання коліс проходить аналогічно (положення IV і V).

Для вимірювання об'ємів дуже в'язких рідин (мазут та інші) в лічильниках передбачають парову сорочку. Лічильники з овальними колесами випускають для трубопроводів різних діаметрів трубопроводів при робочому тиску до 1,57 МПа. Втрата напору від установки лічильника становить приблизно 0,02 МПа, похибка приладів становить $\pm 0,5\%$.

§ 5.1.2. Швидкісні лічильники для рідин

Швидкісні лічильники для вимірювання кількості рідин працюють за принципом вимірювання середньої швидкості потоку, що рухається.

Об'ємна витрата Q рідини зв'язана із середньою швидкістю потоку співвідношенням:

$$Q = v_{\text{ср}} \cdot S, \quad (5.1.8)$$

де $v_{\text{ср}}$ – середня швидкість руху речовини, м/с;

S – площа поперечного перерізу потоку, м².

Кількість рідини, що пройшла через прилад, пропорційна частоті обертання крильчастої турбіни, розміщеної на шляху потоку. Вважають, що частота обертання турбіни пропорційна швидкості потоку, тобто:

$$n = c v_{\text{ср}} \quad (5.1.9)$$

де n – частота обертання турбіни; c – коефіцієнт пропорційності, який характеризує механічні і гідравлічні властивості приладу.

Таким чином, впливає, що частота обертання турбіни також пропорційна витратам рідини. Проте при малих витратах ця залежність не підтверджується через протікання рідини через щілини між крильцями турбіни і корпусом лічильника, а також через тертя в опорах рухомої системи. Для зменшення сили тертя турбіни її вісь виготовляють із легких матеріалів.

Частота обертання турбіни лічильника в значній мірі залежить від характеристики потоку. Для зменшення турбулентності потоку перед турбіною зі сторони входу рідини встановлюють струменевипрямляч, а після турбіни трубопроводу до і після лічильника роблять прямими.

Залежно від форми турбіни швидкісні лічильники розділяються на дві групи: з гвинтовою і крильчастою турбіною.

Гвинтові турбіни розміщують паралельно вимірюваному потоку, крильчасті – перпендикулярно до нього.

Частота обертання гвинтової турбіни пропорційна швидкості потоку рідини і обернено пропорційна кроку крильця гвинта, тобто:

$$n = k v_{\text{ср}} / L, \text{ або } n = kQ / LS, \quad (5.1.10)$$

де k – постійна приладу; L – крок крильця гвинта турбіни; Q – об'ємні витрати рідини; S – площа попереднього січення потоку.

На рис. 5.1.2. показаний швидкісний лічильник з гвинтовою турбіною, закріпленою на горизонтальній осі. В корпусі з фланцями для приєднання до трубопроводу встановлена турбіна з крильцями, вигнутими по гвинтовій лінії. Турбіну виготовляють з пластмаси (при температурі вимірюваного середовища до 30°C) або із сталі (при більш високих температурах рідини).

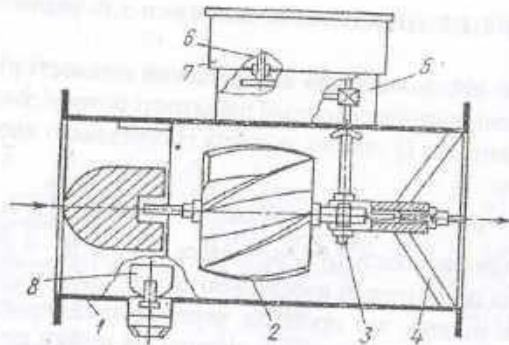


Рис. 5.1.2. Схема швидкохідного лічильника рідини з гвинтовою турбінкою
1-корпус; 2-турбінка; 3-підшипник; 4-хрестовина підшипника;
5-редуктор; 6-ущільнювач; 7-лічильний механізм

Вісь і тіло турбінки виготовляють пустотілими для зменшення сили ваги і тиску на цапфу опори. На осі турбінки перед заднім підшипником 3, закріпленим на хрестовині 4, насаджена черв'ячна пара, яка передає обертання редуктору 5. Від механізму рух передається через вісь, що проходить через ущільнювач 6, лічильному механізму 7.

Лічильний механізм герметично ізольований від корпусу приладу. Перед турбінкою зі сторони входу рідини встановлений струменевипрямляч, який складається із декількох радіально закріплених прямих пластин. Кінець однієї із пластин струменевипрямляча повертається навколо вертикальної осі, утворюючи лопатку 8, яка використовується для регулювання лічильника через важільний пристрій.

Для кожного лічильника існує певна величина витрат, покази, нижчі за цю величину спричиняють низьку точність вимірювання. Точна робота лічильника можлива в тому випадку, коли розподіл швидкостей по перерізу потоку відповідає градуйованому розподілу. Наявність місцевих опорів (вентилів, колін, засувок) поблизу приладу викликає появу додаткових похибок; тому при встановленні приладу необхідно передбачити перед ним пряму ділянку трубопроводу довжиною $(8-10) D$, а після нього – довжиною, не меншою $5 D$ (де D – внутрішній діаметр трубопроводу).

Залежно від способу підводу рідини до турбінки лічильники з крильчастою турбінкою поділяються на одноструйні (рис. 5.1.3, а) і багатоструйні (рис. 5.1.3 б). В обох випадках рідина підводиться тангенціально до крилець турбінки.

Оскільки поверхня струменевипрямляча недостатньо розвинута перед лічильником і за ним повинні бути прямі ділянки труби довжиною, відповідно, $30D$ і $15D$. Калібр лічильника може бути меншим за діаметр

трубопроводу. В цьому випадку лічильники встановлюють з конічним з'єднанням. Швидкохідні лічильники розраховані на робочий тиск рідини до 10 MPa і температуру до 40°C . Похибка лічильників залежно від витрат становить $\pm 2 - 5 \%$.

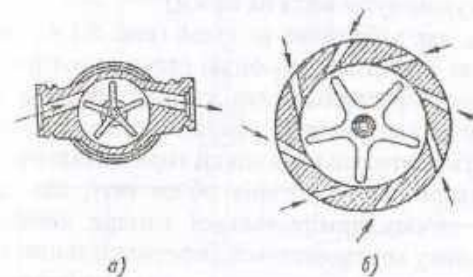


Рис. 5.1.3. Схеми руху рідини в одноструйному (а) і багатоструйному (б) лічильниках

§ 5.1.3. Лічильники кількості газів

Серед лічильників для газів найбільш розповсюдженими є ротарні лічильники (рис. 5.1.4).

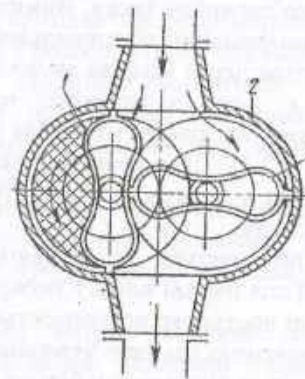


Рис. 5.1.4. Схема принципу роботи ротарного лічильника
1-ротори лічильника; 2-кожух лічильника

Вони призначені для вимірювання великої кількості газу. Лічильник складається із кожуха 2, всередині якого обертаються на паралельних горизонтальних валах ротори 1. Вали роторів з'єднані зубчатими колесами, які знаходяться назовні кожуха 2. Від одного із валів

обертання передається лічильному механізму. Шарико-роликопідшипники валів, а також зубчаті колеса знаходяться в масляних ваннах і поміщені в картери. Тонкий валик, що з'єднує вал ротора лічильним механізмом, проходить через сальник в стіні картера. Відстань між роторами і кожухом дуже мала (0,12 мм).

У положенні, яке зображено на схемі (рис. 5.1.4.), правий ротор обертається під дією газу (тиск по обидві сторони ротора однаковий). На верхню частину лівого ротора діє газ з більш високим тиском, чим на нижній, тому лівий ротор повертається, тягнучи за собою правий. Коли правий ротор стоїть вертикально, а лівий горизонтально, то він повертається лівий. За один поворот обох роторів об'єм газу, що проходить через прилад, дорівнює об'єму вимірювальної камери лічильника. Перенос тиску газу в лічильнику контролюється диференціальним манометром.

Ротаційні лічильники застосовують для вимірювання витрат газу від 40 до 10000 м³/годину. Похибка вимірювань складає $\pm 2-3\%$. Лічильник допускає короткочасне перевантаження до 30 %.

5.2. Витратоміри змінного перепаду тиску

§ 5.2.1. Основи теорії

Найбільш розповсюдженим методом вимірювання витрат рідин, пари, газу є метод змінного перепаду тиску. Вимірювання витрат за цим методом базується на вимірюванні потенціальної енергії (статичного тиску) речовини, що протікає через місцеве звуження у трубопроводі. У вимірювальній техніці в ролі звужуючих пристроїв (первинних перетворювачів) використовують діафрагми, сопла і трубу Вентурі.

Діафрагма (рис. 5.2.1) це тонкий диск, встановлений в трубопроводі так, щоб отвір в диску був концентричним внутрішньому контуру перерізу трубопроводу.

Звуження потоку починається до діафрагми, потім на деякій відстані за нею завдяки дії сил інерції потоку звужується до мінімального перерізу (діаметр d_2), а далі поступово розширюється до повного перерізу трубопроводу. Перед діафрагмою і за нею утворюються зони з вихровим рухом, причому зона вихорів за діафрагмою більша, ніж перед нею.

Тиск потоку біля стінки трубопроводу дещо збільшується через підпору перед діафрагмою і знижується до мінімуму за діафрагмою в найбільш вузькому перерізі потоку. Далі, в міру розширення струменя, тиск потоку біля стінки знову підвищується, але не досягає попереднього значення. Втрата частини тиску P_n визначається головним чином втратою енергії на тертя і завихрення.

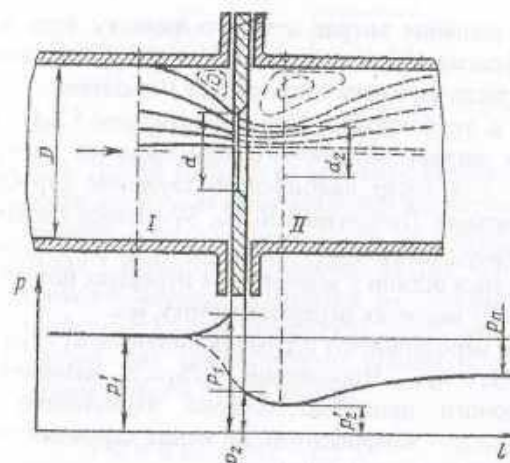


Рис. 5.2.1. Характер потоку і графік розподілу статичного тиску при установці звужуючого пристрою в трубопроводі

Зміна тиску потоку по осі трубопроводу практично співпадає із зміною тиску біля його стінки, за винятком ділянки перед діафрагмою і безпосередньо в ній, де тиск потоку по осі трубопроводу знижується (стріхова лінія). Різниця тисків $P_1 - P_2$ є перепадом, який залежить від витрат середовища, що протікає через трубопровід середовища.

Характер потоку і розподіл тиску однакові у звужуючих пристроях всіх типів. Оскільки струмінь, що витікає через сопло, майже не відхиляється від його профільованої частини, втрати на завихрення виникають, в основному, за соплом, тому залишкова втрата тиску P_n у соплі менша, ніж у діафрагмі.

Ще менші втрати тиску P_n у трубі Вентурі, профіль якої близький до перерізу потоку, що проходить через звуження.

Із трьох типів звужуючих пристроїв найбільш часто використовують діафрагму.

При вимірюванні витрат методом змінного перепаду тиску протікаюча рідина повинна повністю заповнювати весь переріз трубопроводу і звужуючого пристрою; потік у трубопроводі повинен бути постійним; фазовий склад речовини не повинен змінюватися при її проходженні через звужуючі пристрої (рідина не повинна випаровуватися, пара повинна залишатися в перегрітому стані тощо).

Теорія й основні рівняння методу змінного перепаду тисків однакові для всіх типів звужуючих пристроїв, відрізняються лише деякі коефіцієнти в рівняннях, які визначаються дослідним шляхом.

Виведемо рівняння витрат для того випадку, коли в трубопроводі встановлена діафрагма і по трубопроводу протікає нестискувана рідина, густина якої до і після звуження залишається незмінною.

Виділимо в трубопроводі два перерізи (рис. 5.2.1): I – переріз, до якого ще немає впливу звужуючого пристрою на характер потоку в трубопроводі; II – в місці найбільшого звуження струменя на деякій відстані за діафрагмою. Позначимо: S_1, S_0, S_2 – площі поперечного перерізу трубопроводу, отвору діафрагми і найвужчого місця струменя, m^2 ; P_1, P_0, P_2 – абсолютний тиск рідини у відповідних перерізах потоку, Па; v_1, v_0, v_2 – середні швидкості у вказаних перерізах потоку, м/с.

За умовою нерозривності струменя випливає $S_1 \cdot v_1 = S_0 v_0 = S_2 v_2$ або $S_0/S_1 = v_1/v_0$ і $S_2/S_0 = v_0/v_2$. Відношення $S_0/S_1 = m$ називається відносною площею звужуючого пристрою (модуль звужуючого пристрою), а відношення $S_2/S_0 = \mu$ – коефіцієнтом звуження струменя; тоді $v_1/v_0 = m$, а $v_0/v_2 = \mu$. Із цих відношень знаходимо:

$$v_1 = mv_0 \text{ і } v_0 = \mu v_2. \quad (5.2.1)$$

Для нестискуваної рідини при постійній густині і відсутності обміну енергії з навколишнім середовищем з урахуванням витрат і нерівномірного розподілу швидкості для перерізів I і II горизонтального трубопроводу запишемо рівняння Бернуллі:

$$P_1/\rho + k_1 v_1^2/2 = P_2/\rho + k_2 v_2^2/2 + \xi v_2^2/2, \quad (5.2.2)$$

де P/ρ – статичний тиск, який відповідає потенційній енергії; $v^2/2$ – швидкісний тиск, який відповідає кінетичній енергії; ρ – густина рідини; $\xi v^2/2$ – втрати кінетичної енергії на ділянці I і II; ξ – коефіцієнт опору на ділянці I і II; k_1 і k_2 – коефіцієнти поправок на нерівномірність розподілу швидкостей у перерізах I і II. Підставивши у рівняння (5.2.2) значення v_1 і v_0 з рівняння (5.2.1) і розв'язавши рівняння (5.2.2) відносно v_2 , отримаємо:

$$v_2 = \frac{1}{\sqrt{\xi + k_2 - k_1 m^2 \cdot \mu^2}} \sqrt{\frac{2}{\rho} (P_1' - P_2')}. \quad (5.2.3)$$

При обчисленні цього рівняння абсолютні тиски P_1' і P_2' відповідають площам січень S_1 і S_2 , в дійсності P_1 і P_2 замірюють безпосередньо коло стінки трубопроводу до і після звужуючого пристрою і вони відповідають тискам P_1 і P_2 . Позначивши $\Psi = (P_1' - P_2') / (P_1 - P_2)$, отримаємо:

$$v_2 = \frac{\sqrt{\Psi}}{\sqrt{\xi + k_2 - k_1 m^2 \cdot \mu^2}} \sqrt{\frac{2}{\rho} (P_1' - P_2')}. \quad (5.2.4)$$

Враховуючи рівняння об'ємних витрат для нестискуваної рідини $Q = v_2 \cdot S_2 = v_2 \mu S_0$, отримаємо:

$$Q = \frac{\mu \sqrt{\Psi}}{\sqrt{\xi + k_2 - k_1 m^2 \cdot \mu^2}} S_0 \sqrt{\frac{2}{\rho} (P_1' - P_2')}. \quad (5.2.5)$$

Безрозмірний вираз $\alpha = \mu \sqrt{\Psi} / \sqrt{\xi + k_2 - k_1 m^2 \cdot \mu^2}$ називається коефіцієнтом витрат. Даний коефіцієнт враховує нерівномірний розподіл швидкості по перерізу потоку, який зумовлений в'язкістю рідини і тертям по стінки трубопроводу, вимірюванням тиску не в центрі потоку, а при стінках трубопроводу і введенні в рівняння витрат перерізу, S_0 замість відомого найменшого перерізу струменя S_2 . Коефіцієнт витрат для звужуючих пристроїв різних типів визначають досвідним шляхом.

Рівняння витрат для нестискуваної рідини в об'ємних (m^3/c) і масових (кг/с) одиницях мають такий вигляд:

$$Q = \alpha S_0 \sqrt{\frac{2}{\rho} (P_1' - P_2')}; \quad (5.2.6)$$

$$Q_m = \alpha S_0 \sqrt{2\rho (P_1' - P_2')}. \quad (5.2.7.)$$

При вимірюванні витрат газів і парів при великих тисках і перепадах тиску у звужуючому пристрої враховують зменшення густини ρ внаслідок зниження тиску при проходженні через звужуючий пристрій, в результаті чого масові витрати (а також об'ємні, віднесені до початкового значення ρ) дещо зменшуються.

Час, протягом якого газу і пари проходять через звужуючий пристрій, настільки незначний, що їх стиснення і наступне розширення проходять практично без обміну теплотою з навколишнім середовищем, тобто адіабатично. Для адіабатичного процесу справедливе співвідношення:

$$\rho_2/\rho_1 = (P_2/P_1)^{1/k}, \quad (5.2.8)$$

де k – показник адіабати.

Для газів і парів рівняння Бернуллі і нерозривності потоку записується в такому вигляді:

$$\frac{P_1'}{\rho_1} + k_1 \frac{v_1^2}{2} = \frac{P_2'}{\rho_2} + k_2 \frac{v_2^2}{2} + \xi \frac{v_2^2}{2}; \quad (5.2.9)$$

$$v_1 \cdot s_1 \cdot \rho_1 = v_2 \mu_k S_0 \rho_2, \quad (5.2.10)$$

де μ_k – коефіцієнт звуження потоку газів і парів, який залежить від відношення P_1'/P_2' .

Розв'язавши сумісно рівняння (5.2.9) і (5.2.10) з урахуванням виразу (5.2.8), отримаємо рівняння витрат для газів і парів в об'ємних (m^3/c) і масових (кг/с) одиницях відповідно:

$$Q = \alpha \varepsilon S_0 \sqrt{\frac{2}{\rho_1} (P_1 - P_2)}; \quad (5.2.11)$$

$$Q_m = \alpha \varepsilon S_0 \sqrt{2\rho_1 (P_1 - P_2)}, \quad (5.2.12)$$

де ε – множник поправки на розширення вимірюваного середовища, він називається коефіцієнтом розширення; ρ_1 – густина середовища перед входом потоку в отвір діафрагми.

Рівняння (5.2.11) і (5.2.12) дійсні тільки за умови, що швидкість потоку у звужуючому пристрої менша за критичну швидкість, тобто менша за швидкість звуку в даному середовищі.

Рівняння витрат для парів відрізняється від рівнянь витрат для нестиснутої рідини тільки множником поправки ε . Таким чином, рівняння (5.2.11) і (5.2.12) є загальними і придатними також для нестиснутої рідини, якщо прийняти $\varepsilon=1$.

$$\text{Коефіцієнт розширення } \varepsilon = f\left(\frac{P_1 - P_2}{P_1}, m, k\right).$$

Для сопел і труб Вентурі переріз найвужчої частини потоку практично дорівнює перерізу циліндричної частини сопла і труби Вентурі, тому: $\mu = 1$ і $\alpha = \sqrt{\psi} / \sqrt{\xi + k_2 - k_1 \cdot m}$.

§ 5.2.2. Обчислювальні формули

Для зручності розрахунку у формулах витрат (5.2.11) і (5.2.12) площу перерізу отвору звужуючого пристрою S_0 замінюють діаметром отвору d , вираженим у мм. На практиці зручніше користуватися годинними, а не секундними витратами. Якщо замінити $S_0 = \pi d^2/4$, то формули витрат можна переписати у вигляді:

$$Q = \frac{3600 \cdot \pi \cdot \sqrt{2}}{4} \alpha \varepsilon d^2 \sqrt{\frac{P_1 - P_2}{\rho}} = 3,9986 \cdot 10^3 \alpha \varepsilon d^2 \sqrt{\frac{P_1 - P_2}{\rho}} \approx 4 \cdot 10^3 \alpha \varepsilon d^2 \sqrt{\frac{P_1 - P_2}{\rho}}; \quad (5.2.13)$$

$$Q_m = 4 \cdot 10^3 \alpha \varepsilon d^2 \sqrt{\rho (P_1 - P_2)}, \quad (5.2.14)$$

де Q і Q_m , відповідно, в м³/годину і кг/годину.

Позначивши внутрішній діаметр трубопроводу через D , в урахуванням того, що $d^2/D^2 = m$, рівняння (5.2.13) і (5.2.14) можна переписати у такому вигляді:

$$Q = 4 \cdot 10^3 \alpha \cdot \varepsilon m D^2 \sqrt{(P_1 - P_2) \rho}; \quad (5.2.15)$$

$$Q_m = 4 \cdot 10^3 \alpha \cdot \varepsilon m D^2 \sqrt{\rho (P_1 - P_2)}. \quad (5.2.16)$$

Через те, що дифманометри, які працюють із звужуючими пристроями, градуйовані в кгс/см² або кгс/м², перетворимо рівняння витрат, щоб перепад тиску в них був наведений у кгс/м².

Для цього рівняння (16.13) і (16.14) помножимо на $\sqrt{9,81}$. Враховуючи, що $4 \cdot 10^3 \sqrt{9,81} = 0,01252$, отримаємо наступні рівняння:

$$Q = 0,01252 \alpha \varepsilon d^2 \sqrt{(P_1 - P_2) / \rho}; \quad (5.2.17)$$

$$Q_m = 0,01252 \alpha \varepsilon d^2 \sqrt{(P_1 - P_2) / \rho}. \quad (5.2.18)$$

Останні формули є основними при розрахунку звужуючих пристроїв; у них d у мм; ρ у кг/м³ і $(P_1 - P_2)$ у кгс/м².

З рівнянь (5.2.11) і (5.2.12) випливає, що для однозначної визначеності витрат від перепаду тиску на звужуючих пристроях необхідна визначеність всіх решти величин, які входять у ці рівняння.

Величина S_0 постійна для кожного конкретного випадку.

Коефіцієнт витрат α – залежить від геометричної форми звужуючого пристрою і фізичних властивостей потоку вимірюваного середовища. В загальному випадку коефіцієнт витрат для звужуючих пристроїв виражається залежністю $\alpha = f(\text{Re}, m)$. Експериментально встановлено, що коефіцієнт витрат залежить від характеру руху тільки до певного значення числа Рейнольдса, вище якого він визначається тільки величиною m .

На рис. 5.2.2 наведена діаграма для визначених початкового коефіцієнта витрат α_0 діафрагм для різних значень m та числа Рейнольдса.

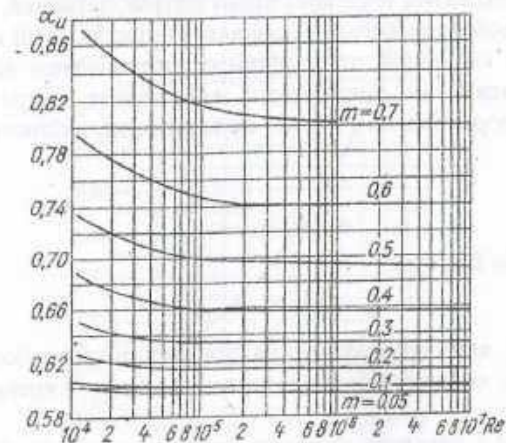


Рис. 5.2.2. Залежність початкового коефіцієнта витрат для діафрагми від числа Рейнольдса

Для сопел і труби Вентурі діаграма визначення початкового коефіцієнта витрат від числа Рейнольдса і від m наведена на рис. 5.2.3.

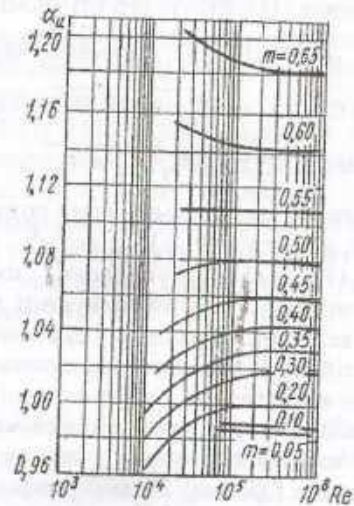


Рис. 5.2.3. Залежність початкового коефіцієнта витрат сопла і труби Вентурі від числа Рейнольдса і від m

Для шороховатих труб коефіцієнт витрат, зазвичай, збільшується і в значення α_0 необхідно вносити поправку. Якщо вхідний край діафрагми закручений або скошений, то коефіцієнт витрат також збільшується. У більшості випадків до початкового коефіцієнта витрат вносять дві поправки – на шороховатість труби і на затуплення вхідного краю:

для діафрагми

$$\alpha = \alpha_0 \cdot k_2 \cdot k_3; \quad (5.2.19)$$

для сопел і труби Вентурі

$$\alpha = \alpha_0 \cdot k_2, \quad (5.2.20)$$

де k_2 – множник, який враховує вплив шороховатості трубопроводу;

k_3 – множник, який враховує притуплення вхідного краю діафрагми.

На рис.5.2.4 наведена діаграма для визначення коефіцієнта витрат звужуючих пристроїв від величини m для гладких труб.

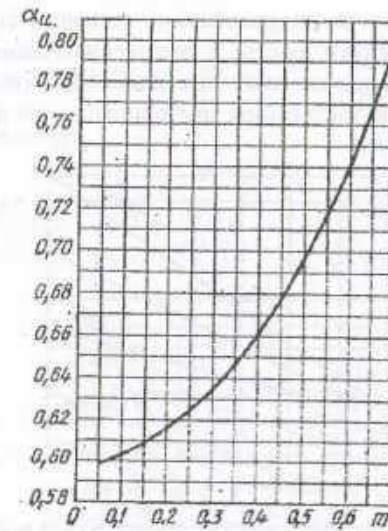


Рис. 5.2.4. Залежність початкового коефіцієнта витрат діафрагм від m

На рис. 5.2.5. наведена залежність початкового коефіцієнта витрат для сопел і труби Вентурі від m .

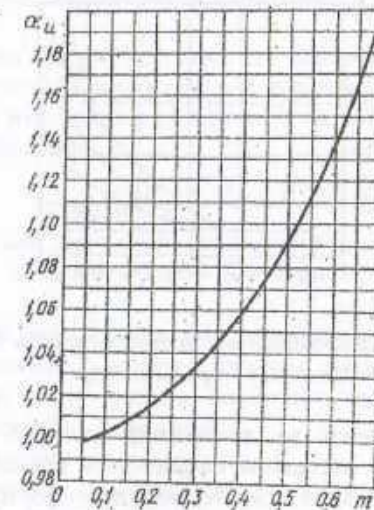


Рис. 5.2.5. Залежність початкового коефіцієнта витрат сопел і труби Вентурі від m

У загальному випадку шорховатість підвищує коефіцієнт витрат, причому вплив цієї поправки зростає із зменшення діаметра труби.

На рис. 5.2.6 наведено значення множника поправки K_2 , який враховує вплив шорховатості стінок трубопроводу для діафрагм.

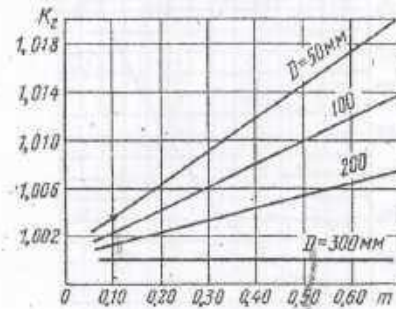


Рис. 5.2.6. Залежність множника поправки K_2 від t для діафрагми

На рис. 5.2.7 наведено значення множника поправки K_2 , який враховує вплив шорховатості для сопел і труб Вентурі.

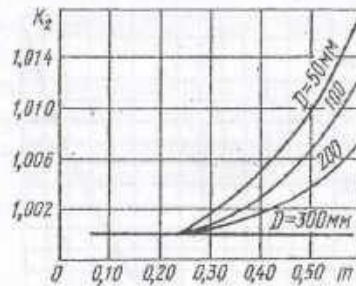


Рис. 5.2.7. Залежність множника поправки K_2 від t для сопел і труб Вентурі

Множник поправки на затушення вхідного краю діафрагми визначають за графіком наведеним на рис. 5.2.8; для сопел і труб Вентурі $K_2 = 1$, тому що вхідні отвори їх мають обтікаючу форму.

Множник поправки ϵ , який враховує зміну густини середовища (газу чи пари) при проходженні через звужуючий пристрій визначають за допомогою таких формул:

для діафрагми

$$\epsilon = 1 - (0,3707 + 0,3184 m^2) \left[1 - \left(1 - \frac{\Delta P}{P_1} \right)^{\frac{1}{\epsilon}} \right]^{0,915}, \quad (5.2.21)$$

для сопел і труб Вентурі

$$\epsilon = \left[\left(1 - \frac{\Delta P}{P_1} \right)^{\frac{1}{\epsilon}} \frac{k}{k-1} \frac{1 - \left(1 - \frac{\Delta P}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{\epsilon}}}{\Delta P / P_1} \frac{1 - m^2}{1 - m^2 \left(1 - \frac{\Delta P}{P_1} \right)^{\frac{1}{\epsilon}}} \right]^{1/2}, \quad (5.2.22)$$

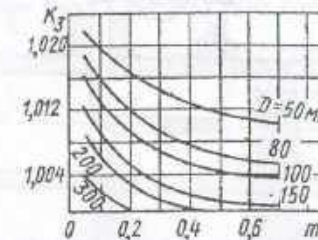


Рис. 5.2.8. Залежність множника поправки K_2 , який враховує затушення вхідного краю діафрагми від t і D

5.3. Витратоміри динамічного тиску

Вимірювання витрат базується на залежності динамічного тиску від швидкості потоку контрольованого середовища. Згідно з рівнянням Бернуллі, різниця між повним і статичним тиском $P_n - P_c = v^2 \rho / 2$, звідки швидкість, м/с становить:

$$v = \sqrt{2(P_n - P_c) / \rho} = \sqrt{2P_d / \rho}, \quad (5.3.1)$$

де P_n , P_c і P_d – повний, статичний і динамічний тиск,

P_d ; v і ρ – швидкість (м/с) і густина (кг/м³) контрольованого середовища.

Динамічний тиск, а значить і швидкість, вимірюють швидкісними трубками в комплекті з диференціальним манометром (рис.5.3.1). За наведеною схемою лівою трубкою вимірюють статичний тиск, а правою (зігнутою під кутом 90°) – повний тиск.

Диференціальний манометр, що з'єднує обидві трубки показує різницю між повним і статичним тиском, тобто динамічний тиск. Якщо при цьому різниця рівнів робочої рідини в дифманометрі дорівнює h , то динамічний тиск становитиме:

$$P_d = P_n - P_c = h g (\rho_1 - \rho), \quad (5.3.2)$$

де ρ_1 – густина робочої рідини в дифманометрі, кг/м^3 , g – прискорення сили земного тяжіння, м/с^2 .

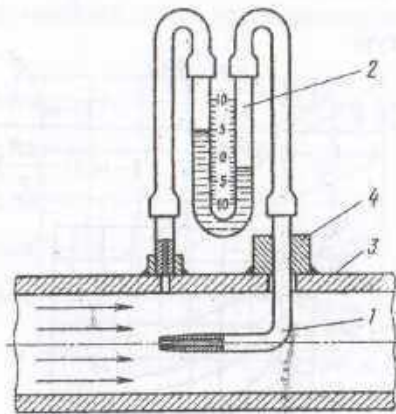


Рис. 5.3.1. Схема вимірювання динамічного тиску
1 – трубка повного тиску; 2 – дифманометр; 3 – трубопровід; 4 – ущільнювач

Підставляючи значення P_v із формули (17.2) у формулу (17.1), отримаємо:

$$v = \sqrt{\frac{2g}{\rho} h(\rho_1 - \rho)}. \quad (5.3.3)$$

Розглянутий спосіб вимірювання одинарною напірною трубкою вперше застосований у 1732 році вченим Піто для вимірювання швидкості води. Пізніше Прандтль доповнив прилад прямою трубкою, після чого він дістав назву трубка Піто-Прандтля.

Зовнішній діаметр напірної трубки повинен бути невеликим, щоб не викликати значного звуження потоку в місці установки трубки. Зазвичай, зовнішній діаметр напірної трубки не перевищує 1/10 внутрішнього діаметра трубопроводу. Вимірюваний динамічний тиск, зазвичай, невеликий, тому при малих швидкостях потоків застосовують мікроманометри з нахиленою трубкою, або чашкові.

Напірними трубками повний і статичний тиск вимірюють з деякою похибкою, яка залежить від конструкції напірної трубки. Це пояснюється тим, що практично неможливо сумістити в одній точці входні отвори правої і лівої трубок, тому у формулу (5.3.3) вводять коефіцієнт поправки ξ , який враховує конструктивні особливості і неточності виготовлення трубок. Коефіцієнт ξ для трубок різних конструкцій визначають дослідним шляхом.

В загальному виді формула для визначення швидкості набуде такого вигляду:

$$v = \xi \sqrt{\frac{2g}{\rho} h(\rho_1 - \rho)}. \quad (5.3.4)$$

Для трубок досконалої конструкції при $Re > 700$ коефіцієнт ξ наближається до одиниці, при $Re < 700$ коефіцієнт ξ зменшується і може значно відрізнятися від одиниці.

Із застосованих конструкцій напірних трубок найбільше розповсюджені нормалізовані двійні трубки з півсферичним і конічним (гострим) наконечником (рис.5.3.2), для яких коефіцієнт $\xi = 1$.

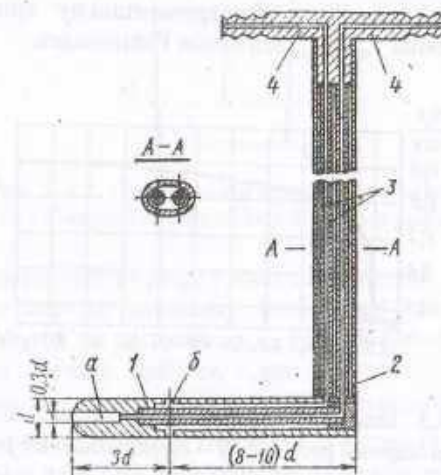


Рис.5.3.2. Нормалізована подвійна напірна трубка з півсферичним наконечником
1 – вимірювальний циліндр; 2 – держак; 3 – металева трубка; 4 – штуцери

Трубка складається із вимірювального циліндра 1, який має центральний отвір d для сприйняття повного тиску. На вимірювальному циліндрі є два, або чотири отвори b для вимірювання статичного тиску. Один кінець вимірювального циліндра закріплений на держаку 2, овалного перерізу з двома штуцерами 4 для під'єднання до дифманометра. Центральний отвір вимірювального циліндра сполучений наскрізним каналом всередині вимірювального циліндра і металевої трубки 3, розміщеної в держаку 2 із штуцером трубки з більшим тиском.

Статичний тиск передається через кільцеву щілину, сполучену із другою металевою трубкою 3 всередині держака 2. Швидкісну трубку встановлюють в отворі, просвердленому в стінці трубопроводу, і

закріплюють або на фланці, або в штуцері з ущільнювачем. У деяких випадках бажано забезпечити можливість поздовжнього переміщення трубки. Швидкісні трубки встановлюють на прямих ділянках трубопроводів або після струменевипрямлячів.

При визначенні витрат швидкісними трубками повинна бути виміряна середня по перерізу трубопроводу швидкість потоку. Найпростіший спосіб визначення середньої швидкості v_{cp} у трубопроводі круглого перерізу при ламінарному і турбулентному русі базується на використанні залежності $v_{cp}/v_{max} = f(Re)$, де v_{max} – максимальна швидкість потоку по осі трубопроводу; Re – число Рейнольдса, віднесене до діаметра трубопроводу.

На рис. 5.3.3 показано експериментальну криву, яка показує залежність відношення v_{cp}/v_{max} від числа Рейнольдса.

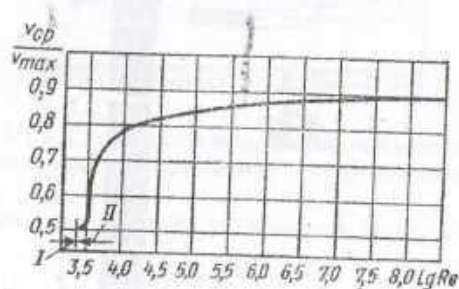


Рис. 5.3.3. Залежність v_{cp}/v_{max} від числа Рейнольдса (I – ламінарний режим; II – турбулентний режим)

Швидкісну трубку встановлюють по осі трубопроводу, вимірюють v_{max} , по ній розраховують Re , а потім по графіку (див. рис. 5.3.3) визначають середню швидкість v_{cp} . Переріз трубопроводу, в якому встановлюють трубку повинен знаходитись на відстані $(40-50) D$ від входу.

5.4. Витратоміри постійного перепаду тиску.

До приладів постійного перепаду тисків відносяться ротаметри, поплавкові і поршневі витратоміри. Найбільше застосування мають ротаметри і поплавкові витратоміри, шкали яких практично рівномірні. Їх можна використовувати для вимірювання малих витрат, тому втрати є незначні і не залежать від витрат. Ротаметри і поплавкові витратоміри мають великий діапазон вимірювань, ($Q_{max}/Q_{min} = 10:1$).

Потік рідини чи газу що знизу проходить через ротаметр (рис. 5.4.1) витискає поплавок доти, поки розширююча кільцева щілина між тілом поплавка і стінками конусної трубки не досягне такого значення, при якому сили, що діють на поплавок, врівноважуються. При рівновазі сил поплавок встановлюється на деякій висоті, яка залежить від витрат.

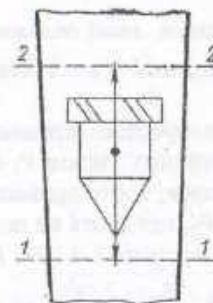


Рис. 5.4.1. Принципова схема ротаметра
1 – 1 і 2 – 2 – переріз потоку по двох діаметрах ротаметра

На поплавок ротаметра зверху вниз діє дві сили: сила ваги G_n і сила тиску потоку на верхню площину поплавка. Сила ваги становить $G_n = V \cdot \rho_n \cdot g$, де V – об'єм поплавка, ρ_n – густина матеріалу поплавка; g – прискорення сили земного тяжіння. Сила від тиску потоку на верхню площину поплавка становить $P'_2 S$, де P'_2 – середній тиск потоку на площині площі верхньої поверхні поплавка; S – площа найбільшого перерізу поплавка. Знизу вгору на поплавок діють також дві сили: сила тиску потоку на нижню площину поплавка $P'_1 S$ і сила тертя потоку до поплавка $k v_x^n S_\delta$, де k – коефіцієнт опору, який залежить від числа Рейнольдса і ступені шорховатості поверхні; v_x – середня швидкість потоку в кільцевому каналі, охоплюючим бокову поверхню поплавка; S – площа бокової поверхні поплавка; n – показник, який залежить від швидкості.

Поплавок врівноважений в тому випадку, якщо виконується рівність:

$$V \rho_n g + P'_2 S = P'_1 S + k v_x^n S_\delta, \quad (5.4.1)$$

або

$$P'_1 - P'_2 = \frac{V \rho_n g}{S} = \frac{k v_x^n S_\delta}{S}. \quad (5.4.2)$$

Якщо припустити, що при всіх витратах v_x – величина постійна (із збільшенням витрат збільшується площа кільцевого каналу), то права частина рівняння (5.4.2) буде постійною, оскільки решта величин для

даного приладу незмінні. Таким чином, різниця тисків на поплавок $P_1 - P_2 = \text{const}$, тобто ротаметр є приладом постійного перепаду тисків.

Різниця статичного тиску $P_1 - P_2$ змінюється, оскільки діє сила динамічного тиску потоку, яка становить:

$$F = \varphi \rho \cdot S \cdot \mathcal{G}_1^2 / 2, \quad (5.4.3)$$

де φ – коефіцієнт опору поплавка, який залежить від його форми; \mathcal{G}_1 – середня швидкість потоку в січєнні I-I; ρ – густина речовини, яка протікає через ротаметр.

Із збільшенням витрат зростає швидкість v , а таким чином, і величина F ; тоді різниця статичних тисків $P_1 - P_2$ повинна зменшуватися (гідростатичний тиск на поплавок, тобто архімедова сила, вже врахований у різниці статичних тисків $P_1 - P_2$, що діють на поплавок).

Рівняння Бернуллі для перерізів 1-1 і 2-2 (рис. 5.4.1) має вигляд:

$$\frac{P_{1.0}}{\rho g} + \frac{k_1 \mathcal{G}_1^2}{2g} + L_1 = \frac{P_{2.0}}{\rho g} + \frac{k_2 \mathcal{G}_2^2}{2g} + L_2 + \zeta \frac{\mathcal{G}_2^2}{2g}, \quad (5.4.4)$$

де $P_{1.0}$ – середній статичний тиск у перерізі 1-1, починаючи з якого здійснюється вплив поплавка на потік; $P_{2.0}$ – середній статичний тиск в перерізі 2-2, який співпадає з самим вузьким місцем струменя після проходження його через кільцевий отвір; \mathcal{G}_1 і \mathcal{G}_2 – середні швидкості потоку у перерізах 1-1 і 2-2; k_1 і k_2 – коефіцієнти нерівномірності розподілу швидкості у перерізах 1-1 і 2-2; L_1 і L_2 – висота січень 1-1 і 2-2 над деяким початковим рівнем; ζ – коефіцієнт втрат енергії на ділянці між перерізами 1-1 і 2-2.

Згідно із законом нерозривності потоку, можна записати для перерізів 1-1 і 2-2 таке:

$$Q = \mathcal{G}_1 \cdot S_1 = \mathcal{G}_2 \cdot S_2 = \mathcal{G}_2 \cdot \mu \cdot S_k, \quad (5.4.5)$$

де Q – об'ємна витрата рідини; S_1 і S_2 – площі січення потоку в перерізах 1-1 і 2-2; $\mu = S_2/S_k$ – коефіцієнт стиснення струменя; S_k – площа кільцевого перерізу.

Сумісним розв'язком рівнянь (5.4.4) і (5.4.5) отримаємо рівняння об'ємних витрат:

$$Q = \alpha S_k \sqrt{\frac{2}{\rho} (P_1 - P_2) - 2q\ell}, \quad (5.4.6)$$

де $\alpha = \mu \sqrt{\varphi} / \sqrt{\zeta + k_2 - k_1 \mu^2 (S_k/S_1)^2}$ – коефіцієнт витрат;

$P_1 - P_2$ – різниця статичного тиску, яка діє на поплавок;

$$l = (L_1 - L_2) / \psi \sim (L_1 - L_2); \quad \psi = (P_{1.0} - P_{2.0}) / (P_1 - P_2).$$

Якщо врахувати динамічний тиск потоку на поплавок, то різниця статичних тисків становить:

$$P_1 - P_2 = \frac{V \rho_n \cdot g}{S} - k \mathcal{V}_s^2 \frac{\rho_n}{S} - \varphi \rho \frac{\mathcal{V}_1^2}{2}. \quad (5.4.7)$$

Підставивши в рівняння (5.4.6) значення $P_1 - P_2$ із рівняння (5.4.7), отримаємо:

$$Q = \alpha S_k \sqrt{\frac{2}{\rho} \left(\frac{V \rho_n \cdot g}{S} - k \mathcal{V}_s^2 \frac{\rho_n}{S} - \varphi \rho \frac{\mathcal{V}_1^2}{2} - 2g\ell \right)}. \quad (5.4.8)$$

Рівняння (5.4.8) можна переписати у такому вигляді:

$$Q = \alpha S_k \sqrt{\frac{2qV(\rho_n - \rho)}{\rho_s}}, \quad (5.4.9)$$

$$\alpha_1 = \alpha \sqrt{\frac{q(V\rho_n - S\ell\rho) - kS_s \mathcal{V}_s^2 - \varphi \rho \mathcal{V}_1^2 / 2}{qV(\rho_n - \rho)}}. \quad (5.4.10)$$

Оскільки величини під коренем рівняння (5.4.9) практично постійні, то їх можна замінити коефіцієнтом k . Тоді витрати виражаються такою формулою:

$$Q = \alpha_1 S_k k. \quad (5.4.11)$$

Ця залежність лінійна, тому шкала ротаметра рівномірна.

Ротаметр із скляною трубкою (рис. 5.4.2) складається із конічної трубки 1, закріпленої в двох металевих головках 2 і 3 обладнаних ущільнювачами і фланцями для потоку у вертикальному трубопроводі. Головки з'єднані декількома тягами 4, які утворюють разом з поперечинами 5 захисну решітку навколо скляної трубки. Всередині трубки 1 вільно розташований поплавок 6, який має форму дзиги.

У нижній головці є сідло, на яке опускається поплавок при зупинці потоку речовини. Верхня головка обладнана обмежувачем ходу поплавка. Сідло і обмежувач ходу не дозволяють поплавку вийти за межі скляної трубки. Шкала 7 приладу витравлена на поверхні скляної трубки; відлік ведуть по верхній горизонтальній площині поплавка. У верхній частині поплавка є косі прорізи (див. рис. 5.4.1) завдяки чому поплавок обертається навколо вертикальної осі. При обертанні поплавка центрується всередині трубки не торкаючись стінок. Максимальний тиск рідини або газу ротаметрів із скляною трубкою становить 0,58 МПа. При більш високих тисках рідини або газу, а також для вимірювання витрат пари застосовують ротаметри з металевою конічною трубкою. Покази такого приладу знімають за допомогою показчика, сполученого з поплавковим стрижнем.

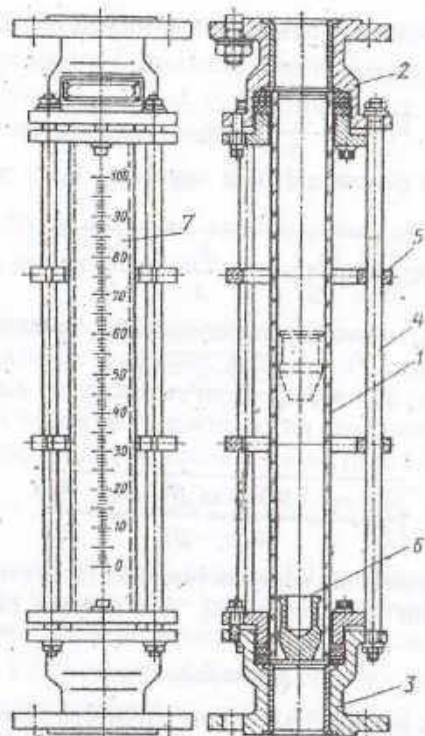


Рис. 5.4.2. Ротаметр із скляною конусною трубкою

1-конічна трубка; 2,3-металеві головки; 4-тяги; 5-поперечини; 6-поплавок; 7-шкала приладу

Розглянуті ротаметри мають такі недоліки: неможливість передачі показів на відстані; недостатня чіткість шкал приладів.

Прилади з металевою трубкою і електричною чи пневматичною передачею показів на відстані не мають цих недоліків. Вимірювальні пристрої таких ротаметрів не відрізняються від описаних раніше вимірювальних пристроїв розглянутих ротаметрів.

На рис. 5.4.3 наведена схема принципу роботи поплавкового витратоміра з електричною диференційно-трансформаторною передачею показів на відстані.

Вимірювальна частина витратоміра складається із діелектричного металевих корпусу 1 (сталь 12Х18Н9Т) з діафрагмою 2. Всередині діафрагми переміщується конусний поплавок 3, жорстко посаджений на шток 4. На верхньому кінці штока 4 закріплений сердечник 5 диференційно-трансформаторного датчика. Сердечник 5 переміщується всередині розділюючої трубки 6, зовні якої знаходиться котушка датчика

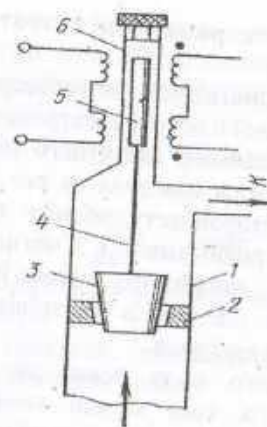


Рис. 5.4.3. Схема поплавкового витратоміра з диференційно-трансформаторним датчиком
1-корпус; 2-діафрагма; 3-конусний поплавок; 4-шток; 5-сердечник; 6-розділююча трубка

В іншій моделі такого витратоміра поплавок переміщується всередині конічної трубки. Безшкальні витратоміри працюють в комплекті з показуючим або реєструючим вторинним диференційно-трансформаторним приладом. Такі витратоміри розраховані на робочий тиск до 6,27 МПа.

5.5. Безконтактні витратоміри

Розглянуті методи і прилади для вимірювання витрат рідин, парів і газів мають ряд суттєвих недоліків, головним із яких є наявність контакту вимірювального елемента з контрольованим середовищем і зумовлена цим витрата тиску потоку вимірюваного середовища. Існуючі прилади для вимірювання витрат також недостатньо точні, не задовольняють підвищені вимоги до стабільності показів, надійності в роботі і простоті обслуговування.

Специфічні особливості процесів контролю навколишнього середовища при виникненні надзвичайних ситуацій та для контролю безпеки навколишнього середовища обумовлюють необхідність використання допоміжної апаратури для захисту приладів від корозії, заземлення їх від вибухонебезпечних і токсичних середовищ. Використання спеціальних захисних пристроїв в значній мірі знижує точність і надійність таких приладів.

Останнім часом створено багато безконтактних методів і приладів для вимірювання витрат.

§ 5.5.1. Електромагнітні витратоміри

Принцип дії електромагнітних витратомірів (ЕМВ) базується на вимірюванні ЕРС, індукованої в потоці електропровідної рідини (кислот, лугу, солі) під дією зовнішнього магнітного поля. Принципова схема електромагнітного витратоміра наведена на рис. 5.5.1. Трубопровід 1 з немагнітного матеріалу (фторопласту, ебоніту та ін.) з рухомою в ньому рідиною розміщений між полюсами 2 і 3 магніта, перпендикулярно до напрямку силових ліній магнітного поля. В стінки трубопроводу діаметрально протилежно (заодно із внутрішньою поверхнею труби) вмонтовані вимірювальні електроди.

Під дією магнітного поля йони, що знаходяться в рідині, переміщуються і віддають свої заряди вимірювальним електродам, створюючи в них ЕРС, пропорційну швидкості руху рідини.

До електродів під'єднаний вимірювальний прилад 4, шкала якого відградує в одиницях витрат.

Величина ЕРС (\mathcal{E} у випадку постійного магнітного поля) визначається основним рівнянням електромагнітної інструкції:

$$\mathcal{E} = B \cdot d \cdot v_{cp}, \quad (5.5.1)$$

де B – магнітна індукція в зазорі між полюсами магніту;

d – внутрішній діаметр трубопроводу (довжина провідника);

v_{cp} – середня швидкість потоку рідини.

Виразивши швидкість через об'ємні витрати Q , отримаємо (для трубопроводів круглого сечення).

$$\mathcal{E} = 4BQ / (\pi d). \quad (5.5.2)$$

Із цієї формули випливає, що при однорідному магнітному полі ЕРС прямо пропорційна об'ємним витратам.

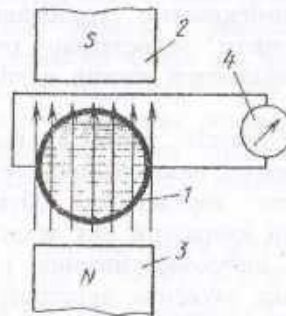


Рис. 5.5.1. Схема електромагнітного витратоміра
1-трубопровід; 2,3-полюси магніту; 4-вимірювальний прилад

Сьогодні в електромагнітних витратомірах застосовують переважно змінне магнітне поле. Якщо магнітне поле змінюється в часі τ і частотою f , то для трубопроводу круглого перерізу ЕРС має такий вигляд:

$$\mathcal{E} = B_{max} \cdot d \cdot v_{cp} \cdot \sin \omega t, \quad (5.5.3)$$

$$\mathcal{E} = \frac{4Q}{\pi d} B_{max} \cdot \sin \omega t, \quad (5.5.4)$$

де $B_{max} = B / (\sin \omega \tau)$ – амплітудне значення магнітної індукції;
 $\omega = 2\pi f$ – колова частота.

На рис. 5.5.2 наведена еквівалентна схема перетворювача витратоміра із змінним магнітним полем.

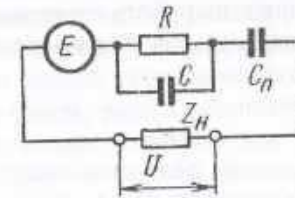


Рис. 5.5.2. Еквівалентна схема перетворювача електромагнітного витратоміра
 E – генератор; C , C_n – ємності генератора; Z_n – опір навантаження; R – опір генератора

Перетворювач витрат у схемі замінений еквівалентним генератором – E ; R , C_n , C . Ємність C_n враховує процес поляризації електродів, який все ж таки проявляється на промисловій частоті, використовуваний у витратомірах. Залежність між напругою U , і вимірювана приладом ЕРС, що розвивається перетворювачем, має вигляд:

$$U = E / (1 + \frac{Z}{Z_n}), \quad (5.5.5)$$

де Z – внутрішній опір перетворювача; Z_n – опір навантаження (вимірювального приладу і з'єднувальних приладів). Для зменшення впливу ефекту поляризації необхідно, щоб $Z_n \gg Z$. В електромагнітних витратомірах, зазвичай, $Z_n > (100 \dots 150) Z$. Зменшення Z досягається збільшенням частоти змінного магнітного поля і збільшенням ємності C_n .

У сучасних електромагнітних витратомірах для підсилення сигналу, який знімається з перетворювача, використовують підсилювач з великим входним опором. Це є важлива перевага електромагнітних витратомірів.

Питання до п'ятого розділу.

1. Як впливає густина речовини на витрати?
2. Що називається нормальними умовами газу?
3. Поясніть фізичну суть коефіцієнта стиснення газів?
4. На чому базується принцип дії об'ємних лічильників?
5. Який принцип роботи швидкісних лічильників?
6. Які пристрої використовують у приладах змінного перепаду тиску?
7. Поясніть фізичну суть коефіцієнта витрат.
8. Який принцип роботи витратомірів динамічного типу?
9. Як називаються прилади постійного перепаду тиску?
10. Назвіть типи ротаметрів, які використовують для вимірювання витрат.
11. На чому базується принцип роботи електромагнітних витратомірів?
12. Які переваги електромагнітних витратомірів перед витратомірами інших конструкцій?

Розділ 6

МЕТОДИ І ПРИЛАДИ ДЛЯ АНАЛІЗУ СКЛАДУ І ВИМІРЮВАННЯ ПАРАМЕТРІВ РЕЧОВИН І ДОВКІЛЛЯ

6. Загальні відомості, класифікація методів і приладів для аналізу складу і вимірювання параметрів речовин і довкілля

До недавнього часу для аналітичного контролю параметрів навколишнього середовища в основному застосовували методи лабораторного аналізу періодично відібраних проб аналізованих речовин. Проти широкий розвиток автоматизації, електроніки і досягнення радіоелектроніки вимагають розробки методів і приладів, які придатні для автоматичного аналізу і контролю параметрів навколишнього середовища.

При контролі й аналізі навколишнього середовища доводиться аналізувати, головним чином, рідкі і газоподібні речовини. У більшості випадків під аналізом складу речовини мають на увазі визначення її елементарного, функціонального або молекулярного складу; деколи необхідно також визначити фазовий склад середовища. Прилади для визначення складу середовища називаються аналізаторами. В простійшому випадку аналіз може бути виконаний без перетворення проби, коли про склад аналізованого середовища можна дізнатися безпосередньо за вимірними параметрами.

Вимірювані параметри проби можна поділити на механічні (швидкість і поглинання звуку, густина), теплові і кінематичні (питома теплоємність, теплопровідність, в'язкість), електричні і магнітні (провідність, потенціал, діелектрична проникність, магнітні властивості), оптичні (коефіцієнти поглинання, відбивання, заломлення і розсіювання, інтенсивність випромінювання, магнітооптичне обертання).

Вимірювання механічних параметрів (швидкості і поглинання звуку) складає основу акустичних методів аналізу. На вимірюванні теплових і кінетичних параметрів – питомої теплоємності, теплопровідності і в'язкості – основані, відповідно, методи: колориметрія, термокондуктометрія і віскозиметрія.

Значна група методів базується на вимірюванні електричних і магнітних параметрів: на зміні провідності – кондуктометрія, потенціалу (рН-метрія), полярографія, діелектричній проникності – діелькометрія, магнітному сприйнятті – магнітомеханічні методи аналізу.

Широко розповсюджені в аналітичній практиці методи аналізу, що базуються на безпосередньому вимірюванні оптичних параметрів аналізованої проби: на вимірюванні коефіцієнта поглинання –

абсорбційно-оптичний, коефіцієнта заломлення – рефрактометр, коефіцієнта оптичної активності – поляриметр, коефіцієнта розсіювання – нефелометр, турбідиметр.

Додаткове цілеспрямоване перетворення проби при аналізі дозволяє забезпечити підвищену вибірковість аналізу. Для перетворення проби можна використовувати як фізичні, так і хімічні методи. Якщо вплив на пробу призводить до суттєвої зміни її фізичних властивостей, то таке **перетворення називається фізичним**. Якщо вплив на пробу призводить до суттєвої зміни її складу, то таке **перетворення називається хімічним**.

Поєднання йонізації з наступним вимірюванням проводиться йонізованого газу складає основу йонізаційних методів аналізу, а поєднання йонізації з вимірюванням оптичних параметрів – основу атомно-абсорбційної спектрофотометрії. На попередньому просторовому і часовому розділенні проби на компоненти з наступним вимірюванням теплопровідності, електропровідності й оптичних параметрів основні методи хроматографії і мас-спектрометрії.

Хімічна реакція з наступною зміною кольорового ефекту (оптичні параметри) складає основу фотоколориметричних методів.

При автоматичному контролі концентрації (складу) і властивостей рідин найбільшого розповсюдження набули такі методи аналізу без попереднього перетворення проби кондуктометричний, потенціометричний, полярографічний дієлькометричний, оптичні (рефрактометричний, абсорбційний, люмінесцентний, поляризаційний, турбідиметричний, нефелометричний), за величиною температурної депресії і тиску насичених парів – радіоізотопний, механічний (густина), кінетичний (в'язкість); з попереднім перетворенням проби – титрометричний.

Для автоматичного аналізу газів: без попереднього перетворення проби – абсорбційно-оптичні (інфрачервоного і ультрафіолетового поглинання), термокондуктометричний, термомагнітний, пневматичний з попереднім перетворенням проби – електрохімічний (кондуктометричний, кулонометричний, полярографічний, потенціометричний), термохімічний, фотоколориметричний, полум'яно-йонізаційний, аерозольно-йонізаційний, хроматографічний, мас-спектрометричний. Далі у викладі прийнято наведену класифікацію.

6.1. Хроматографічний метод аналізу

§ 6.1.1. Загальні відомості. Фізичні основи методу

Хроматографічний метод аналізу призначений для визначення кількісного і якісного складу сумішей газових і рідких речовин. Метод оснований на розділенні досліджуваної суміші на компоненти за рахунок

різної сорбції компонентів при русі суміші по шару сорбента. При цьому компоненти суміші газів під дією потоку рухомої фази перемішуються по шару сорбента, який є нерухою фазою з різними швидкостями. Рухомою фазою є газом або рідиною, нерухою фазою – рідиною або твердим тілом.

Метод, реалізований в аналітичних приладах, які називаються хроматографами. Нерухома фаза в хроматографах розміщена в хроматографічних колонках і являє собою тверду порошкоподібну речовину або рідину, нанесену у вигляді тонкої плівки на твердий носій. Залежно від агрегатного стану рухомої фази (газ або рідина) хроматографи розділяються, відповідно, на газові і рідинні. Області застосування газових і рідинних хроматографів різні, проте принцип їх дії однаковий.

Схема хроматографічного аналізу, двохкомпонентної суміші (рис. 6.1.1) ілюструє принцип дії і взаємозв'язок основних пристроїв у хроматографі. Доза досліджуваної суміші А+В строго визначеного об'єму вводиться дозатором 1 у потік рухомої фази С і попадає у хроматографічну колонку 2 (рис. 6.1.1, I). У колонці внаслідок взаємодії з нерухою фазою А компоненти суміші А і В сповільнюються і набувають різних швидкостей. Різниця швидкості руху компонентів в колонці призводить до створення зон бінарних сумішей (компонент + рухома фаза), розділених зоною чистої рухомої фази (рис. 6.1.1, II).

При подальшому переміщенні компонентів на колонці зона чистої рухомої фази між ними збільшується до тих пір, поки компоненти не вийдуть із колонки з потоком рухомої фази (рис. 6.1.1, III, IV). Після виходу із колонки компоненти в установленій послідовності поступають у детектор 3 – пристрій, який перетворює зміну складу рухомої фази у визначений електричний сигнал.

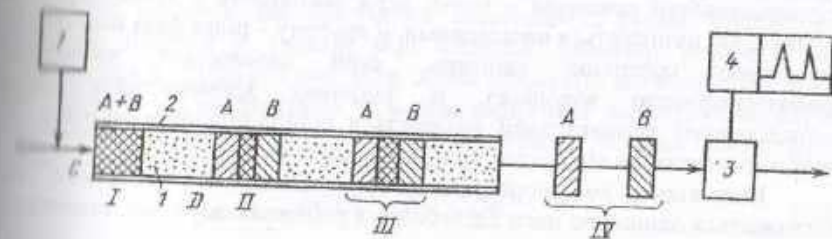


Рис. 6.1.1. Схема хроматографічного аналізу

1-дозатор; 2-хроматографічна колонка; 3-детектор; 4-вторинний прилад

Цей сигнал поступає і реєструється вторинним приладом 4 у вигляді графіка, який називається хроматограмою.

Хроматографічний метод розділення відкритий і досліджений у 1903 році російським вченим Цветом М.С., який використовував його для

розділення пігментів, виділених із зелених листків рослин. Спостерігаючи процес розділення суміші різних пігментів на колонці, заповненій крейдою, Цвет М.С. назвав цей процес "хроматографією", що означає запис кольору.

Хроматографічне розділення базується на сорбції – поглинанні газів, парів або розчинених речовин (сорбатів) твердими або рідкими поглиначами (сербентами). Залежно від природи сорбційних процесів їх поділяють на абсорбцію, адсорбцію і хемосорбцію (коли адсорбція супроводжується утворенням на поверхні адсорбента хімічних сполук). Адсорбція і хемосорбція можуть відбуватися в хроматографічних установках одночасно, але переважає, як правило, один із цих процесів. У випадку, коли переважну роль відіграє адсорбція, метод розділення називають адсорбційною хроматографією; якщо це розділення зумовлене абсорбційним процесом, то метод розділення називають розподільною хроматографією.

Різновидностями адсорбційної хроматографії, що застосовується в газових і рідинних хроматографах, є відповідно, газо-адсорбційний і рідинно-адсорбційний методи. В обох випадках нерухома фаза є твердою порошкоподібною речовиною.

У розподільчій хроматографії розділення речовин проходить за рахунок розподілу розділюючих речовин між пливкою рідкої нерухокої фази і рухомою фазою, причому розділення суміші на компоненти зумовлено відмінністю швидкостей розчинення компонентів у рідкій нерухокій фазі. В газових хроматографах застосовують два варіанти розподільчій хроматографії: газо-рідинний і капілярний. В першому випадку рідина нерухома, фаза нанесена у вигляді плівки на поверхні порошкоподібною речовини – носія, який поміщають у хроматографічні колонки, які називаються насадковими, у другому – рідка фаза нанесена на внутрішню поверхню капіляра, який називається капілярною хроматографічною колонкою. В рідинних хроматографах метод розподільчій хроматографії називається рідинно-рідинним методом. За технікою виконання він аналогічний газо-рідинному.

Відповідно до теорії Ленгмюра, кількість a речовини, що поглинається одиницею маси адсорбента в рівноважному стані, становить

$$a = mvc / (1 + vc), \quad (6.1.1)$$

де m і v – незмінні, що залежать від властивостей адсорбента і речовини, яка адсорбується (сорбати); c – концентрація розчину.

Якщо $c \ll 1$, то $a = mvc$ (рівняння прямої, яка виходить з початку координат). Цей випадок відповідає рівнянню Генрі:

$$a = \gamma \cdot c, \quad (6.1.2)$$

де γ – коефіцієнт Генрі, якщо $c \gg 1$, то

$$a = mvc / vc. \quad (6.1.3)$$

Рівняння (6.1.3) є прямою лінією, паралельною осі абсцис.

При адсорбції суміші із n компонентів рівняння (6.1.1) для i -го компонента має вигляд:

$$a_i = mvc_i / (1 + \sum_{i=1}^n \theta_i c_i). \quad (6.1.4)$$

Графічна залежність $a = f(c)$ (при постійній температурі) називається ізотермою адсорбції і є основною характеристикою адсорбційної здатності сорбента. Залежність кількості адсорбованої речовини від температури при постійному тиску описується рівнянням ізотерми адсорбції:

$$Q = k \exp(Q/RT) \sqrt{T}, \quad (6.1.5)$$

де k – константа; Q – теплота адсорбції; R – універсальна газова постійна; T – абсолютна температура.

Фазова рівновага між розчином газу в рідині і газовою сумішшю над рідиною в процесі абсорбції газу при температурі нижче критичної в системі рідина – насичена пара характеризується законом Рауля:

$$P_n = P_n \cdot C_n, \quad (6.1.6)$$

де P_n – парціальний тиск парів компонента над рідиною; P_n – тиск насиченої пари чистого компонента при даній температурі; C_n – мольна доля даного компонента в розчині.

На процес хроматографічного розділення суттєво впливають дифузійні процеси, що протікають одночасно з рухом компонента в колонці. Дифузія в значній мірі визначає характер розподілу маси компонента в потоці рухокої фази. Якщо прийняти, що коефіцієнт дифузії не залежить від концентрації, то можна визначити розподіл концентрацій компонента вздовж колонки в будь-який момент часу на основі другого закону Фіка:

$$\partial C / \partial \tau = D \partial^2 C / \partial x^2, \quad (6.1.7)$$

де τ – час; x – поздовжня координата; D – коефіцієнт дифузії; C – концентрація компонента.

Розв'язок рівняння (6.1.7), за умови, що початковий об'єм компонента в суміші достатньо малий, призводить до рівняння кривої Гаусса:

$$C = C_{\max} \exp(-x^2 / 4D \tau_0), \quad (6.1.8)$$

де $C_{\max} = q \sqrt{\pi D \tau_0}$ – максимальна концентрація компонента в потіці рухомої фази (q – маса компонента); τ_0 – час перебування компонента в хроматографічній колонці; C – концентрація компонента в потоці рухомої фази на відстані x від координати, що відповідає C_{\max} .

У реальних процесах хроматографічного розділення при лінійній ізотермі сорбції і незмінному об'ємі досліджуваної суміші розподіл концентрацій компонентів у потоці рухомої фази також близький до розподілу по кривій Гаусса (6.1.8).

На рис. 6.1.2 наведений графік хроматографічного піка на виході з колонки в процесі вимивання (елюїрування) компонента.

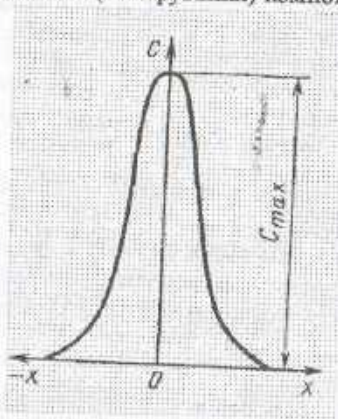


Рис.6.1.2. Графік зміни концентрації аналізованого компонента в рухомій фазі на виході з колонки

У хроматографі хроматографічний пік перетворюється детектором в електричний сигнал і реєструється на діаграмній стрічці вторинного самописного приладу (див. рис. 6.1.1). Якщо детектор і реєструючий прилад не скривлюють форму хроматографічного піка, то зареєстрований на діаграмній стрічці графік відрізняється від показаного на рис. 6.1.1 лише одиницями виміру і масштабом.

Площа піка, пропорційна масі q речовини, її визначають за використанням інтегруючих вимірювальних приладів, спеціальних обчислювальних пристроїв і комп'ютерної техніки, або розраховують апроксимацією площі піка через площу трикутника за такою формулою

$$S \approx h\mu, \quad (6.1.9)$$

де μ – ширина піка при $h/2$ (рис. 6.1.3)

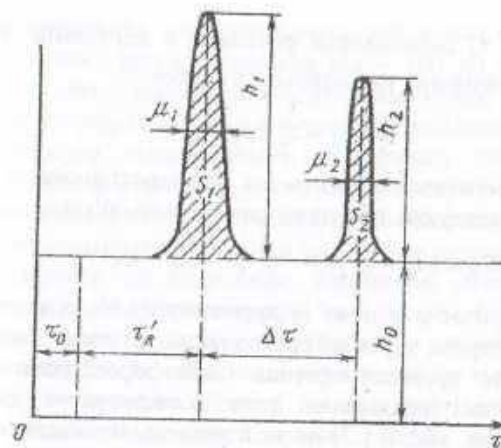


Рис. 6.1.3. Хроматограма двохкомпонентної суміші

Градувальна характеристика хроматографа залежно від того, який параметр прийнятий як вихідний сигнал (h чи S), виражається таким рівнянням:

$$h = k_h q; \quad S = k_s q, \quad (6.1.10)$$

де k_h – чутливість хроматографа; k_s – величина пропорційна чутливості.

Для оцінки граничних аналітичних можливостей хроматографів за чутливістю і порівняння хроматографів різних типів використовують характеристику, яка називається межею чутливості

$$C_{\min} = 2 \Delta q / (h_n \mu), \quad (6.1.11)$$

де Δ – рівень флуктуаційних шумів нульового сигналу хроматографа (нульовий сигнал – сигнал хроматографа при відсутності в аналізованому середовищі компонентів); h_n – амплітуда максимуму хроматографічного піка, наведеного у шкалі, за якою вимірюється величина Δ ; μ – ширина піка при $h/2$.

При постійних умовах хроматографічного розділення (температура в колонці, швидкість рухомої фази, геометричні параметри колонки, вмістності і кількість нерухомої фази) кожний компонент аналізованої суміші проходять через колонку протягом строго визначеного часу, який, таким чином, є якісною характеристикою, що дозволяє розпізнавати компоненти аналізованої суміші. Час, від моменту вводу дози у хроматограф до моменту отримання максимуму хроматографічного піка, називається часом утримування τ_R . В колонці він складається із двох

складових: часу τ_0 знаходження речовини в нерухомій фазі і часу τ_R протягом якого речовина знаходиться в сорбенті:

$$\tau_R = \tau_0 + \tau_R' \quad (6.1.11)$$

Час утримування залежить від швидкості рухомої фази, тому на практиці використовують поняття утримуючого об'єму:

$$V_R = (\tau_R - \tau_0) Q = \tau_R Q - \tau_0 Q = V_R - V_0, \quad (6.1.12)$$

де V_0 – об'єм пустот у колонці (у хроматографі V_0 складається із власних об'ємів всіх пристроїв, через які проходить аналізована суміш).

Сукупність хроматографічних піків, зареєстрованих на діаграмі стрічки в процесі розділення дози досліджуваної суміші, утворює хроматограму (див. рис. 6.1.3) на якій нульова лінія відповідає нульовому сигналу хроматографа, зареєстрованому на хроматографі.

Хроматографічний процес складається із двох стадій: розділення речовин і "розмивання" піків розділюючих компонентів. Розділення (якщо хроматографічного процесу) – корисний процес, а розмивання завжди призводить до погіршення розділення. При виборі оптимальних умов хроматографічного розділення, зазвичай, прагнуть до отримання максимального Δ і мінімального μ .

Вид хроматограми залежить від характеру зв'язку вихідного сигналу детектора із складом рухомої фази. Детектори за цією ознакою поділяються на два типи – диференціальні й інтегральні. Вихідний сигнал диференціального детектора пропорційний концентрації, або масовим витратам компонента; тому хроматограма, отримана за допомогою диференціального детектора, подібна до графіка зміни складу рухомої фази в детекторі (див. рис. 6.1.3).

Сучасні хроматографи забезпечують можливість аналізу складних сумішей, які мають сотні компонентів. Мінімальна кількість аналізованих компонентів, які можна визначити за допомогою хроматографа, можуть мати величини до 10^{14} з.

Унікальні аналітичні можливості хроматографів ґрунтовані на тому, що в процесі аналізу досліджувана суміш розділяється на компоненти і лише після цього поступає в аналізатор складу, в ролі якого може бути селективний і неселективний детектори будь-якого типу, яким властива мала інерційність. Наприклад, поруч з простішим неселективним термокондуктометричним детектором у хроматографічному аналізі широко застосовують мас-спектрометричні, оптичні, йонізаційні та інші детектори, яким властива висока селективна чутливість. Окрім цього, за останні роки в хроматографії широко запроваджують комп'ютерну техніку на стадії управління процесом аналізу й обробки хроматограм.

Газові хроматографи використовують для кількісного й якісного виміру речовин з температурою кипіння від -100 до $+500^\circ\text{C}$. Складні суміші, розділення яких іншими методами неможливе, розділяються в хроматографічній колонці і аналізуються протягом декількох хвилин. Багато фізичних властивостей навколишнього середовища таких як теплота розчинення, коефіцієнти розподілу, молекулярні маси і тиск парів, можна визначити за допомогою газових хроматографів. Важливою особливістю хроматографічного аналізу є можливість розділення речовин з однаковими температурами кипіння, що недосяжно, наприклад, методом дистиляції. Високоєфективна рідинна хроматографія при аналізі багатьох речовин, особливо малолетючих і нетермостабільних, конкурує з газовою хроматографією відносно ефективності розділення, а також швидкості і точності проведення аналізів. Рідинні хроматографи дають можливість проаналізувати багато компонентні суміші, аналіз яких неможливий газовим хроматографом. Це в свою чергу відноситься до біологічних і екологічних об'єктів, які руйнуються при високих температурах, необхідних для їх аналізу газовим хроматографом. Рідинні хроматографи застосовують в медицині, біології для кількісного і якісного аналізу органічних кислот, наркотичних і лікарських препаратів, пестицидів і гербіцидів, полімерів, амінокислот, вуглеводнів, поверхнево-активних речовин, антиоксидантів.

Рідинні хроматографи поступаються газовим щодо чутливості детекторів, але мають більш ефективні і різноманітні методи розділення сумішей.

Крім аналітичних хроматографів, існують так звані препаративні хроматографи, призначені для розділення сумішей з метою отримання чистих фракцій. Їх широко використовують у виробництві, особливо чистих речовин, в тому числі лікарських препаратів.

§ 6.1.2. Газовий хроматограф і його основні елементи

У склад хроматографа (рис. 6.1.4) разом з основними елементами (хроматографічна колонка, детектор) входить ряд допоміжних пристроїв, які забезпечують необхідні умови роботи (введення аналізованої суміші в хроматограф, вимірювання і обробка вихідного сигналу хроматографа та ін.).

Рухома фаза (газ-носіє) подається в колонку, як правило, із балона стиснутого газу. Зазвичай, у ролі газу-носія використовують гелій, азот, вуглекислий газ – вуглекислий газ. Газ-носіє повинен відповідати таким вимогам: бути інертним відносно аналізованої речовини, нерухомої фази і конструктивного матеріалу, з якими він контактує; вміщувати мінімальну кількість домішок, не погіршувати умови роботи детектора.

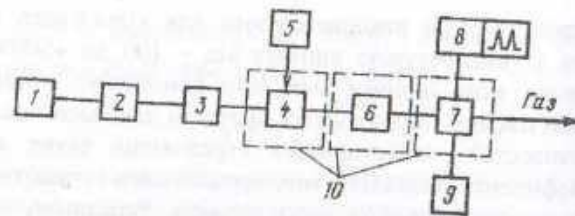


Рис. 6.1.4. Схема газового хроматографа

- 1 – балон з газом-носієм; 2 – регулятор витрат газу-носія; 3 – витратомір газу-носія;
4 – випаровувач; 5 – дозатор; 6 – хроматографічна колонка; 7 – детектор;
8 – реєструючий вимірювальний прилад; 9 – інтегратор; 10 – термостати

У більшості випадків від витрат газу-носія залежить чутливість детектора, тобто зміна витрат газу-носія викликає зміну висоти і площі пиків. Тому в хроматографах використовують регулятор витрат, який з'єднаний з поєднанням стабілізатора витрат і вимірювача газу-носія. Витрати газу-носія складають в хроматографах, як правило, 15-200 мл/хв. Для досліджуваної речовини вводиться дозатором в хроматограф дуже швидко в вигляді "корка".

Гази, зазвичай, вводяться герметичними шприцами або краними дозаторами. Об'єм газової зони становить від 0,1 до 10 мм. Рідини вводяться мікروشприцами. В хроматографічному аналізі об'єми доз рідини, зазвичай, становлять від 0,5 до 10 мм. Крани – дозатори і шприци – найбільш розповсюджені типи дозаторів, використовуваних у хроматографі.

Стандартна методика вводу газоподібних і рідких сумішей в хроматограф полягає в проколюванні самоущільнюючої прокладки (гумової) голкою шприца з наступним видавлюванням дози досліджуваної суміші в потік газу-носія. В більшості випадків у сучасних конструкціях хроматографів голка шприца при вводити дози проходить безпосередньо в хроматографічну колонку. При цьому початкова частина колонки заповнюється нерухомою фазою. Пристрій, в якому герметично закріплено початкова ділянка колонки і самоущільнююча гумова прокладка, називається випаровувачем. Для встановлення і підтримання температури, необхідної для випаровування дози рідкої досліджуваної суміші і нагрівання до необхідної температури початкової ділянки колонки, випаровувач обладнаний термостатом. Робочі температури випаровувача у сучасних хроматографах досягають 500° і вище.

У газо-адсорбційній хроматографії як нерухома фаза використовують тверді порошкоподібні адсорбати. Як адсорбати в хроматографії в основному використовують вугілля, силікагелі, оксид алюмінію, синтетичні йоніти (молекулярні сита), пористе скло, різні сорбенти та також пористі полімери.

У газо-рідкій хроматографії нерухома фаза є рідиною, нанесеною тонкою плівкою на твердий носій. Рідку фазу наносять на твердий носій з великою однорідною й інертною поверхнею.

Твердий носій повинен мати такі властивості: інертність, механічну міцність, велику поверхню, однорядну форму і рівномірний розподіл частинок.

Температура нерухомої фази має дуже складний вплив на ступінь розділення. Температуру нерухомої фази підбирають експериментально за допомогою термостата колонки. Утримуваний об'єм (час утримування) зменшується з підвищенням температури, тому для надійного, якісного аналізу необхідно висока точність стабілізації температури колонки.

Про характер впливу параметрів на утримуючий об'єм V_2 можна зробити висновки із такого рівняння:

$$V_R = S_k L k e^{Q_c / RT}, \quad (6.1.14)$$

де S_k – площа перерізу колонки; L – довжина колонки; k – константа; Q_c – теплота сорбції; R – газова незмінна; T – абсолютна температура.

Хроматографічна колонка це трубка із скла, полімерного матеріалу або металу, найчастіше із корозійно-стійкої сталі. Колонки бувають прямі, U – подібні і спіральні. Спіральні колонки найбільш компактні, тому їх застосовують частіше, ніж колонки інших типів. У сучасних хроматографах використовують колонки з внутрішнім діаметром 1-6 мм і довжиною від декількох десятків сантиметрів до 5-6 м (середня довжина 1-2 м). Капілярна колонка це трубку з внутрішнім діаметром 0,2-0,5 мм і довжиною від 25 до 100 м (середня довжина 50 м). Розміри колонки суттєво впливають на об'єм утримування, ступінь розділення й ефективність колонки. Із збільшенням довжини колонки підвищується ступінь розділення, із зменшенням внутрішнього діаметра підвищується ефективність. Для досягнення максимальної ефективності найчастіше використовують колонки з внутрішнім діаметром 1,5-3 мм.

Хроматографічні колонки встановлюють у спеціальному термостаті, який забезпечує можливість установки двох і більше колонок довжиною 3-6 м. Діапазон робочих температур термостата колонок може бути від +100°С до +500°С, точність підтримання температури +0,2°С. Термостат колонок (найбільший блок хроматографа) визначає особливості конструктивного типу і його зовнішній вигляд. Цей блок є основним у хроматографах, оскільки у ньому розміщені хроматографічні колонки, а на його сторонах – детектори, дозатори і випаровувачі, тобто основні елементи хроматографа.

Як реєструючі прилади у хроматографах використовують компенсуючі самопишучі потенціометри. Проте складність і трудомісткість

ручної обробки хроматограм визначили необхідність розробки використання у хроматографах – електронних інтеграторів і комп'ютерної техніки.

Детектори. На сьогодні відомо більше п'ятдесяті методів детектування у хроматографії, проте лише декілька із них широко використовують на практиці. Це, в першу чергу, термокондуктометричний, полум'яно-йонізаційний, термойонний, електронно-захоплюючий, і полум'яно-фотометричний методи детектування. Крім указаних методів, деколи використовують термохімічний і кулонометричний методи детектування.

Термокондуктометричний детектор. Принцип дії термокондуктометричних детекторів у хроматографах і газоаналізаторах однаковий. В хроматографах для зменшення постійного часу детекторну робочу камеру чутливого елемента виготовляють з меншими розмірами, ніж камеру в газоаналізаторах. У хроматографії термокондуктометричний детектор (детектор теплопровідності або катарометр) є одним із найбільш розповсюджених. Це пояснюється, в першу чергу, його універсальністю, простотою в експлуатації, проте він потребує термостатування, високої точності і захисту від попадання в робочі камери повітря. Межа визначення (C_{\min}) хроматографів з термокондуктометричним детектором становить $(5-5)10^{-5} \%$ в об'ємі.

Полум'яно-йонізаційний детектор. Принцип дії полум'яно-йонізаційного детектора базується на йонізації аналізованих речовин у полум'ї водню. Схема такого детектора показана на рис. 6.1.5.

Окрім указаних речовин, полум'яно-йонізаційний детектор проявляє високу чутливість фактично до всіх сполук. Особливу увагу привертає відсутність чутливості до повітря, H_2O і CS_2 . Це дозволяє ефективно використовувати полум'яно-йонізаційний детектор при контролі забруднень навколишнього середовища – повітря і води. Полум'яно-йонізаційний детектор надійний у роботі і йому властива висока стабільність, тому що його робота незначно залежить від зміни параметрів – витрат газу, температури, напруги живлення. Межа чутливості C_{\min} хроматографів з полум'яно-йонізаційним детектором при аналізі, наприклад, пропану виражена в одиницях масової швидкості аналізованої речовини в детекторі, складає $(1-3) \cdot 10^{-2} \text{ г/с}$, бо $1 \cdot 10^{-2} \%$ об'ємних. Таким чином, полум'яно-йонізаційні детектори в 100-1000 разів перевищують чутливість термокондуктометричних детекторів.

Нижче наведені речовини, до яких полум'яно-йонізаційний детектор нечутливий, або малочутливий: He , Ar , Kr , Ne , Xe , O_2 , N_2 , CS_2 , COS , H_2S , SO_2 , NO , NO_2 , NH_3 , CO , CO_2 , H_2O , $SiHCl_3$, SiF_4 .

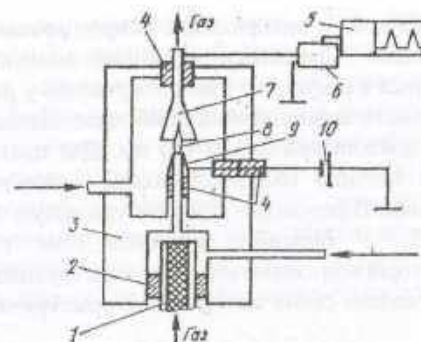


Рис. 6.1.5. Схема полум'яно-йонізаційного детектора

1 – хроматографічна колонка; 2 – ущільнення колонки в детекторі;
3 – корпус детектора; 4 – електричні ізолятори; 5 – ресструючий пристрій;
6 – електронметричний підсилювач; 7 – колекторний електрод; 8 – водневий полум'я;
9 – напильник (одночасно потенціальний електрод); 10 – джерело живлення детектора

Термойонний детектор. За принципом дії термойонний детектор аналогічний полум'яно-йонізаційному з тою лиш різницею, що в цьому детекторі в полум'я водню додатково подають пари солі лужного металу, наприклад, CsI , $CsBr$ та ін. Наявність парів солі у водневому полум'ї викликає різке підвищення чутливості детектора до фосфор- і азотовмістких органічних сполук. Різновидні конструкції термойонних детекторів відрізняються, в основному, елементами пристроїв для подачі парів солі у водневий полум'я.

Завдяки надзвичайно високій селективній (вибірковій) чутливості до фосфор- і азотовмістких органічних речовин ці детектори широко застосовують при здійсненні аналізу мікроконцентрацій, особливо під час контролю забруднень навколишнього середовища. Окрім того, селективність детектора надзвичайно важлива при здійсненні аналізу складних багатокомпонентних сумішей. Термойонні детектори мають, як правило, максимальну робочу температуру 300-350 $^{\circ}C$. Цього цілком достатньо для вирішення основних аналітичних завдань, пов'язаних із визначенням мікроконцентрацій фосфор- і азотовмістких органічних сполук, які мають температуру 250-300 $^{\circ}C$.

Межа визначення хроматографів з термойонними детекторами 10^{-14} г/с при здійсненні аналізу фосфоровмістких органічних сполук і 10^{-13} г/с – азотовмістких сполук.

Полум'яно-фотометричний детектор. Детектори цього типу найчастіше використовують для селективного аналізу сірковмістких сполук, рідше фосфорорганічних речовин.

Суть методу полягає у вимірюванні випромінювання аналізованих сполук у полум'ї водню. Сірковмісні органічні сполуки, попадаючи в полум'я перетворюються в результаті хімічних реакцій у радикали SO, S₂, CN, і S₂. Для практичного використання найбільше підходить випромінювання S₂ у діапазоні довжин хвиль 350-460 нм. Для цього в зоні горіння полум'я створюється значний надлишок водню в порівнянні із стехіометричним відношенням. В результаті температура полум'я знижується, що сприяє утворенню S₂. У більшості випадків різні типи полум'яно-фотометричних детекторів відрізняються лише конструкцією пальників.

На рис. 6.1.6 показано схема полум'яно-фотометричного детектора.

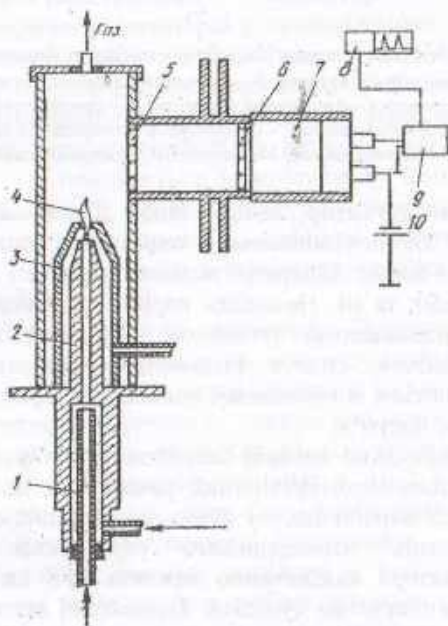


Рис. 6.1.6. Схема полум'яно-фотометричного детектора
1-колонка; 2-пальник; 3-ковпачок; 4-полум'я; 5-кварцевий диск; 6-світлофільтр;
7-фотопомножувач; 8-потенціометр; 9-підсилювач

Газ-носіє, виходячи із колонки 1, змішується з воднем і через соплі пальника 2 попадає в простір, який обмежений ковпачком 3. В цей же простір подається кисень, який дифузійно змішується з воднем. Таким чином створюються умови для горіння полум'я 4. Випромінювання частинок S₂, що утворюється в полум'ї 4 із аналізованих сірковмісних речовин, проходить через селективний світлофільтр 6, який пропускає

випромінювання із довжиною хвилі 394 нм і перетворюється фотопомножувачем 7 в електричний сигнал, який поступає у підсилювач 9 і реєструється на діаграмній стрічці самопишучого потенціометра 8. Кварцевий диск 5 оберігає світлофільтр 6 від контакту з гарячим газом і від забруднення продуктами згорання. Полум'яно-фотометричний детектор живиться від джерела 10 постійної напруги 700-1100 В. Робоча температура детектора, як правило, не перевищує 250°C, тому що його чутливість різко падає з підвищенням температури. Відмінністю полум'яно-фотометричного детектора – нелінійна залежність вихідного сигналу від кількості речовини, що поступає в детектор. Ця залежність описується таким рівнянням:

$$h = k_h \cdot q_c^v; S = k_S q_c^v, \quad (6.1.15)$$

де S – площа хроматографічного піка; q_c – кількість сірки, що знаходиться в речовині що аналізується; k_h і k_S – масштабні коефіцієнти; v – величина, яка залежить від конструкції пальника.

Межа знаходження хроматографів з полум'яно-фотометричними детекторами (1-5) 10⁻¹¹ г/с сірки в аналізованій речовині.

Електронно-захоплюючий детектор

Принцип дії цього типу полягає у використанні здатності молекул деяких речовин захоплювати електрони, перетворюючись при цьому у від'ємні йони. Цю властивість називають спорідністю до електрона. Схема електронно-захоплюючого детектора наведена на рис. 6.1.7.

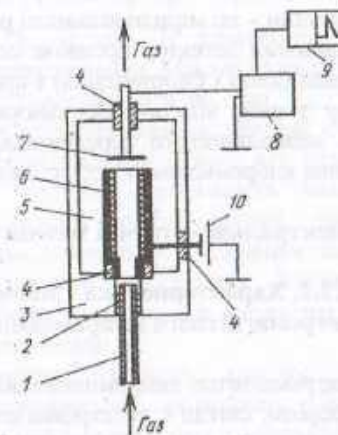
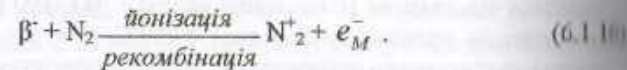


Рис. 6.1.7. Схема електронно-захоплюючого детектора
1 - хроматографічна колонка; 2 - ущільнення колонки в детекторі; 3 - корпус детектора;
4 - електричні ізолятори; 5 - йонізаційна камера (потенціальний електрод);
6 - радіоактивне джерело; 7 - колекторний електрод; 8 - електрометричний підсилювач;
9 - реєструючий прилад; 10 - джерело живлення детектора

Електронно-захоплюючий детектор працює таким чином: радіативне джерело β випромінювання, наприклад ^{63}Ni , випускає β – частинки, які зіштовхуються із молекулами газу-носія (азоту), в результаті чого в об'ємі обмеженому стінками йонізаційної камери 5, утворюються позитивні електрони і додатні йони азоту:



Стінка йонізаційної камери з'єднана з від'ємним полюсом джерела живлення 10 і є катодом, а колекторний електрод 7 – анодом.

Утворені внаслідок йонізації азоту заряджені частинки під дією електричного поля розподіляються між електродами: електрони переміщуються до колекторного електрода, а додаткові йони – до стінки йонізаційної камери. Розподіл заряджених частинок між електродами призводить до виникнення струму в колі: колекторний електрод – електрометричний підсилювач 8 “земля”, цей струм називається фоновим.

При появі в об'ємі йонізаційної камери аналізованої речовини, що має спорідненість до електрона, вільні електрони захоплюються молекулами аналізованої речовини, в результаті чого утворюються від'ємні йони, які мають значно більшу, ніж електрони, здатність рекомбінувати з додатними йонами азоту, що призводить до зменшення числа електронів, які попадають на колекторний електрод і, відповідно, до зменшення сили фонового струму. Зменшення сили фонового струму при його проходженні через аналізовану речовину – це мірило кількості речовини, що аналізується. Електронно-захоплюючий детектор проявляє селективну чутливість до галогеновмісних речовин (хлор і фторвмісних) і практично не чутливий до вуглеводнів. В зв'язку з цим, він широко використовується в системах контролю забрудненнь навколишнього середовища, особливо при аналізі мікросумішей шкідливих хлорвмісних пестицидів, наприклад ДДТ.

6.2. Спектрально-оптичні методи аналізу

§ 6.2.1. Характеристика і діапазони електромагнітного випромінювання

Відомо, що електромагнітне випромінювання має подвійну природу. Згідно з хвильовою теорією, світло є електромагнітною хвилею. Квантова теорія розглядає випромінювання як потік матеріальних частинок фотонів. Згідно з цією теорією електромагнітне випромінювання характеризується довжиною хвилі (λ) і частотою (ν), які пов'язані співвідношенням:

$$c = \lambda \nu \quad (6.2.1)$$

де c – швидкість розповсюдження електромагнітного випромінювання.

У вакуумі $c = 3 \cdot 10^8$ м/с.

Довжина хвилі вимірюється або в метрах, або сантиметрах, або міліметрах ($1 \text{ мм} = 10^{-3} \text{ м}$), а для коротких довжин хвиль в мікрометрах (мікронах, $1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$), нанометрах (мілімікронах $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$), ангстремах ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$). Частота вимірюється кількістю коливань за одну секунду і має розмірність с^{-1} , що називається Герц (Гц). Використовуються також кратні одиниці мегагерц ($1 \text{ МГц} = 10^6 \text{ Гц}$), гігагерц ($1 \text{ ГГц} = 10^{12} \text{ Гц}$).

Величина, обернена до довжини хвилі, пропорційна до частоти називається хвильовим числом:

$$N = \bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c \quad (6.2.2)$$

Хвильове число показує кількість довжин хвиль, які вміщуються на довжині 1 см і має розмірність см^{-1} .

За корпускулярною теорією електромагнітне випромінювання характеризується певною енергією фотона (E), яка вимірюється в джоулях (Дж). Зв'язок між енергією фотона і хвильовими характеристиками електромагнітних коливань визначається за формулою Планка:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda \quad (6.2.3)$$

де h – постійна Планка ($6,62 \times 10^{-34}$ Дж·с).

Для 1 моля речовини:

$$E = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot \nu = 3,99 \cdot 10^{-10} \text{ Дж/моль}$$

Таким чином, λ , ν або E однозначно характеризують вид електромагнітного випромінювання. Маючи одну із цих величин, можна за формулами (6.2.1) і (6.2.3) розрахувати дві інші.

Електромагнітне випромінювання має ще одну характеристику – потужність потоку випромінювання (Дж/с), яку називають інтенсивністю. Згідно з хвильовою теорією, інтенсивність визначається амплітудою електричного і магнітного полів певної частоти коливань. За корпускулярною теорією, інтенсивність дорівнює кількості фотонів певної енергії, які випромінюються за секунду. Електромагнітні коливання поділяються на діапазони залежно від механізму випромінювання, які відрізняються довжинами хвиль.

Розглянемо оптичні методи аналізу, які використовують електромагнітне випромінювання оптичного діапазону, що охоплює довжини хвиль ($1-1 \cdot 10^5 \text{ нм}$) і складається з ультрафіолетового, видимого й інфрачервоного діапазонів (табл. 6.2.1). Таке випромінювання пов'язане з процесами, які відбуваються з участю зовнішніх чинників: оптичних, валентних електронів, атомів із просторовою будовою молекул.

Таблиця 6.2.1

Діапазони випромінювання електромагнітних коливань (нм)

Ультрафіолетовий	10-400
- вакуумний	10-185
- дальній	185-230
- ближній	230-400
Видимий	400-750
- фіолетовий	390-430
- синій	420-455
- голубий	455-494
- зелений	494-565
- оранжевий	565-595
- червоний	595-840
Інфрачервоний	750-10 ⁶
- ближній	750-25x10 ³
- дальній	25x10 ³ -10 ⁶

Монохроматичним називається випромінювання, яке складається з електромагнітних коливань певної довжини хвиль. У природних умовах монохроматичне випромінювання зустрічається рідко. Зазвичай, випромінювання складається з електромагнітних коливань різних довжин хвиль.

Спектром називається сукупність довжин хвиль, частот або енергій фотонів, з яких складається випромінювання. Спектри бувають таких типів: суцільні (безперервні), смугасті та лінійні. У суцільного спектра випромінювання складається з сукупності електромагнітних хвиль, довжини яких змінюються безперервно.

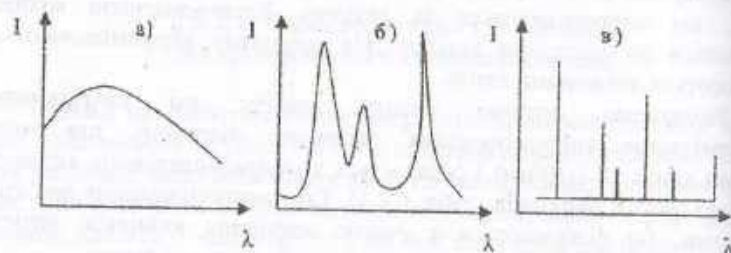


Рис. 6.2.1. Види спектрів випромінювання:
а - суцільний (безперервний), б - смугастий, в - лінійний

Смугастий спектр складається з декількох смуг, в межах яких довжини хвиль змінюються безперервно, і вони розділені інтервалами відсутності випромінювання. Спектри лінійні характеризуються сукупністю випромінювання певних довжин хвиль (рис. 6.2.1).

В екологічному та хімічному аналізах використовуються закономірності як випромінювання електромагнітних хвиль об'єктом аналізу, так і результатом взаємодії випромінювання від стороннього джерела з матеріалом об'єкта аналізу.

§ 6.2.2. Механізм і закономірності випромінювання електромагнітних коливань атомами

Емісійний спектральний аналіз є суто фізичним методом аналізу і ґрунтується на вивченні спектра випромінювання атомів досліджуваного зразка.

Під час процесів, які проходять в атомах, збуджених тепловою або електричною дією або внаслідок поглинання електромагнітних коливань, відбувається випромінювання. Процеси збудження атомів проходять за участю електронів зовнішніх електронних оболонок.

Розміщення електронів в атомі визначається чотирма квантовими числами, в яких атом існує стаціонарно, не випромінюючи своєї енергії.

1. n – головне квантове число. Характеризує відстань орбіти електрона від ядра атома. Позначається цифрами 1, 2, 3, ... або літерами K, L, M, ...

2. l – побічне (орбітальне) квантове число. Характеризує форму орбіти. Отримує ряд послідовних значень від $l=0$ до $l=n-1$. Позначається цифрами 0, 1, 2, 3, ... або літерами S, P, d, f, ...

3. m_l – магнітне квантове число, яке характеризує просторове розташування орбіти. Набуває ряду послідовних цілих значень від $+l$ до $-l$.

4. m_s – спінове квантове число. Характеризує момент обертання самого електрона. Набуває значень $+\frac{1}{2}$ і $-\frac{1}{2}$.

Чим більше значення s і l , тим більша енергія електронів. Паулі довів, що в атомі не може бути двох електронів з однаковим набором усіх квантових чисел. Через це в атомі, який перебуває на нульовому рівні (без надлишку енергії), всі електрони займають такі орбіти, що сумарна енергія електронів має мінімальне значення.

Надлишкову енергію можна отримати в результаті зіткнення атома з іншими атомами, йонами, електронами (коли проходить обмін енергією). Якщо атом віддасть надлишкову енергію, він може перейти у збуджений стан. У збудженому стані атом характеризується тим, що один або декілька його електронів знаходяться на орбітах з більшим значенням енергії.

Оптичні електрони беруть участь в одному акті збудження зовнішньої або недобудованої орбіти.

Перехід електрона на вищий енергетичний рівень відбувається тоді, коли надлишкова енергія, награна атомом, дорівнює або більша від різниці енергій рівнів, між якими відбувається перехід.

Енергія збудження – це мінімальна енергія, необхідна для переходу електрона з нульового рівня на вищий енергетичний рівень.

У випадку коли енергія, яка надається атому дуже велика, електрон може відірватися від атома з утворенням позитивно зарядженого йона.

Енергія йонізації це мінімальна енергія, яка потрібна для відриву електрона від атома. У спектроскопії часто використовують одиницю вимірювання електронвольт – енергія, яку набуває електрон, проходячи різницю потенціалів 1В ($1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж). Енергію збудження і йонізації часто називають потенціалами збудження йонізації. Атом у збудженому стані може перебувати певний час – $10^{-7} \dots 10^{-8}$ с. Якщо за цей час атом не віддає надлишкову енергію зіткненнями, він випромінює фотон. При цьому електрон з вищого енергетичного рівня переходить на один з нижчих рівнів або на нульовий рівень. Енергія випромінювання фотона дорівнює різниці енергій рівнів, між якими відбувається перехід. Частоту випромінювання можна розрахувати за формулою Планка

$$h\nu = E_2 - E_1; \quad \nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (6.2.4)$$

Терм – це енергія рівнів, виражена в одиницях частоти – E/h . Таким чином, частота випромінювання атома дорівнює різниці термів, між якими відбувається перехід електрона. Характеристики ліній частих і смугастих спектрів залежать від елементного складу зразка і використовуються під час проведення екологічного та хімічного аналізу. Характер безперервного спектрів для хімічного аналізу не використовують.

§ 6.2.3. Структура і характеристика елементів спектральних приладів

Прилади для емісійного спектрального аналізу складаються з трьох необхідних складових частин: джерела збудження, диспергуючого елемента і приймача випромінювання (рецептора).

1) Джерело збудження призначене перевести частину зразка в стан атомної пари (атомізація) і надати атомам додаткову енергію для їх збудження, внаслідок чого вони випромінюватимуть лінійний спектр. Такі процеси відбуваються під дією високих температур. Залежно від способу досягнення високих температур використовують відповідні джерела збудження (табл. 6.2.2). Спосіб досягнення високих температур передбачає використання певних джерел збудження.

Таблиця. 6.2.2.

	Джерело збудження	Температура, °С	Об'єкт збудження
а)	газове полум'я		лужні і деякі лужно-земельні метали, потенціал збудження до 3 – 4 eV
	- природний газ – повітря	2000	
	- водень – повітря	2300	
	- ацетилен – повітря	2500	
б)	- водень – кисень	2800	метали з потенціалом збудження до 5-6 eV
	- ацетилен – кисень	3400	
	- ацетилен – захист азоту	3500	
б)	електричний дуговий розряд	5000-7000	всі метали і деякі неметали
в)	електричний іскровий розряд	7000-12000	всі елементи
г)	газовий розряд, ВУ і НВУ розряд	до 30000	всі елементи

Умови збудження відтворюювані через те, що газове полум'я та плазма ВУ і НВУ розряду характеризуються стабільністю температур у просторі і часі. Відносно низькі температури газового середовища (полум'я) обмежують кількість визначуваних елементів з цим джерелом збудження.

Нестабільністю характеризуються дугові та іскрові джерела температур, нестабільні у просторі і часі, тому використання їх для точного хімічного аналізу вимагає спеціальних засобів для обробки аналітичного сигналу.

II) Для розкладу випромінювання використовують диспергуючий елемент, який отримують у джерелі збудження згідно довжин хвиль. У даному випадку використовують такі пристрої:

1. Призми із скла для видимого та кварцу для видимого і ультрафіолетового діапазонів, в яких розділення ґрунтується на залежності коефіцієнта заломлення від довжини хвилі.

2. Дифракційні ґратки, які використовуються для всіх діапазонів. Принцип їх дії полягає в тому, що при відбиванні коливань від дзеркальної поверхні, на якій нанесено паралельні риси на відстані, близькій до довжини хвилі, відбуваються процеси дифракції й інтерференції, внаслідок яких можна отримати спектр випромінювання.

3. Світлофільтри бувають абсорбційні і дифракційні – пристрої, які не розділяють випромінювання хвиль, але пропускають випромінювання у вузькому спектральному діапазоні. Ширина смуги пропускання фільтрів становить 3-5 мм.

4. Рецептор, необхідний для фіксування отриманого спектра. Використовуються такі головні способи фіксування спектра:

а) візуальний спектр спостерігається через окуляр приладу на час роботи джерела збудження, око не дає можливості виміряти інтенсивність лінії, але можна порівняти інтенсивності двох ліній у вузькому спектральному діапазоні;

б) фотографічне зображення спектра спрямовується на плівку або пластинки, вкриті світлочутливим шаром на певний час. Після хімічної обробки експонованих пластинок отримують спектр у широкому діапазоні. Інтенсивність ліній перетворюється у ступінь почорніння, яке можна виміряти спеціальними приладами;

в) у фотоелектричному способі використовується перетворення випромінювання в електричний сигнал, пропорційний інтенсивності світла. Фотоперетворювачами можуть бути фотоелементи, фоторезистори, фотодіоди і ін.

Крім основних елементів, електронні прилади можуть мати оптичну систему, яка складається із щілин, лінз, дзеркал, поворотних призм.

Прилади з візуальним використанням спектра називаються спектроскопами, стилоскопами, стилосметрами з фотографічною реєстрацією – спектрографами; з фотоелектричною реєстрацією – спектрометрами, квантомірами.

§ 6.2.4. Якісний емісійний спектральний аналіз

У якісному емісійному аналізі проводять визначення довжини хвилі спектральної лінії і виявлення елемента, якому воно належить, користуючись довідниковою літературою. На сьогоднішній час спектри всіх елементів вивчені, занесені в таблиці, де для кожного елемента наведені відносні інтенсивності ліній для різних джерел збудження; довжини хвиль, їх потенціали збудження, належність ліній нейтральному атому (I), однозарядному (II), двозарядному (III) тощо, йонам.

Існують таблиці спектральних ліній елементів, розташованих як за довжинами хвиль, так і за елементами.

Спектри елементів складаються з багатьох (сотень, навіть тисяч) ліній різної інтенсивності. В екологічному моніторингу використовують переважно невелику кількість найбільш інтенсивних ліній, які наводять спеціальних таблицях чутливих ліній. Якщо завданням аналізу є пошук певних елементів у зразку, в спектрі зразка шукають останні лінії елементів. Це найбільш чутливі лінії елементів, які при зниженні концентрації елементів у зразках, зникають останніми із спектра. Довжина хвилі залежить від температури джерела збудження і спектральної чутливості рецептора, за допомогою якого фіксують спектр.

При пошуку ліній певної довжини хвилі та ідентифікації ліній необхідно вміти визначити довжину хвилі будь-якої лінії у зафіксованому спектрі.

Є такі методи визначення довжин хвиль:

1. За шкалою приладу і дисперсійною кривою. У спектроскопа є шкала на барабані, обертаючи який, в окуляр спрямовують ту чи іншу ділянку спектра. У спектрографах шкала фотографується на фотопластинку разом із спектром зразків. Шкали є лінійні, і для того, щоб відлік шкали перетворити в довжину хвилі, необхідно мати дисперсійну криву, яка є графічною залежністю довжини хвилі (λ^0) від поділок шкали (n) (рис. 6.2.2).

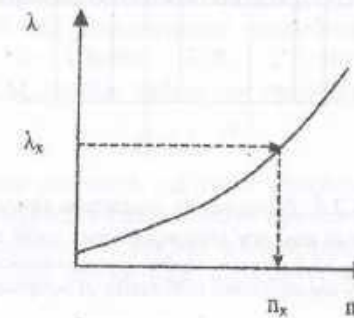


Рис. 6.2.2. Дисперсійна крива

Крива будується для кожного приладу після фіксації спектра добре визначеного елемента, як правило, заліза. Таким чином, можна визначити довжину хвилі з точністю $\pm 0,5 \text{ \AA}^0$.

2. За допомогою атласів спектральних ліній. Переважно використовують атлас спектральних ліній заліза. Використання заліза зумовлене тим, що це доступний елемент і його спектр містить багато ліній (≈ 3000) у всіх ділянках спектра. Атлас складається з набору планшетів, на яких зафіксовані різні ділянки спектра заліза, шкала довжин хвиль і розташування характерних ліній інших елементів відносно ліній заліза.

Знаходження довжини хвилі невідомого елемента полягає у встановленні ліній із планшета спектра заліза так, щоб лінії заліза збіглися з лініями заліза у спектрі досліджуваного зразка, який містить залізо, або у спектрі заліза, сфотографованого поруч (рис. 6.2.3).

3. Метод лінійної інтерполяції використовують для точнішого визначення довжини хвилі при фотографічному фіксуванні спектра. На одній пластинці фотографують спектр об'єкта аналізу і поруч спектр заліза. У спектрі заліза вибирають дві лінії (λ_1, λ_2), між якими розташована лінія невідомого елемента (λ_x). За допомогою спеціального вимірювального

мікроскопа проводять відлік його шкали проти обраних ліній A_1, A_x, A_2 (рис. 6.2.4). Довжину хвилі невідомого елемента обчислюють за формулою

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{(\lambda_2 - \lambda_1)(A_x - A_1)}{A_2 - A_1} \quad (6.2.5)$$

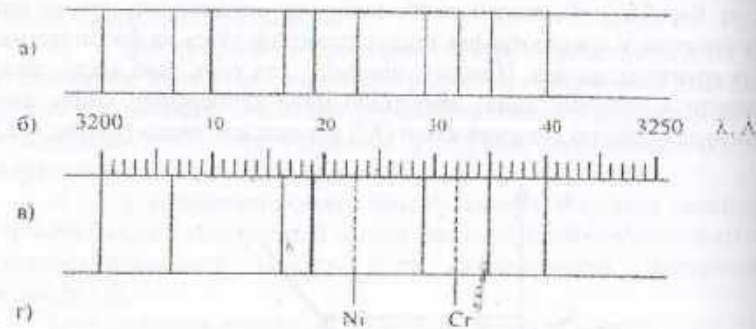


Рис. 6.2.3. Визначення довжини хвилі за допомогою атласу спектральних ліній заліза
а) спектр зразка, який містить залізо; б) шкала довжин хвиль;
в) планшет атласу спектральних ліній заліза; г) інформаційне поле.

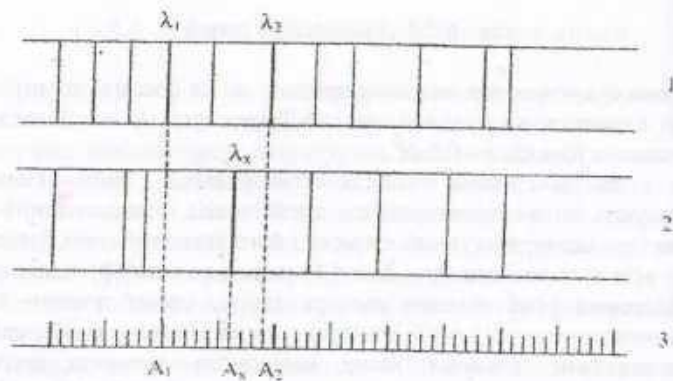


Рис. 6.2.4. Визначення довжини хвилі методом лінійної інтерполяції
1 – спектр заліза; 2 – спектр досліджуваного зразка; 3 – шкала вимірального мікроскопа

Оскільки кожен елемент зразка має багато ліній у спектрі, які можуть накладатися одна на одну, якісний аналіз не завершується пошуком однієї лінії. Для однозначних висновків про наявність елемента в пробі шукають ще кілька ліній цього елемента.

§ 6.2.5. Кількісний аналіз

Інтенсивність будь-якої лінії визначуваного елемента є кількісним параметром в емісійному спектральному аналізі. Ця інтенсивність лінії певної довжини хвилі безпосередньо залежить від кількості атомів цього елемента, які знаходяться у відповідному збудженому стані, і ймовірності переходу, що зумовлює випромінювання цієї хвилі. Кількість збуджених атомів залежить від концентрації елемента в зразку і умов збудження (температури і геометричних розмірів джерела збудження, швидкості випаровування матеріалу зразка, наявності інших елементів у зразку), а ймовірність переходу є величиною постійною. Залежність інтенсивності спектральних ліній від концентрації елементів у зразках встановлено Ломакіним І.П. і Шайбе Е.Я. і теоретично обґрунтовано Мандельштамом А.М. Ця залежність має такий вигляд:

$$I = a \cdot c^b, \quad (6.2.6)$$

де a – константа, яка залежить від умов збудження; b – коефіцієнт, який залежить від концентрації і характеризує процес самопоглинання ліній.

Зміна інтенсивності ліній від концентрації в широкому діапазоні при постійних умовах збудження виражається графіком, поданим на рис. 6.2.5.

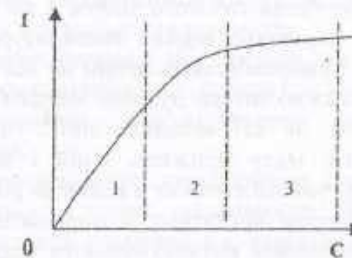


Рис. 6.2.5. Залежність інтенсивності лінії від концентрації при постійних умовах збудження
1 – $b = 1$; 2 – $b < 1$; 3 – $b = 0$.

У випадку малих концентрацій залежність лінійна ($b = 1$), зі збільшенням концентрації інтенсивність збільшується лінійно ($b > 1$). При великих концентраціях інтенсивність перестає зростати ($b = 0$) і навіть зменшується ($b < 1$).

При кількісному аналізі вибирають таку лінію визначуваного елемента і такі умови отримання спектра (режим джерела збудження, налагодження оптичної системи й умови фіксування спектра), щоб коефіцієнт b для рівняння Ломакіна І.П. був якомога більшим.

Якщо можна забезпечити стабільність умов і параметрів, які впливають на інтенсивність спектральних ліній при фіксуванні спектра як досліджуваних зразків, так і еталонів, використовують метод прямого калібрування. Ці умови забезпечують прилади, в яких використовуються стабільні джерела збудження – газове полум'я ВЧ і НВЧ розряд.

Дугові та іскрові джерела збудження не відповідають умовам стабільності, тому для отримання необхідних результатів необхідно використовувати метод відносного калібрування, який в електронному аналізі називається методом гомологічних (аналітичних) пар.

Суть цього методу полягає в тому, що у спектрах зразків вибирають дві лінії, одна із яких належить визначуваному елементу (аналітична лінія), інша – елементу-стандарту (лінія порівняння). На стандарт використовують переважно елемент, який становить основну масу зразків й еталонів, і концентрація якого практично не змінюється. Деколи його додають у зразки і еталони в однаковій концентрації. На стандарт можна використати також матеріал допоміжного електрода або довідкиля.

§ 6.2.6. Полум'яно-фотометричний аналіз

Полум'яними фотометрами називають спектральні прилади, призначені для використання газового полум'я як джерела збудження. Особливість методу – порівняно низька температура газового полум'я. Через це збуджуються і випромінюють атоми не всі елементи. Ті атоми, що збуджуються (переважно атоми лужних металів і лужно-земельних металів), випромінюють не всі можливі лінії. Таким чином, спектр випромінювання містить малу кількість ліній і не має необхідності використовувати диспергуючий елемент з великою роздільною здатністю. Між полум'ям і рецептором достатньо розташувати світлофільтр, який пропускав би випромінювання визначувального елемента в області, де немає випромінювання інших елементів. Використання світлофільтра спрощує конструкцію приладів і збільшує їх чутливість, що дозволяє відмовитися від оптичної системи і щілини.

Стабільність полум'я як джерела збудження дозволяє користуватися простим і точним методом прямого калібрування.

У полум'я об'єкт аналізу вводиться у вигляді розпорощених крапель розчину. Через це об'єкт аналізу для фотометрії полум'я необхідно попередньо обробити так, щоб визначуваний елемент перейшов у розчин. Прилад може працювати у безперервному режимі і використовуватися для безпосереднього аналізу рідких потоків. Сконструйовані полум'яні фотометри для одночасного визначення концентрацій декількох елементів.

Переваги атомно-емісійного аналізу:

- 1) високу чутливість елементного аналізу (10^{-3} - 10^{-4} %) без розділення;
- 2) документальність (при фотографічному фіксуванні);
- 3) універсальність (можна визначити всі елементи);
- 4) здатність до автоматизації;
- 5) можливість проведення локального аналізу.

Недоліки методу:

- 1) коштовне обладнання універсального призначення (прилади оптики і точної механіки);
- 2) необхідність високої кваліфікації персоналу;
- 3) тривалість у часі при несерійних аналізах.

§ 6.2.7. Коротка характеристика атомно-абсорбційного аналізу

Атомно-абсорбційний аналіз базується на резонансному поглинанні характеристичного випромінювання елемента його незбудженими атомами, які перебувають у вільному стані.

При використанні цього методу об'єкт аналізу піддають дії високих температур для того, щоб привести його складові частини в стан атомної пари, але це стан ще недостатній для збудження отриманих атомів. Крізь шар атомізованого зразка пропускають випромінювання від джерела безперервного спектра. Вільні атоми будуть поглинати фотони, енергія яких відповідає енергії резонансних переходів.

На виході випромінювання збіднюється хвилями, які поглинаються атомами зразка, тобто спостерігається спектр поглинання.

Спектр поглинання випромінювання атомами елементів є аналітичним сигналом.

Якісною характеристикою аналітичного сигналу є довжина хвилі лінії, що поглинається. Ступінь послаблення інтенсивності цієї хвилі залежить від концентрації елемента і є якісною характеристикою цього методу.

Прилади атомно-абсорбційного аналізу складаються із таких частин: джерела випромінювання, атомізатора, монохроматора, рецептора.

1. Джерело випромінювання повинно мати у своєму спектрі лінії, довжини хвиль яких дорівнюють резонансним переходам атомів, які визначають.

Використовують такі джерела:

- а) газорозрядні лампи високого тиску (водневі, ртутні), які мають безперервний спектр у видимому й ультрафіолетовому діапазонах;
- б) лампи з порожнистим катодом, заповнені інертним газом і катодом, виготовленим з металу, який визначають. Лампи мають кварцеве вихідне вікно, через яке виходить випромінювання, що містить інтенсивну

резонансну лінію визначуваного елемента. Для визначення кожної лінії елемента необхідно мати відповідну лампу з порожнистим катодом;

в) лазерне випромінювання, яке дозволяє отримувати поступове випромінювання певної довжини хвилі. Зручно використовувати лазер, довжину хвилі випромінювання яких можна змінювати.

2. Атомізатор використовують для переведення елементів зразка у стан атомної пари. Є такі типи атомізаторів:

а) полум'яні атомізатори з високою температурою полум'я різних горючих газів з окисниками. Досліджуваний зразок переводиться в розчин, переважно водний, який у вигляді дрібних крапель вводиться в газовий потік перед пальником;

б) електротермічні атомізатори це графітові трубчаті печі, які можуть нагріватися струмом до 3000^oC. Об'єкт аналізу у вигляді розчину або твердої речовини вміщують на внутрішню холодну стінку печі; при нагріванні відбувається його випаровування й атомізація.

3. Монохроматори необхідні для виділення з випромінювання, яке пройшло через атомізатор, резонансної лінії визначуваного елемента. Застосовуються призменні або дифракційні монохроматори з входною щільною і відповідною системою.

4. Фотоелектричні перетворювачі використовують як рецептор. Фотоелементи, які видають електричний сигнал, пропорційний інтенсивності світла, що на них падає.

Якісний аналіз проводять на приладах з безперервним спектром освітлення і монохроматором, що дає можливість зареєструвати спектр поглинання атомізованого зразка. Наявність поглинання, яке відповідає довжинам хвиль в резонанських ліній, свідчить про наявність відповідних елементів. Використання ламп з порожнистим катодом може свідчити про наявність або відсутність елемента, для визначення якого призначена ця лампа.

Кількісний аналіз базується на залежності ступеня поглинання випромінювання від концентрацій визначуваного елемента. Поглинання монохроматичного випромінювання атомами відбувається за законом, аналогічним закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 10^{-kcl}, \quad (6.2.7)$$

де I – інтенсивність світла, що пройшло через шар атомів;

I_0 – інтенсивність падаючого світла;

k – коефіцієнт поглинання;

l – товщина поглинаючого шару;

C – концентрація поглинаючих атомів пропорційна концентрації елемента в зразку.

Коефіцієнт поглинання змінюється залежно від геометричних розмірів атомізатора і від умов атомізації (температура, швидкість подачі зразка в атомізатор, наявність інших елементів).

Величину $A = \lg I_0/I$ називають абсорбційністю. Враховуючи формулу (6.2.7) отримуємо:

$$A = kcl. \quad (6.2.8)$$

Кількісний аналіз проводять методом прямого калібрування, оскільки прилади дозволяють підтримувати стабільні умови атомізації і геометричні розміри атомізатора, якщо матриця стандартних розчинів відповідає складу досліджуваного розчину. Якщо неможливо відтворити матрицю, користуються методом добавок.

У теперішніх приладах сигнал рецептора подається безпосередньо на комп'ютер, де опрацьовується, згідно із заданою програмою. Метод має такі переваги: висока чутливість (0,0001-0,0005 мг/л), висока точність (0,5-1,0%), навіть для великих концентрацій визначуваної речовини.

§ 6.2.8. Молекулярно-абсорбційні методи аналізу

Молекулярно-абсорбційний метод аналізу базується на поглинанні електромагнітних коливань оптичного діапазону молекул досліджуваної речовини. Коли енергія фотона дорівнює різниці енергій двох енергетичних рівнів молекули, тоді здійснюється поглинання електромагнітних коливань. Розглянемо структуру енергетичних рівнів молекули, яка складається з атомів, пов'язаних між собою хімічними зв'язками.

Енергія молекул має такі складові:

1. Енергія оптичних (валентних) електронів, що перебувають або на нижчих (незбуджених) енергетичних рівнях, або на одному із збуджених рівнів.

$$E_e = E_1 - E_0. \quad (6.2.9)$$

2. Енергія коливань атомів.

Є такі види коливань:

а) валентні – через періодичну зміну відстані між атомами по лінії, яка їх з'єднує. Розглянувши двоатомну молекулу як гармонічний осцилограф, можна обчислити частоту таких коливань:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{F}{\mu}}, \quad (6.2.10)$$

де ν – частота коливань; F – силова константа; μ – наведена маса.

Енергія валентних коливань $E_R = h\nu (v + 1/2)$, де v – квантове число. Енергія коливних рівнів ніколи не дорівнює нулю.

Для трьохатомних молекул буває два види валентних коливань без зміни валентного кута. (рис. 6.2.6, б, в).

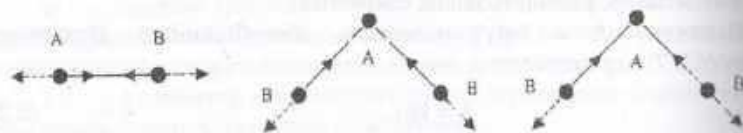
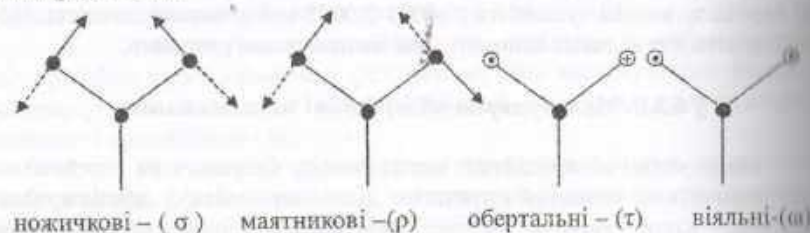


Рис. 6.2.6. Схеми валентних коливань – (А-В)

а) а – ν (А-В) – двоатомних молекул; б – ν_1 (А-В); в – ν_{21} (А-В) – трьохвалентних молекул;

б) для багатоатомних молекул коливання бувають із зміною валентних кутів – деформаційні. Деформаційні коливання мають чотири види (рис. 6.2.7):



ножничкові – (σ) мятникові – (ρ) обертальні – (τ) віяльні – (ω)

Рис. 6.2.7. Схема деформаційних коливань

в) переважно зміна валентного кута супроводжується зміною міжатомних відстаней. Такі коливання називаються валентно-деформаційними.

1. Енергія обертання молекули як цілого навколо центра мас становить:

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I_M} (j+1)j, \quad (6.2.11)$$

де I_M – момент інерції молекули, який залежить від маси атомів і міжатомних відстаней; j – обертальне квантове число.

Повна енергія молекули становить суму всіх видів енергій:

$$E_M = E_e + E_k + E_{об}. \quad (6.2.12)$$

Найбільшу енергію мають електрони збуджених рівнів. Коливальні рівні мають меншу енергію, обертальні – ще меншу:

$$E_e > E_k > E_{об}. \quad (6.2.13)$$

Оскільки величина енергетичних рівнів молекул залежить від їх будови, то аналітичним сигналом у даному аналізі є сукупність енергій фотонів, які здатні поглинати різні молекули, тобто спектр поглинання електромагнітних коливань. Поглинання світла кількісно вимірюється відношенням інтенсивності світла, яке пройшло через шар речовини (I_c), до інтенсивності світла що падає (I_0), вираженого у відсотках:

$$T = \frac{I_c}{I_0} 100\%. \quad (6.2.14)$$

Дана величина називається прозорістю, або пропусканням.

У видимому й ультрафіолетовому діапазонах поглинання зумовлене електронними переходами, а в інфрачервоному і мікрохвильовому діапазонах – коливальними і обертальними переходами в основному (незбудженому) електронному стані.

В абсорбційній електроскопії як характеристика коливань використовується число хвиль $\nu = 1/\lambda = \nu/c$ [см^{-1}], а оптичний діапазон поділяється на вузькі піддіапазони.

Найбільш інформативними є середній ІЧ, видимий і ближній УФ діапазони. Спектр поглинання молекул має смугастий характер, тобто складається з сукупності розмитих смуг, розділених ділянками практичної відсутності поглинання.

Діапазон	Довжина хвилі, мм	Число хвиль, см^{-1}
Дальній ІЧ	10^6 - 5×10^4	10-200
Середній ІЧ	5×10^2 - $2,5 \times 10^3$	200-4000
Ближній ІЧ	$2,5 \times 10^3$ – 760	4000-13000
Видимий	760-360	13000-28000
Ближній УФ	360-2000	28×10^3 - 50×10^3
Дальній УФ	200-10	5×10^4 - 10^6

Розмивання спектрів поглинання молекул відбувається через те, що електрони і коливальні рівні розщеплюються на коливальні та обертальні підрівні і наліпання супроводжується появою у спектрі великої кількості ліній з близькими довжинами хвиль, які (через брак розділювальної здатності спектральних приладів) зливаються у смуги поглинання. Оскільки співвідношення енергій електронних, коливальних і обертальних ліній різне, смуги поглинання в УФ діапазоні більш розмиті, а в ІЧ діапазоні складаються із порівнянь гострих піків.

Отже, в розглянутому методі аналізу аналітичним сигналом є двовимірна залежність коливання: або від частоти (довжини) хвилі, або числа хвилі. Аналітичний сигнал характеризується частотою (довжина)

хвилі або число хвилі в мінімумі пропускання й інтенсивності поглинання електромагнітних коливань певної частоти.

Для проведення якісного аналізу використовують частоти, при яких відбувається інтенсивне поглинання світла, тобто ті, які залежать від будови і не залежать від кількості молекул.

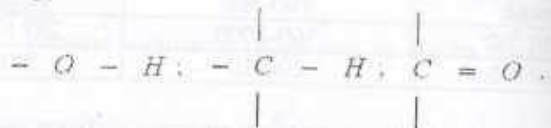
У кількісному аналізі використовують залежність інтенсивності поглинання світла від кількості (концентрації) молекул досліджуваної речовини для певної частоти.

§ 6.2.9. Якісний аналіз

Якісний аналіз за спектрами поглинання ґрунтується на таких властивостях:

1. Не буває двох речовин, які мали б або мають однаковий спектр поглинання, тому якісний аналіз (ідентифікацію) речовин проводять порівнянням спектра досліджуваної речовини із спектрами відомих конкретних речовин, отриманих за однакових умов.
2. Кількість смуг поглинання залежать від кількості активних коливань. Активними є коливання, які призводять до зміни дипольного моменту молекули, тобто до коливань у молекулі. Більше атомів у молекулі – більша кількість активних коливань.
3. На практиці досліджено, що деякі функціональні групи у складі молекул мають характерні смуги поглинання великої інтенсивності, які мало залежать від загальної будови молекули. Їх називають характеристичними, або груповими.

Наприклад, якщо органічні молекули містять у своєму складі функціональні групи:



то у спектрах поглинання будуть зафіксовані смуги поглинання при таких значеннях числа хвилі: 3600-3700; 300 та 1720-1730 cm^{-1} відповідно. Так само для неорганічних сполук – наявність груп $= Si - O$ і $- O - Si - O - Si - O -$ призводить до фіксації смуг поглинання з числом хвилі 785-800 та 480-515 cm^{-1} .

Використовуючи характеристичні коливання, можна провести молекулярний, функціональний, а в деяких випадках і фазовий аналіз. Зміщення частоти характеристичних коливань вказує на структуру молекули і внутрішньо-молекулярні взаємодії. Таким чином, вивчення спектрів поглинання дає інформацію як про якісний склад, так і про структуру молекул. Оскільки є велика кількість органічних і неорганічних

сполук і речовин та порівняно малий набір функціональних груп, то сформулювати однозначний висновок про якісний склад об'єкта аналізу тільки за даними спектра поглинання важко. Тому молекулярно-абсорбційний метод часто комбінують з іншими фізико-хімічними методами або з попереднім розділенням об'єкта аналізу на чисті йони, або часті суміші.

§ 6.2.10. Закон Бугера-Ламберта-Бера

Зобразимо кількісні закономірності поглинання монохроматичного випромінювання шаром речовини (рис. 6.2.8).

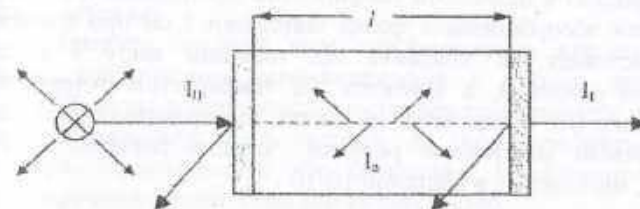


Рис. 6.2.8. Проходження променя світла через шар речовини

Внаслідок проходження світла інтенсивністю I_0 через шар речовини, вміщеної в кюветі з прозорого матеріалу, частина випромінювання (I_r) відбивається або розсіюється на поверхні розподілу фаз, частина поглинається, витрачаючись на збудження молекул аналізованої речовини (I_a), решта (I_t) виходить з кювет:

$$I_0 = I_r + I_a + I_t, \quad (6.2.15)$$

Застосовують такі матеріали і геометрію кювети, щоб $I_r < I_a$. Тому матеріали, через які світло заходить і виходить з кювети, повинні бути тонкими і плоскопаралельними:

$$I_0 = I_a + I_t. \quad (6.2.16)$$

Бугер і Ламберт довели, що однорідні шари однакової товщини (l) поглинають одну й ту ж частку падаючого світлового потоку. Цю залежність виражає експонента:

$$I_t = I_0 10^{-kl}, \quad (6.2.17)$$

де l – товщина шару номінальної речовини; k – коефіцієнт поглинання, який для кожної конкретної речовини залежить від її природи, конструкції, температури, та довжини хвилі падаючого світла.

Коефіцієнт поглинання пропорційний концентрації речовини і дорівнює:

$$k = \epsilon c. \quad (6.2.18)$$

Об'єднаний закон Бугера-Ламберта-Бера має вигляд:

$$I_t = I_0 10^{-\epsilon c l}. \quad (6.2.19)$$

Величину $A = \lg I_0 / I_t$ називають оптичною густиною, або абсорбційністю. Враховуючи абсорбційність закон Бугера-Ламберта-Бера набуває вигляду:

$$A = \epsilon c l. \quad (6.2.20)$$

Коефіцієнт ϵ називають коефіцієнтом поглинання, або екстинцією. Він дорівнює абсорбційності зразка завтовшки 1 см при концентрації 1 моль/л. Екстинція не залежить від товщини шару і концентрації поглинаючої речовини, а залежить від температури будови речовини, довжини хвилі (λ), числа хвилі (ν) світла, що проходить через нього, і фізико-хімічної константою речовин. Числові значення екстинції, в основному, знаходяться в діапазоні 10^4 - 10^5 .

§ 6.2.11. Схема приладів для вимірювання спектра поглинання

Будь-який абсорбційний спектральний прилад складається з таких основних частин:



Рис. 6.2.9. Схема принципу роботи молекулярно-абсорбційного приладу

1. Джерело випромінювання безперервного спектра:
 - для ультрафіолетового діапазону – газорозрядні лампи H_2D_2 , H_2 високого тиску;
 - для видимого діапазону – лампи розжарювання (W), $T = 3000K$;
 - для інфрачервоного діапазону – штифт Глобара (SiC), $T = 1200-1500 K$;
 - штифт Нернста (оксиди металів), $T = 1500-1700 K$.
2. Монохроматор використовується для виділення із суцільного випромінювання джерела світла вузького діапазону випромінювань:
 - для ультрафіолетового діапазону – кварцеві призми, світлофільтри;
 - для інфрачервоного – призми з LiF, NaCl, KBr, CaF_2 ;
 - для видимого – скляні призми, світлофільтри.

Дифракційні решітки використовують в усіх діапазонах.

3. Пристрій для розміщення досліджуваного зразка.

Тверді прозорі зразки застосовуються безпосередньо у вигляді плоскоступових пластинок, розташованих перпендикулярно променя падаючого світла.

Якщо, зразки малопрозорі, їх подрібнюють і змішують з матеріалом, прозорим у цій ділянці спектра.

У кювети вміщують рідкі зразки, розчини і гази, які мають віконця з матеріалу, прозорого в обраному спектральному діапазоні (кварц, скло, кварц, LiF, NaCl, KBr). Використовуючи двопроменеву схему, один з променів опускають через кювету, заповнену чистим розчинником або речовиною, яка становить основну частину зразка, а інший – через досліджувану речовину.

4. Детектор пристрій, який використовують для перетворення інтенсивності поступаючого випромінювання в сигнал, зручний для реєстрування. Для ультрафіолетового і видимого діапазону використовують переважно фотоелементи й фотоопори. В інфрачервоному діапазоні використовують термоелементи або болометри. Ці фотоперетворювачі надають електричний сигнал, який фіксує реєстратор.

5. Реєстратори – пристрої, необхідні для фіксування сигналу детектора на стрілкових або цифрових вимірювальних приладах чи на самописці. У видимому діапазоні можлива індикація, коли людське око відіграє роль і детектора, і реєстратора. Отриманий спектр поглинання дає змогу визначити числа хвилі, які відповідають молекулам поглинання.

§6.2.12. Кількісний фотоколориметричний аналіз

У кількісному аналізі треба визначити оптичну густина в повному діапазоні спектрального аналізу. Оскільки, для проведення тільки кількісного аналізу немає необхідності використовувати прилад за повною схемою, достатньо виміряти абсорбційність у певних фіксованих спектральних діапазонах, які можна виділити за допомогою простих приладів – світлофільтрів. Переважно кількісний аналіз проводять у видимому та ультрафіолетовому діапазонах. Якщо використовують візуальну детекцію, прилади називаються фотоколориметрами, якщо фотоелектричну – фотоелектроколориметрами.

У фотоколориметрах висока чутливість (10^{-4} - 10^{-9} %) до сильнорозведених розчинів. Аналіз розчинів, які не поглинають світла у видимих діапазонах (безбарвних), проводять переведенням їх за допомогою хімічних речовин у забарвлені сполуки.

Використовуючи фотоколориметри з візуальною детекцією, порівняння інтенсивності забарвлення досліджуваного і стандартного розчину можна здійснювати такими способами:

1. Метод стандартних серій

Готують стандартні розчини з певним кроком, який залежить від концентрації речовини. Вміщують ці розчини у кювети з однаковою товщиною поглинаючого шару. Розчин, що досліджують, наливають у таку ж кювету і вибирають дві кювети із стандартними розчинами, інтенсивність кольору в яких більша і менша, ніж інтенсивність кольору досліджуваного розчину. Концентрація речовини в досліджуваному розчині знаходиться в межах концентрацій цих стандартних розчинів. Такий метод майже не потребує обладнання і виконання закону Бугера-Ламберта-Бера, однак він трудомісткий і точність його не перевищує 10%.

2. Метод розбавлення

Досліджуваний і стандартний розчини наливають у дві кювети з однаковою довжиною поглинального шару так, щоб інтенсивність забарвлення стандартного розчину була меншою, ніж досліджуваного. Розводять досліджуваний розчин об'ємом V_0 до вирівнювання забарвлення і вимірюють кінцевий об'єм досліджуваного розчину – V_x . Концентрацію речовини обчислюють за формулою:

$$C_x = C_{ст} V_x / V_0 \quad (6.2.21)$$

Такий метод точніший, ніж метод стандартних серій, і також не вимагає виконання закону Бугера-Ламберта-Бера.

3. Метод зміни довжини поглинаючого шару

У дві кювети наливають досліджуваний і стандартний розчин, причому інтенсивність забарвлення стандартного розчину повинна бути меншою, ніж досліджуваного. Вміщуючи скляний стрижень у кювету з досліджуваним розчином, зменшують довжину поглинаючого шару C_x до вирівнювання його забарвлення із забарвленням стандартного розчину з довжиною $C_{ст}$. Концентрацію обчислюють за формулою:

$$C_x = C_{ст} l_{ст} / l_x \quad (6.2.22)$$

Метод вимагає виконання закону Бугера-Ламберта-Бера.

§ 6.2.13. Фотоелектроколориметричне титрування

Якщо під час титрування хоча б одна з речовин (визначувана титрант, або продукт реакції) забарвлені або поглинають різні частини спектрального діапазону, вимірювання абсорбційності може бути використане для фіксування точки еквівалентності.

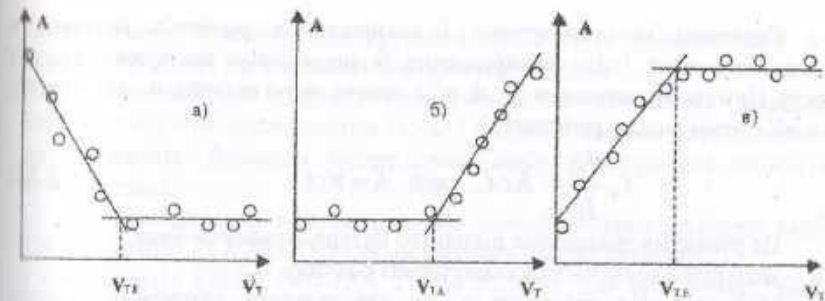


Рис.6.2.10. Криві фотоелектроколориметричного титрування за реакцією $X + T = B$
а) поглинає X; б) поглинає T; в) поглинає B

Тому розчин визначуваної речовини переносять у кювету фотоелектроколориметра, вибирають світлофільтр, максимум пропускання якого відповідає максимуму поглинання обраної речовини, і титрують розчином титранту, фіксуючи залежність абсорбційності розчину від об'єму титранту. Залежно від того, яка речовина поглинає, графік титрування буде мати різний характер (рис. 6.2.10).

У всіх випадках на графіку спостерігається злам при об'ємі титранту, який відповідає точці еквівалентності. При використанні кольорових індикаторів на кривій титрування спостерігається стрибок.

§ 6.2.14. Турбідиметрія і нефелометрія

Фотоелектроколориметри використовують для хімічного аналізу не тільки в молекулярно-абсорбційному методі, але і в методах, які ґрунтуються на поглинанні або розсіюванні світлового потоку дисперсними частинками.

Турбідиметрія базується на вимірюванні послабленого світлового потоку, який проходить через розчин з суспензією малорозчинних сполук. Тому поглинання і розсіювання інтенсивності падаючого світлового потоку зменшується і визначається рівнянням:

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = K \frac{Cld^3}{d^4 + \alpha \lambda^4} \quad (6.2.23)$$

де I_0 і I_t – інтенсивність падаючого світлового потоку, який пройшов через суспензію без зміни напрямку; c – концентрація поглинаючих частинок у розчині; l – товщина поглинаючого шару розчину; d – середній діаметр поглинаючих частинок; K і α – константи, які залежать від методу вимірювання та природи суспензії; λ – довжина хвилі падаючого світла.

Суспензії із стандартних і вимірюваних розчинів готують в однакових умовах і для вимірювання їх послідовно вміщують в одну кювету. При цьому значення K^1 , d , α і λ мають певні величини, які можуть бути об'єднані в одну константу:

$$I_{\gamma} \frac{I_0}{I_l} = Kc\ell, \text{ або } A = Kc\ell. \quad (6.2.24)$$

Це рівняння аналогічне рівнянню Бугера-Ламберта-Бера, де K – молярний коефіцієнт каламутності розчину.

Нефелометрія ґрунтується на вимірюванні світлового потоку, розсіяного частинками суспензії малорозчинних сполук. Інтенсивність розсіяного потоку описується рівнянням Релея:

$$I_{\gamma} = I_0 \left(F \frac{NV^2}{\lambda^4} \sum (1 + \cos^2 \beta) \right), \quad (6.2.25)$$

де I_0 і I_{γ} – інтенсивність падаючого і розсіяного потоку, відповідно; F – функція, яка залежить від від коефіцієнтів заломлення частинок і розчину; N – загальна кількість частинок у суспензії; V – об'єм частинки; r – відстань до приймача світла; β – кут між напрямом падаючого і розсіяного світла.

Для нефелометричних вимірювань приймач світла розташовується перпендикулярно до напрямку падаючого світлового потоку ($\beta = 90^\circ$). Прилади, які мають два фотоелементи і розташовані так, що один направлений до падаючого світла, а інший перпендикулярний до нього, називаються фотоколіориметрами-нефелометрами.

При постійності умов проведення реакції загальна кількість частинок (N) пропорційна концентрації визначуваної речовини. При вимірювання проводять при певних значеннях I_0 , F , V , γ , β . Об'єднуючи їх в одну константу, можна записати:

$$I_{\gamma} = KC. \quad (6.2.26)$$

Кількісний аналіз проводять методом абсолютного калібрування за залежністю інтенсивності розсіяного світла від концентрації.

Нефелометричні та турбідиметричні вимірювання мають високу чутливість, не дуже точні, оскільки є труднощі у відтворенні умов утворення однакових за розмірами частинок суспензій малорозчинних сполук.

§6.2.15. Газоаналізатори хімічні

Газовизначник хімічний типу ГХ-М – це портативний прилад ручної дії, призначений для експресного кількісного визначення шкідливих газів у атмосфері рудників при їх моніторингу. Газовизначник

складається з індикаторних трубок і міхового аспірагора типу АМ (у вигляді міха) для пропускання повітря через трубки.

Принцип дії приладу ґрунтується на кольоровій реакції, яка відбувається між аналізованим газом і відповідним реагентом, нанесеним на силікагель. Довжина забарвленого шару пропорційна визначуваній концентрації.

Промисловість випускає хімічні газовизначники декількох типів: ГХ-М CO-0,25 і ГХ-М CO-5 для визначення оксиду вуглецю; ГХ-М CO₂-2; ГХ-М CO₂-15 і ГХ-М CO₂-50 для визначення діоксиду вуглецю; ГХ-М SO₂-0,007 для визначення діоксиду сірки; ГХ-М H₂S-0,0066 для визначення сірководню; ГХ-М NO+NO₂-0,005 для визначення оксидів азоту; ГХ-М O₂-21 для визначення кисню.

Кожний газовизначник складається з відповідної індикаторної трубки (CO-0,25; CO-5; CO₂-2; CO₂-15; CO₂-50; SO₂-0,007; H₂S-0,0066; NO+NO₂-0,005; O₂ 21) і аспірагора АМ-5, що служить для пропускання досліджуваної газової суміші через трубки. Додатково в склад газовизначників ГХ-М CO-0,25 і ГХ-М CO-5 входить захисна трубка ТП, призначена для вловлення вуглеводнів з газової проби.

Методи визначення газових компонентів атмосфери у рудниках газовизначниками – специфічні. В присутності вуглеводнів (пропану і бутану) вимірювання вмісту оксиду вуглецю газовизначниками ГХ-М CO-0,25 і ГХ-М CO-5 необхідно виконувати з використанням захисної трубки ТП.

Газовизначники можуть експлуатуватися при таких температурах:

- ГХ-М CO-0,25 – від 0 до 35°C;
- ГХ-М CO-5 – від 10 до 50°C;
- ГХ-М NO+NO₂-0,005 – від 10 до 45 °C;
- ГХ-М SO₂-0,007 – від 5 до 50 °C;
- ГХ-М H₂S-0,0066 – від 5 до 35°C;
- ГХ-М CO₂-2 – від 10 до 35°C;
- ГХ-М CO₂-15 – від 5 до 40°C;
- ГХ-М CO₂-50 – від 5 до 50°C;
- ГХ-М O₂-21 – від 0 до 50°C.

Технічні параметри і характеристики газовизначників наведені в довідковій літературі.

Індикаторні трубки в наборі ГХ-М – це скляні трубки довжиною 125 мм (для кисню 242 мм) із зовнішнім діаметром 7; 8,2 і 8,9 мм. Їх заповнюють індикаторним порошком і запаюють у заводських умовах з двох кінців. Перед відбором проб повітря кінці індикаторної трубки відломлюють за допомогою отвору, що знаходиться на аспірагорі. На

поверхні трубки фарбами нанесено формулу речовини, що визначається вимірювальною шкалою і стрілкою, що вказує напрямок руху повітря через трубку при відборі проби аспіратором.

Визначення оксиду вуглецю в повітрі.

Метод призначений для вимірювання концентрації оксиду вуглецю в повітрі робочої зони в межах від $6,25$ до $62,57 \cdot 10^3$ мг/м^3 (або об'ємної частки від $0,0005$ до $5,0\%$). При цьому використовують газовизначники ГХ-М СО-0,25 і ГХ-М СО-5. Цей метод використовують для визначення оксиду вуглецю в повітрі робочої зони підприємств різних галузей промисловості, вимоги яких він задовільняє.

Він ґрунтується на окисненні оксиду вуглецю йодатом калію в кислому середовищі з утворенням продуктів реакції від зеленого до темно-коричневого кольору залежно від вмісту оксиду вуглецю в досліджуваній газовій суміші.

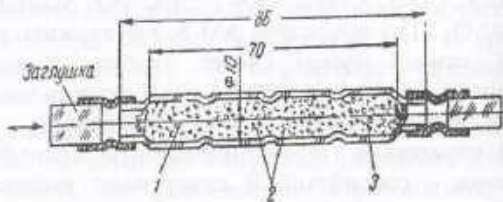


Рис. 6.2.11. Фільтруючий патрон

для лінійно-кolorистичного визначення оксиду вуглецю

1 – силікагель, оброблений розчином хромового ангідриду; 2 – сухе активоване вугілля;
3 – силікагель, оброблений розчином сульфату ртуті

Відбір проби повітря і визначення вмісту оксиду вуглецю в повітрі з допомогою індикаторної трубки і аспілятора проводять таким чином. В місці відбору проби повітря відкривають індикаторну трубку СО-0,25, відломавши обидва її кінці з допомогою пристрою, який є в аспіраторі, так, щоб не порушити прокладку і шар порошку. Трубку швидко вставляють в гніздо аспілятора так, щоб стрілка була скерована на аспіратор. Аспіратор приводять в дію, стискаючи сильфон до зупинки, а після цього відпускають його. Кінець всмоктування визначають за натягом ремінця. Якщо після одного ходу аспілятора забарвлення в трубці не з'явиться або не досягне другої поділки шкали, то роблять ще 9 стискань аспілятора, тобто пропускають через трубку 1000 см^3 досліджуваної газової суміші.

Об'ємну частку оксиду вуглецю визначають, розділивши цифру, на відповідні поділки шкали, до якої забарвився індикаторний порошок, на

100 або 1000 залежно від пропущеного об'єму суміші. Якщо вміст оксиду вуглецю в об'ємних частках у повітрі перевищує $0,25\%$, то використовують індикаторну трубку СО-5. Для перерахунку вмісту оксиду вуглецю в об'ємних частках у $\%$ або в мг/м^3 використовують літературні дані.

При наявності в досліджуваному середовищі вуглеводнів (пропану і бутану) концентрацію оксиду вуглецю вимірюють з допомогою захисної трубки ТП. Для цього виймають захисну трубку з футляра, відломлюють обидва її кінці і підключають до аспілятора. Пропускають через захисну трубку 100 см^3 досліджуваної газової суміші, після цього відключають аспіратор і з'єднують захисну трубку за допомогою гумової трубки з попередньо відкритою індикаторною трубкою СО-0,25 або СО-5. Потім вставляють за напрямком стрілки в гніздо аспілятора і вимірюють концентрацію оксиду вуглецю в повітрі.

Визначення оксидів азоту в повітрі

Метод призначений для вимірювання концентрації оксидів азоту ($\text{NO}+\text{NO}_2$) в повітрі в межах від $2,05$ до $102,6$ мг/м^3 (або об'ємної частки від $0,0001$ до $0,005\%$). При цьому використовують газовизначник ГХ-М $\text{NO}+\text{NO}_2-0,005$.

Метод ґрунтується на послідовному окисненні оксиду азоту до двооксиду перманганатом калію в кислому середовищі й окисненні йодиду калію діоксидом азоту з утворенням йодокрохмального комплексу синього кольору.

Якщо після одного ходу аспіатора забарвлення в трубці не з'явиться або не досягне другої поділки шкали, то роблять ще дев'ять ходів аспілятора, тобто пропускають через трубку 1000 см^3 повітря. Вміст оксидів азоту визначають за градуовальною шкалою на трубці або футлярі, розділивши цифру, на шкалі, до якої забарвився індикаторний порошок, на $10\,000$.

Якщо необхідно окремо визначити вміст оксидів азоту, то спочатку визначають їх сумарний вміст, а після цього вміст діоксиду азоту. Для цього беруть другу індикаторну трубку, відламують обидва кінці і вставляють в аспіратор за напрямком стрілки з позначенням NO_2 . Вміст двооксиду азоту визначають, сумістивши початок забарвленого шару з нульовою поділкою шкали на футлярі. Вміст NO визначають як різницю між сумарним вмістом оксидів азоту і вмістом діоксиду азоту.

Для отримання більш достовірних даних при окремому визначенні вмісту оксидів азоту вимірювання слід робити одночасно двома трубками з відбором проби з одної точки за допомогою трійника. Для цього під'єднують індикаторні трубки одним кінцем до отворів трійника, а другим – до аспілятора.

Визначення діоксиду сірки

Метод призначений для вимірювання концентрації діоксиду сірки в забрудненому повітрі в межах від 5,70 до 200,0 мг/м³ (або об'ємної частки від 0,00020 до 0,007%). При цьому використовують газозначний ГХ-М SO₂-0,007.

Його робота ґрунтується на окисленні діоксиду сірки йодом при наявності крохмалю із зміною кольору індикаторного порошку з сіро-синього в білий.

Якщо після одного ходу аспіратора знебарвлений шар індикаторного порошку в трубці не досягне другої поділки шкали, то роблять ще 9 ходів аспіратора, тобто пропускають через трубку 1000 см³ суміші.

Вміст діоксиду сірки визначають за градуовальною шкалою на трубці або футлярі, розділивши цифру на шкалі, до якої знебарвився індикаторний порошок, на 10 000.

§ 6.2.16. Газоаналізатор УГ-2

Загальна характеристика газоаналізатора УГ-2

Газоаналізатор універсальний УГ-2 призначений для вимірювання концентрацій шкідливих газів і парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень під час їх моніторингу. Принцип роботи газоаналізатора ґрунтується на вимірюванні забарвлення шару індикаторного порошку в індикаторній трубці після пропускання через неї повітрязабірним пристроєм досліджуваного повітря робочої зони. Довжина забарвленого шару індикаторного порошку в трубці пропорційна концентрації аналізованого газу в повітрі, її вимірюють за шкалою, яка відкалібрована в мг/м³.

Умови експлуатації газоаналізатора: температура навколишнього повітря від 10 до 30 °С, при вимірюванні концентрації діоксиду сірки – від 15 до 30 °С, при вимірюванні концентрації ацетону з поглинальною трубкою – 15 до 30 °С і без поглинальної трубки – від 10 до 25 °С, відносна вологість повітря не більша, ніж 90%, атмосферний тиск від 90 до 104 кПа (від 680 до 780 мм.рт.ст.), масова частка пилу не більша, ніж 40 мг/м³.

Основна відносна похибка результату вимірювання концентрації шкідливих речовин у повітрі газоаналізатором УГ-2 до 1 ГДК не перевищує ±60%, в інтервалі від 1 до 2 ГДК – ±35% і вище 2 ГДК – ±25%.

Газоаналізатор УГ-2 складається з повітрязабірного пристрою, вимірювальних шкал, штока, зразків індикаторних трубок і фільтруючих патронів, запаяних ампул з індикаторними порошками і набору інструментів, які необхідні для приготування індикаторних трубок і фільтруючих патронів (див. рис. 6.2.12).

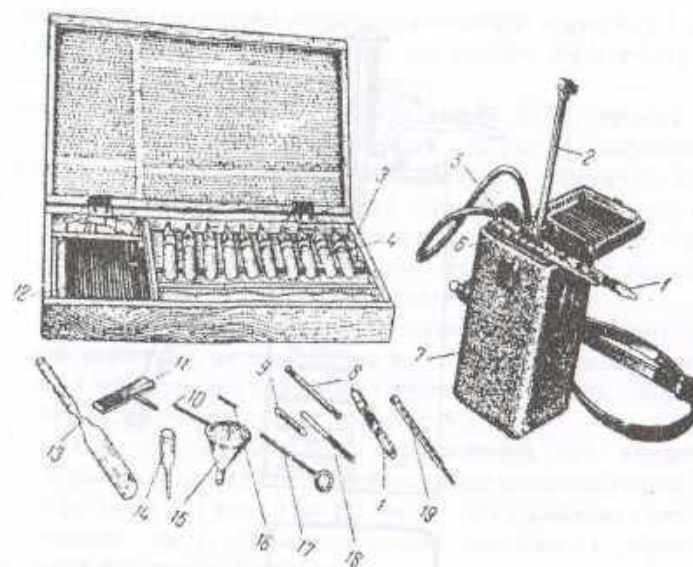


Рис. 6.2.12. Газоаналізатор УГ-2 із комплектом засобів і фільтром
1 – фільтруючий патрон; 2 – шкали; 3 – футляр для засобів; 4 – ампули з індикаторним порошком; 5 – індикаторна трубка; 6 – шкала; 7 – повітрязабірний пристрій;
8 – індикаторна трубка з ковпачком із сургуча; 9 – маленька трубка для продування патронів; 10 – шприць; 11 – шаблон для виготовлення заглушок; 12 – металева коробка для зберігання індикаторних трубок і патронів; 13 – пуста запасна ампула; 14 – воронка з відводженим кінцем; 15 – ліжка; 16 – заглушка; 17 – шприць; 18 – відпрацьована індикаторна трубка; 19 – термометр

Залежно від меж вимірювання на кожен пару чи газ, яку визначають, одна або дві шкали. В основу побудови вимірювальних шкал покладені градуовальні криві, які виражають залежність довжини шару порошку, який змінив забарвлення, в індикаторній трубці, від концентрації аналізованої речовини. З метою отримання цих даних створюють контрольні суміші аналізованої речовини з повітрям і кількісно визначають його вміст з допомогою приладу УГ-2. В комплект поставки газоаналізатора УГ-2 входять повітрязабірний пристрій, комплекти індикаторних засобів (КІЗ – УГ – 2) і паспорт.

Комплекти індикаторних засобів

Комплект індикаторних засобів (КІЗ), російська аббревіатура – КИС (комплект индикаторных средств) УГ-2 на оксиди азоту призначений для вимірювання концентрації оксиду азоту, діоксиду азоту і їх суми в повітрі робочої зони газоаналізатором УГ-2 у межах від 2,5 до 50 мг/м³.

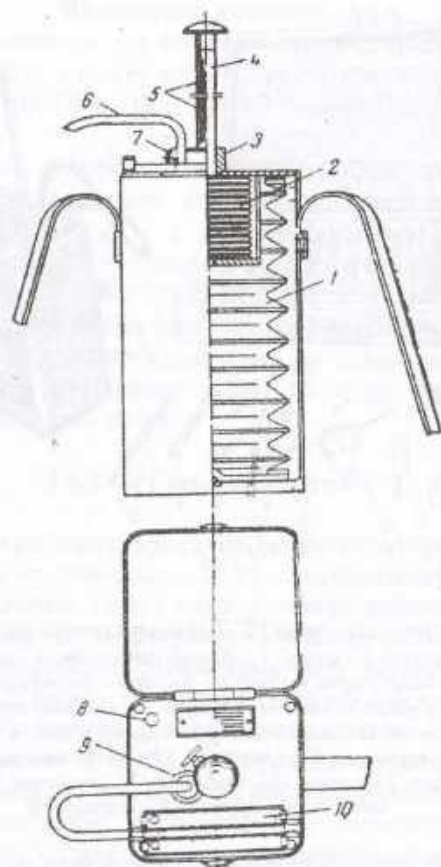


Рис. 6.2.13. Газоаналізатор УГ-2 (поздовжній розріз; вигляд зверху)

1 – гумовий сальфон; 2 – пружина в стиснутому стані; 3 – нерухома втулка; 4 – шкала;
5 – канавка з двома заглибленнями; 6 – відвідна гумова трубка; 7 – фіксатор;
8 – отвір для зберігання штока; 9 – отвір для штучера; 10 – підставка із шкалами

У комплект поставки КІЗ УГ-2 на оксиди азоту входять 20 ампул з індикаторним порошком, 10 ампул з окислювачем, 5 ампул з поглиначем 5 і набір засобів для приготування індикаторних і допоміжних трубок. Маса індикаторного порошку в ампулі 4 ± 1 г.

Індикаторний порошок складається з активного силікагелю марки КСКГ фракції 0,16 – 0,24 мм, просоченого індикаторним розчином, який готують з використанням етанолу, оцтової кислоти, о-дианізидину і дистильованої води. Індикаторний порошок білого кольору після взаємодії з оксидами азоту забарвлюється в червоний колір.

Окислювач складається з активного силікагелю марки КСКГ фракції 0,16 – 0,24 мм, просоченого розчином, що містить перманганат калію, ортофосфорну кислоту і дистильовану воду.

Поглинач 5 – активний силікагель марки КСКГ фракції 0,16 – 0,24 мм, просочений розчином карбонату натрію і дифеніламіном. Гарантійний термін КІЗ УГ-2 на оксиди азоту – 16 міс. з часу виготовлення.

КІЗ УГ-2 на бензин призначений для вимірювання концентрації бензину в повітрі робочої зони газоаналізатором УГ-2 в межах від 50 до 1000 mg/m^3 . Для вловлювання парів води, ароматичних і ненасичених вуглеводнів використовують фільтруючий патрон.

У комплект поставки КІЗ УГ-2 на бензин входять двадцять ампул з індикаторним порошком, чотири ампули з поглиначем 2, чотири ампули з поглиначем 3 і набір засобів для виготовлення індикаторних і допоміжних трубок. Маса індикаторного порошку в ампулі 5 ± 1 г.

КІЗ УГ-2 на диоксид сірки призначений для вимірювання концентрації диоксиду сірки в повітрі робочої зони газоаналізатором УГ-2 у межах від 5 до 30 mg/m^3 і від 20 до 120 mg/m^3 . Для вловлення сірководню, аміаку, диоксиду азоту, туману сірчаної кислоти і парів води використовують фільтруючий патрон.

У комплект поставки КІЗ УГ-2 на сірки диоксид входять двадцять ампул з індикаторним порошком, десять ампул з поглиначем 8 і набір засобів для виготовлення індикаторних і допоміжних трубок. Маса індикаторного порошку в ампулі 4 ± 1 г.

Індикаторний порошок складається з активного силікагелю марки КСКГ фракції 0,24 – 0,31 мм, просоченого розчином розчинного крохмалю і йодиду ртуті у воді та індикаторним порошком, що містить йодид калію у воді і металічний йод. Індикаторний порошок темно-сірого кольору після взаємодії з диоксидом сірки забарвлюється в білий колір. Поглинач 8 – це легковаговий теплоізоляційний шмот марки ШЛ-0,4 фракції 0,8 – 1,6 мм, просочений водним розчином сульфату міді і дифеніламіном. Гарантійний термін КІЗ УГ-2 на диоксид сірки – 8 міс. з часу виготовлення.

КІЗ УГ-2 на диоксид вуглецю призначений для вимірювання концентрації оксиду вуглецю в повітрі робочої зони газоаналізатором УГ-2 у межах від 5 до 120 mg/m^3 . Для вловлення ацетилену, етилену, бензину, бензолу і його гомологів, метану, суміші бутану і пропану, парів води, ацетону, оксидів дихлоретану, сірководню, диоксиду сірки і водню використовують фільтруючий патрон.

У комплект поставки КІЗ УГ-2 на диоксид вуглецю входять двадцять ампул з індикаторним порошком, дві ампули з поглиначем 4, дві ампули з поглиначем 6, шість ампул з поглиначем 7 і набір засобів для виготовлення індикаторних і допоміжних трубок. Маса індикаторного порошку в ампулі 4 ± 1 г.

Індикаторний порошок складається з активного силікагелю марки КСКГ фракції 0,11 – 0,16 мм, просоченого індикаторним порошком, що містить йодат калію і сірчану кислоту. Індикаторний порошок білого кольору після взаємодії з оксидом вуглецю забарвлюється в коричневий колір (кільце).

Поглинач 4 – це активний силікагель марки КСКГ фракції 0,4 – 0,6 мм, просочений розчином, що складається з оксиду ртуті і сірчаної кислоти. Поглинач 7- активоване вугілля КАД – фракції 0,4 – 1,6 мм. Гарантійний термін КІЗ УГ-2 на оксиди вуглецю – 18 міс. з часу виготовлення.

Для підготовки і проведення аналізу повітряного середовища газоаналізатором УГ-2, отримання правильних результатів аналізу при вимірюванні концентрацій шкідливих речовин необхідно дотримуватися вимог, зазначених у паспорті газоаналізатора універсального УГ-2. Перед початком роботи потрібно виготовити індикаторні трубки, фільтруючі патрони і перевірити герметичність повітрезабірної пристрою.

Індикаторна трубка для визначення концентрації шкідливої речовини в повітрі – це скляна трубка довжиною 90 ± 2 мм з внутрішнім діаметром 2,5 – 2,6 мм, заповнена, відповідно до інструкції, індикаторним порошком. Перед виготовленням скляні індикаторні трубки миють хромовою сумішшю, водою і сушать при 120-130 °С. Висушені трубки зберігають в ексікаторі.

В один кінець трубки вставляють стрижень 17 (див. рис. 6.2.12), в протилежний кінець вставляють тампон з вати і вставку 10, ущільнюють вату з допомогою стержня 17 до 2-3 мм. Виймають стрижень і через лійку 14 в індикаторну трубку 8 насипають до краю індикаторний порошок з ампули 4, яку відкрили перед використанням. Ампулу із залишками індикаторного порошку зразу ж закривають заглушкою 16 з гумовою трубкою довжиною 25 мм, або індикаторний порошок, що залишився в ампулі пересипають в порожню ампулу 13 і запаюють її. Постукуючи стержнем по стінці трубки, яку тримають вертикально, ущільнюють стовпчик індикаторного порошку і вкладають другий тампон товщиною 2-3 мм. Довжину ущільненого стовпчика індикаторного порошку контролюють довжиною стержня від кінця до нанесеної на ньому позначки. Недостатнє ущільнення індикаторного порошку призводить до збільшення довжини забарвленого стовпчика і розмитості його меж.

Правильність ущільнення індикаторного порошку в трубці контролюють довжиною ходу штоку до клацання. Якщо довжина ходу штоку до клацання менша від вказаної на штоці, то індикаторний порошок ущільнено в трубці погано і навпаки.

Індикаторні трубки герметизують ковпачками із суміші парафіну та поліетилену, занурюючи по черзі кінці трубок у розплавлену суміш на

3-7 мм, і вкладають на штатив. Індикаторні трубки виготовляють у сухому, незагазованому, добре вентиляваному приміщенні. Для уникнення тривалого контакту індикаторного порошку з повітрям трубки готують партіями, не більше, ніж 10 шт. Для перезарядки відпрацьованих індикаторних трубок з допомогою стержня виймають тампон і висипають використаний індикаторний порошок. Трубки миють і сушать для повторного використання, як вказано вище.

Для виготовлення поглинальної трубки КІЗ УГ-2 на ацетон в один кінець скляної індикаторної трубки вкладають тампон з вати і ущільнюють його до 2-3 мм. За допомогою лійки насипають з ампули поглинач 9 шаром, завтовшки 9-11 мм. Шар ущільнюють до 8-10 мм, постукуючи по трубці стрижнем. Вкладають ватний тампон і ущільнюють його 2-3 мм. Трубки герметизують і зберігають в ексікаторі з хлоридом кальцію.

Для виготовлення фільтруючого патрона КІЗ УГ-2 на ацетилен у вузький кінець патрона 1 (див. рис. 6.2.12) з двома позначками 2 вкладають тампон з вати і ущільнюють його до 4-5 мм. За допомогою лійки насипають в широкий кінець патрона (при легкому і постійному постукуванні стрижнем по стінці патрона) поглинач 4 до другої позначки. Після цього у поглинач 4 вкладають тампон з вати і ущільнюють його до 4-5 мм. Обидва кінці фільтруючого патрона одразу закривають заглушками (з допомогою гумової трубки довжиною 15-20 мм) і зберігають в ексікаторі з хлоридом кальцію. Показником відпрацювання патрона за парами води є утворення розмитих від зволоження зерен хлориду кальцію; за сірководнем, фосфіном, силаном, аміаком та ацетоном – поява білого забарвлення або зміна кольору оксиду хрому (VI) до малинового.

Для виготовлення фільтруючих патронів КІЗ УГ-2 на бензин і КІЗ УГ-2 на вуглеводні нафти в вузький кінець патрона з двома позначками 2 вкладають ватний тампон і ущільнюють його до 4-5 мм. Потім насипають до другої позначки, поглинач 2 і вкладають тампон з вати, дотримуючись технології виготовлення патрона на ацетилен. Показником непридатності патрона є зміна кольору до темно-сірого.

Для виготовлення фільтруючих патронів КІЗ УГ-2 на бензол, КІЗ УГ-2 на толуол і КІЗ УГ-2 на ксилол у вузький кінець патрона 1 вкладають ватний тампон і ущільнюють його до 4-5 мм. З допомогою лійки через широкий кінець патрона (при легкому і постійному постукуванні стрижнем по стінці патрона) насипають поглинач 1. Вкладають ватний тампон і ущільнюють його до 4-5 мм. Обидва кінці фільтруючого патрона одразу закривають заглушками (з допомогою гумової трубки довжиною 15-20 мм) і зберігають в ексікаторі з хлоридом кальцію. Показником відпрацювання патрона є утворення розмитих від зволоження зерен хлориду калію.

Для виготовлення фільтруючих патронів КІЗ УГ-2 на оксид вуглецю у вузький кінець патрона з трьома позначками 3 вкладають тампон з вати і ущільнюють його до 4-5 мм. З допомогою лійки через широкий кінець патрона (при легкому і постійному постукуванні стрижнем по стінці патрона) насипають поглинач 4 до першої позначки, поглинач 7 до третьої позначки. Після цього у поглинач 6 вкладають тампон з вати і ущільнюють його до 4-5 мм. Обидва кінці фільтруючого патрона одразу закривають заглушками (з допомогою гумової трубки довжиною 15-20 мм) і зберігають в ексикаторі з хлоридом кальцію. Показником відпрацювання патрону за парами води і ненасичених вуглеводнів є кольорові продукти реакції, що забарвлюють білий порошок у сіро-жовтий або темно-жовтий колір.

Для вимірювання концентрації оксиду азоту, диоксиду азоту і суми виготовляють окиснювальну і окиснювально-поглинальну трубки.

Окиснювальна трубка призначена для окиснення оксиду азоту до диоксиду азоту при визначенні концентрації суми оксиду і диоксиду азоту. В один кінець скляної індикаторної трубки вкладають ватний тампон і ущільнюють його до 2-3 мм. За допомогою лійки насипають окиснювач шаром 17-19 мм, ущільнюють його до 15-18 мм, постукуючи по трубці стрижнем. Вкладають ватний тампон і ущільнюють його до 2-3 мм. Трубку герметизують і зберігають в ексикаторі з хлоридом кальцію.

Поглинально-окиснювальна трубка призначена для поглинання диоксиду азоту й окиснення оксиду азоту до диоксиду азоту при визначенні концентрації оксиду азоту. В один кінець скляної індикаторної трубки вкладають ватний тампон і ущільнюють його до 2-3 мм. За допомогою лійки насипають окиснювач шаром, завтовшки 17-20 мм, ущільнюють його до 15-18 мм, постукуючи по трубці стрижнем. Вкладають ватний тампон і ущільнюють його до 2-3 мм. Трубку герметизують і зберігають в ексикаторі з хлоридом кальцію.

Фільтруючий патрон КІЗ УГ-2 на диоксид сірки виготовляють так, як патрон на бензол, але використовуючи поглинач 8. Показником непридатності патрона за диоксидом азоту і сірководнем є забарвлення поглинача в темно-голубий колір шаром, завтовшки більше, ніж 5 мм.

Для виготовлення фільтруючих патронів КІЗ УГ-2 на етиловий ефір у вузький кінець патрона з трьома позначками 3 вкладають тампон із вати й ущільнюють його до 4-5 мм. З допомогою лійки через широкий кінець патрона (при легкому і постійному постукуванні стрижнем по стінці патрона) насипають поглинач 1 до першої позначки, поглинач 10 до третьої позначки, після цього до половини останньої розширеної частини патрона насипають поглинач 11 і поглинач 1 – до звуженої частини патрона. Вкладають тампон з вати і ущільнюють його до 4-5 мм. Обидва кінці фільтруючого патрона одразу закривають заглушками (з допомогою гумової трубки довжиною 15-20 мм) і зберігають в ексикаторі з хлоридом

кальцію. Показником відпрацювання патрону за парами води є утворення розмитих від зволоження зерен хлориду кальцію, за парами етанолу – поява в першу хвилину пропускання досліджуваного повітря зеленого кольору.

Перед початком аналізу повітряного середовища індикаторні трубки потрібно витримати 30 хв для досягнення температури навколишнього середовища. Для вимірювання концентрації газу (пари) відкривають кришку повітрезабірного пристрою УГ-2 і перевіряють відповідність номера штоку повітрезабірного пристрою УГ-2, відводять фіксатор, беруть із гнізда шток і вставляють його в направляючу втулку так, щоб наконечник фіксатора ковзав по канавці штока, над якою вказаний об'єм повітря. Тиском руки на головку штока стискають сільфон до доти, поки кінець фіксатора не попаде у верхнє заглиблення в канавці штока. Індикаторну трубку звільняють від герметизуючих ковпачків, виключаючи засмічення її герметизуючим матеріалом. Постукуючи стрижнем по стінках трубки, перевіряють ущільнення, і якщо при цьому між стовпчиком порошку і тампоном утворився просвіт, його забирають натисканням стрижня на тампон. Після цього трубку приєднують до гумової трубки повітрезабірного пристрою УГ-2 і розташовують в місті вимірювання.

При наявності в аналізованому повітрі парів (газів), що заважають визначенню, їх вловлюють фільтруючим патроном, який приєднують за допомогою гумової трубки до індикаторної трубки вузьким кінцем на стику. Вимірювання слід починати не пізніше, ніж через 1 хв після розгерметизації трубок. Однією рукою натискають на головку штока, другою рукою відводять фіксатор. Як тільки шток починає рухатися, фіксатор відпускають і включають секундомір. Коли фіксатор входить у ширше заглиблення канавки штока, чути клацання, але повітря ще продовжує поступати.

При пропусканні заданого об'єму повітря тривалість ходу штока повинна вкладатися в межі, вказані на етикетці вимірювальної шкали для визначуваного газу (пари); індикаторний порошок після взаємодії з газом (парою) змінює забарвлення. Концентрацію газу (пари) знаходять, сумішаючи нижню межу стовпчика забарвленого порошку індикаторної трубки з нульовою позначкою вимірювальної шкали етикетки. Цифра на шкалі, що збігається з верхньою межею забарвленого стовпчика порошку, вказує на концентрацію газу (пари).

Якщо межі розділу забарвлених шарів початкового і прореагованого індикаторного порошку розмиті, відлік концентрації визначуваного газу (пари) за шкалою проводять по нижній і верхній частинах межі. Як результат вимірювання приймають середнє значення показів шкали.

Після закінчення роботи патрон від'єднують від індикаторної трубки, зразу закривають заглушками і вкладають на зберігання в скляний посуд з хлоридом кальцію. Як кінцевий результат вимірювання приймають середнє арифметичне значення послідовних одиничних вимірювань концентрацій газу (пари) і приводять його до нормальних умов. При вимірюванні концентрації аміаку поправочний коефіцієнт знаходять за графіком.

При вимірюванні концентрації парів вуглеводнів нафти поправочний коефіцієнт K знаходять за такими даними:

Температура, °C	10	15	20	30
K	1,22	1,14	1,00	0,95

Концентрацію оксиду азоту необхідно вимірювати індикаторною і поглинально-окиснювальною трубками. Поглинально-окиснювальну трубку приєднують до індикаторної трубки кінцем, який містить темно-фіолетовий порошок. Концентрацію диоксиду азоту необхідно вимірювати тільки індикаторною трубкою, а вимірювання сумарної концентрації оксиду і диоксиду азоту – індикаторною і окиснювальною трубками. Концентрацію ацетону при наявності кислих газів і парів вимірюють індикаторною і поглинальною трубками, а при їх відсутності – індикаторною.

Питання до шостого розділу

1. У чому полягає суть методу хроматографії?
2. Які процеси відбуваються у хроматографічних установках?
3. Що можна визначити на основі другого закону Фіка?
4. Що характеризує закон Рауля?
5. Що називають часом утримання дози речовини у хроматографії?
6. Яка роль детектора в хроматографічній установці?
7. Які матеріали використовують для виготовлення хроматографічної колонки?
8. Яка роль детектора в хроматографії?
9. Які є типи детекторів, що використовуються у хроматографії?
10. Які існують діапазони випромінювання електромагнітних коливань?
11. Які є види спектрів випромінювання?
12. З чого складається прилад емісійного спектрального аналізу?
13. Які існують способи визначення довжин хвиль?
14. У яких випадках використовують метод лінійної інтерполяції?
15. Які прилади називаються полум'яними фотометрами?
16. У чому полягає суть атомно-абсорбційного аналізу?
17. У чому полягає закон Бугера-Ламберта-Бера?
18. У чому полягає суть молекулярно-абсорбційного аналізу?
19. Який характер має спектр поглинання молекул?
20. Як виглядає схема молекулярно-абсорбційного аналізу?
21. У чому полягає суть фотоколориметричного аналізу?
22. У чому полягає суть методів турбідиметрії і нефелометрії?

Розділ 7

МЕТОДИ ПЛАНУВАННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЇ МОНІТОРИНГУ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

7. Факторний експеримент

Основним методом, який застосовують для знаходження багатфакторних моделей, є регресійний аналіз. Перевага цього методу полягає у тому, що він не накладає ніяких обмежень на умови дослідження. Його недоліком є те, що знайдені коефіцієнти рівняння регресії є закорельованими, і це робить їх досить чутливими до умов проведення експерименту. Закорельованість коефіцієнтів також ускладнює їхню остаточну інтерпретацію. Однією з особливостей регресійного аналізу є те, що розробку моделі проводять на основі даних, отриманих під час пасивного експерименту, внаслідок чого ці дані можуть містити обмежений обсяг інформації про досліджуваний процес. У зв'язку з цим проводять пошуки нових методів вивчення складних багатфакторних систем, які б дали змогу уникнути недоліків класичного регресійного аналізу. Метод статистичного планування експерименту був започаткований у праці Бокса та Вільсона (1951).

У його основі лежить використання впорядкованого плану розміщення експериментальних точок у факторному просторі і перехід до нової системи координат. Запропонований вищезгаданими авторами метод суттєво відрізняється від традиційного підходу до проведення екологічного експерименту.

Це можна проілюструвати на такому прикладі. Припустимо, що мета дослідження полягає у вивченні процесу, параметр якого Y залежить від двох факторів – X_1 і X_2 . Треба знайти такі значення цих факторів, які забезпечили б максимальну величину параметра Y .

При застосуванні традиційного підходу (пасивний експеримент) дослідження проводять таким чином. Спочатку вибирають певне фіксоване значення фактора X_2 і проводять дослідження залежності параметра Y від фактора X_1 . На рис. 7.1 а показано залежність $Y=f(X_1)$, отриману внаслідок проведення такої серії дослідів. З цієї залежності видно, що існує певне значення фактора $X_1 = X_1^*$, яке забезпечує максимальне значення параметра Y . Якщо зафіксувати значення фактора $X_1 = \text{const}$, то експериментатор переходить до наступної серії дослідів, які полягають у вивченні впливу фактора X_2 в умовах сталості фактора X_1 і встановленні залежності $Y=f(X_2)$. Результати цієї серії дослідів показано на рис. 7.1 б.

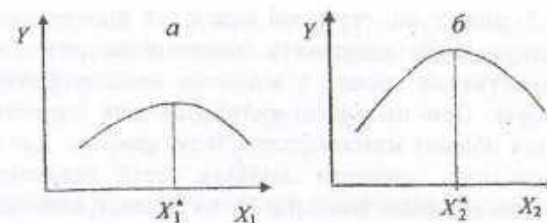


Рис 7.1. Залежності $Y = f(X_1)$ (а) та $Y = f(X_2)$ (б)

При проведенні дослідів на перший погляд складається враження, що параметр Y набуде максимального значення за умови, що $X_1 = X_1^*$ та $X_2 = X_2^*$. Проте такий попередній висновок може бути хибним, оскільки інформація про досліджуваний процес є одержана на основі двох серій експериментів, і має частинний характер, та відноситься до обмеженої області факторного простору і охоплює відносно невелику частку із усіх можливих значень факторів X_1 та X_2 . Цей приклад наочно ілюструє обмеженість аналізу результатів в одновимірній системі проведення експерименту. Більшу кількість інформації можна отримати, якщо процес аналізувати з позицій багатовимірності. Тобто якщо вплив факторів X_1 та X_2 на параметр Y вивчають в умовах одночасної зміни обох факторів і процес описують аналітичною залежністю виду $Y=f(X_1, X_2)$. Геометрично цю залежність відображають у системі координат $Y - X_1 - X_2$ у вигляді деякої сукупності точок, що можуть бути апроксимовані так званою поверхнею відклику.

Провівши дослідження функціональної залежності $Y=f(X_1, X_2)$, її можна зобразити на площині, подібно до того, як рельєф земної поверхні зображують на географічних картах у вигляді системи із контурних ліній, кожна з яких відповідає певному фіксованому значенню деякого параметра Y (рис. 7.2).

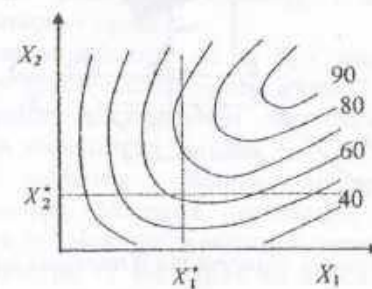


Рис. 7.2. Геометричне зображення профілю поверхні відклику (цифри біля кривих відповідають фіксованим значенням параметра Y)

З рис. 7.2. видно, що отримані внаслідок попередньо проведення двох серій експериментів результати (показані на рис. 7.1) адекватно описують досліджуваний процес у відносно невеликій області значень вибраних факторів. При цьому отримані значення параметра Y знаходяться далеко від області максимальних його значень. Для знаходження цієї області необхідно провести декілька серій додаткових дослідів, міняючи по чергово значення факторів X_1 та X_2 поступово наближаючись до області максимальних значень параметра Y . Якщо використовувати традиційні методи проведення пасивного однофакторного експерименту, це потребуватиме проведення великої кількості дослідів, багато часу і значних матеріальних. Ефективніше ці завдання вирішують шляхом цілеспрямованого планування експерименту, коли одночасно змінюють усі досліджувані фактори і координати точок розміщують по всій поверхні відклику. Такий метод проведення експерименту називають методом факторного аналізу, або методом планування експерименту.

Суть методу факторного аналізу, або активного (планування) експерименту, полягає у тому, що для дослідження геометричної поверхні процесу (поверхні відклику) на кожному етапі дослідження необхідно вибирати таке оптимальне розміщення точок у факторному просторі, щоб отримати найповнішу інформацію про досліджуваний процес при якнайменшій кількості дослідів.

Якщо на поверхні відклику A (її описує залежність $Y = f(X_1, X_2)$) виділити центр, знайдемо проекцію окремої частини вибраної області на площину $X_1 O X_2$ (рис. 7.3).

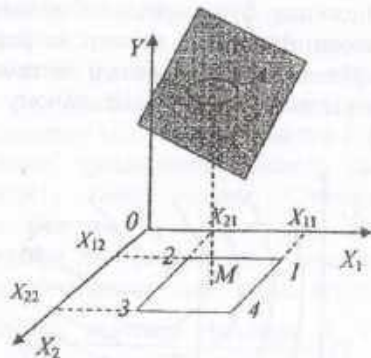


Рис. 7.3. Досліджувана область та її проекція на площину $X_1 O X_2$

Проекція досліджуваної області A на площину $X_1 O X_2$ у випадку двофакторної задачі є прямокутником з центром у точці M . Координати

кутових точок проєкції: $1(X_{11}, X_{12})$, $2(X_{21}, X_{12})$, $3(X_{21}, X_{22})$, $4(X_{11}, X_{22})$. Щоб перейти до нової системи координат, опишемо значення змінних X_1 та X_2 за допомогою формули:

$$x_{ij} = \frac{2X_{ij} - X_{1j} - X_{2j}}{X_{2j} - X_{1j}}, \quad (7.1)$$

де X_{ij} – координата будь-якої точки в початковій системі координат; x_{ij} – кодоване значення координати цієї точки.

Якщо у формулу (7.1) підставити замість X_{ij} координати точок 1, 2, 3, 4, то отримаємо координати цих точок у новій системі, початок якої знаходиться в центрі досліджуваної області (рис. 7.4). Координати вибраних точок у новій системі відліку будуть такими:
1) +1, +1; 2) -1, +1; 3) -1, -1; 4) +1, -1.

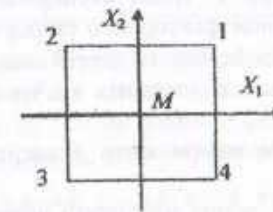


Рис. 7.4. Проекція області дослідження

Таким чином, використовуючи кодування змінних, переходимо із вихідної системи координат, в якій змінні зображено в натуральному вигляді, тобто з певними значеннями, до безрозмірних закодованих значень досліджуваних факторів. Таке використання закодованих значень має суттєві переваги у порівнянні з натуральною формою зображення значень змінних величин, оскільки робить їх рівноцінними в досліджуваній області факторного простору і дає змогу незалежно оцінити роль цих факторів у процесі.

Отримані значення факторів X_1 та X_2 є координатами точок так званого повного факторного експерименту. З рис. 7.4 видно, що фактори при такому факторному експерименті змінюються на двох рівнях відповідно до значень закодованих змінних +1 і -1. Координати точок для проведення дослідів зводяться у таблицю, яка називається матрицею планування експерименту. Матриця планування повного факторного експерименту містить усі можливі комбінації факторів на двох рівнях, а також значення параметра Y , які отримані в результаті експерименту, проведеного згідно з цим планом.

Матриця планування двофакторного експерименту ($k=2$) наведена у табл. 7.1.

Таблиця 7.1

Матриця планування повного факторного експерименту типу 2^3

№ дослід	x_0	x_1	x_2	Y
1	+1	+1	+1	Y_1
2	+1	+1	-1	Y_2
3	+1	-1	+1	Y_3
4	+1	-1	-1	Y_4

Із табличних даних видно, що матриця планування містить вектор-стовпчик фіктивної змінної $x_0 = +1$, вектори-стовпчики факторів x_1, x_2 та вектор-стовпчик параметра Y . План експерименту, поданий у вигляді табл. 7.1, називається планом факторного експерименту першого порядку. Кількість дослідів, які необхідно провести для реалізації цього плану згідно з матрицею планування, залежить від числа факторів k і становить $N=2^k$.

Побудований таким чином план експерименту характеризується такими властивостями:

1) містить усі можливі комбінації значень змінних відповідно закодованих значень (+1), (-1);

$$2) \sum_{i=1}^n x_{ij}^2 = n, j = 1, 2, \dots, k, \text{ де } n - \text{число точок плану};$$

$$3) \sum_{i=1}^n x_{ij} = 0;$$

$$4) \sum_{i=1}^n x_{ij} x_{iv} = 0, j \neq v.$$

Четверта властивість визначає умови ортогональності тому плані називають ортогональними планами. Ортогональні плани дають змогу позбутись недоліків класичного регресійного аналізу, зокрема закорельованості обчислених коефіцієнтів рівняння регресії, і суттєво спростити математичну процедуру обчислення коефіцієнтів рівняння регресії.

Отже, розглянуті властивості двофакторного плану та способи його побудови мають загальний характер і можуть бути поширені на багатофакторну задачу. Зокрема, у випадку трифакторного експерименту ($k = 3$) план має розмірність $N = 2^3$ і матриця повного факторного експерименту будується на основі матриці двофакторного експерименту з додаванням стовпчика третього фактора спочатку на верхньому (+1), а потім на нижньому (-1) рівнях (табл. 7.2).

Таблиця 7.2

Матриця планування повного факторного експерименту першого порядку типу 2^3

№ дослід	x_0	x_1	x_2	x_3	Y
1	+1	+1	+1	+1	Y_1
2	+1	+1	-1	+1	Y_2
3	+1	-1	+1	+1	Y_3
4	+1	-1	-1	+1	Y_4
5	+1	+1	+1	-1	Y_5
6	+1	+1	-1	-1	Y_6
7	+1	-1	+1	-1	Y_7
8	+1	-1	-1	-1	Y_8

Матриця планування трифакторного експерименту геометрично зображається у вигляді куба з центром на початку координат. Рівняння регресії, яке отримують на основі повного факторного експерименту 2^3 , описує залежність $Y = f(x_1, x_2, x_3)$ у такому вигляді:

$$Y = b_0 x_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3. \quad (7.2)$$

Для оцінки коефіцієнтів цього рівняння складають систему нормальних рівнянь, що має такий вигляд:

$$\begin{aligned} b_0 \sum_{i=1}^n x_0^2 + b_1 \sum_{i=1}^n x_0 x_1 + b_2 \sum_{i=1}^n x_0 x_2 + b_3 \sum_{i=1}^n x_0 x_3 &= \sum_{i=1}^n x_0 Y, \\ b_0 \sum_{i=1}^n x_1 x_0 + b_1 \sum_{i=1}^n x_1^2 + b_2 \sum_{i=1}^n x_1 x_2 + b_3 \sum_{i=1}^n x_1 x_3 &= \sum_{i=1}^n x_1 Y, \\ b_0 \sum_{i=1}^n x_2 x_0 + b_1 \sum_{i=1}^n x_2 x_1 + b_2 \sum_{i=1}^n x_2^2 + b_3 \sum_{i=1}^n x_2 x_3 &= \sum_{i=1}^n x_2 Y, \\ b_0 \sum_{i=1}^n x_3 x_0 + b_1 \sum_{i=1}^n x_3 x_1 + b_2 \sum_{i=1}^n x_3 x_2 + b_3 \sum_{i=1}^n x_3^2 &= \sum_{i=1}^n x_3 Y. \end{aligned} \quad (7.3)$$

Використовуючи ортогональність планів повного факторного експерименту, систему нормальних рівнянь (7.3) приводять до такого спрощеного вигляду:

$$\begin{aligned} b_0 \sum_{i=1}^n x_0^2 &= \sum_{i=1}^n x_0 Y, \\ b_1 \sum_{i=1}^n x_1^2 &= \sum_{i=1}^n x_1 Y, \\ b_2 \sum_{i=1}^n x_2^2 &= \sum_{i=1}^n x_2 Y, \\ b_3 \sum_{i=1}^n x_3^2 &= \sum_{i=1}^n x_3 Y. \end{aligned} \quad (7.4)$$

§ 7.1. Моделі другого порядку

Складні за своєю структурою та механізмом еколого-технологічні процеси не завжди можна описати лінійними моделями. Через це вдаються до статистичних моделей другого порядку. Відомим є те, що рівняння другого порядку не можна отримати з експериментальних даних з фіксованими змінними на двох рівнях. Але проведення експерименту зі зміною факторів менш, як на трьох рівнях, потребує проведення великої кількості дослідів, що призводить до певних експериментальних труднощів у реалізації планів другого порядку. При побудові таких планів виявилось неможливим сумістити позитивні сторони в одному плані, важко сумістити ортогональність планів з їхньою ротатабельністю.

Для скорочення обсягу експериментальних досліджень був запропонований план, число точок якого задається таким співвідношенням:

$$N = n + 2^k n_0,$$

де n – число точок повного факторного експерименту; n_0 – число точок у центрі плану; 2^k – число точок на осях координат.

Ці плани належать до композиційних планів, оскільки їх можна отримати внаслідок добудови планів першого порядку. Розміщення точок у факторному просторі для планів другого порядку у випадку двох і трьох змінних показано на рис. 7.1.5 Точки на координатних осях називаються зоряними точками, а відстань від центра плану до зоряної точки – зоряним плечем α .

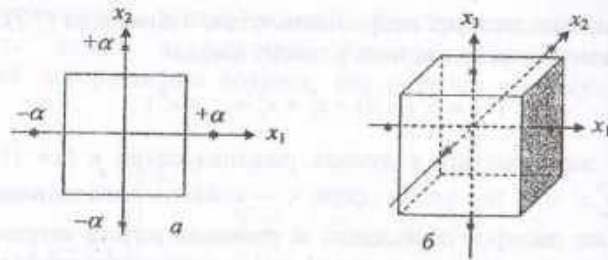


Рис. 7.1.5. Розміщення точок у планах другого порядку
а) $k=2$; б) $k=3$

З допомогою інформаційної матриці підбирають такі значення зоряного плеча α , для яких отриманий план буде ортогональним. При цьому можна скористатись такою заміною квадратичних членів рівняння другого порядку:

$$x_k^2 = x_k^2 - \bar{x}^2, \quad (7.1.12)$$

де \bar{x} – середнє значення квадратичних членів.

Розподіл зоряних точок на осях не порушує ортогональності плану для колонок x_i і x_j , однак простежується кореляція між коефіцієнтами b_0 і b_n унаслідок очевидних співвідношень $\sum_n x_0 x_1^2 \neq 0$, $\sum_n x_1^2 x_1^2 \neq 0$.

Процес обчислення коефіцієнтів регресійних моделей другого порядку і перевірки їхньої значимості та адекватності рівнянь є таким самим, як і для моделей першого порядку. При зміні факторів на двох рівнях можна отримати рівняння першого і неповного вищого порядку. Поліном неповного вищого порядку, крім лінійних членів, містить члени вищих порядків, які характеризують ефекти взаємодії. Ефекти взаємодії характеризують взаємозв'язок факторів, тобто вплив i -того фактора на зв'язок j -того фактора з параметром Y . Так, рівняння регресії для двофакторного експерименту з урахуванням ефекту взаємодії матиме такий вигляд:

$$Y = b_0 x_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2, \quad (7.1.13)$$

а у випадку трьох змінних –

$$Y = b_0 x_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3, \quad (7.1.14)$$

Одним із недоліків ортогональних планів другого порядку є відсутність ротатабельності, яка забезпечує оптимальний вибір плану. У ротатабельних планах інформаційна матриця інваріантна до ортогонального обертання системи координат. Цю характеристику можна забезпечити, підбираючи відповідне зоряне плече на основі певних співвідношень елементів інформаційної матриці.

На практиці часто виникає необхідність у застосуванні ефективного плану другого порядку, що містив би мінімальну кількість дослідів. Вибір його здійснюється за допомогою різних критеріїв, до яких найчастіше відносять такі статистичні характеристики: об'єм еліпсоїда розсіювання оцінок параметра, максимальна величина дисперсії передбачених значень регресійної функції у заданій області, значення суми дисперсій оцінок параметрів та ін.

Якщо у ході планування експерименту об'єм еліпсоїда розсіювання буде мінімізуватися на множині планів у заданій області, то план буде належати до D-оптимальних.

Об'єм еліпсоїда розсіювання безпосередньо пов'язаний з визначником інформаційної матриці, оскільки D-оптимальним планам відповідає максимальний визначник цієї матриці.

Є відповідні каталоги, які містять цілу низку планів другого та вищих порядків. Для них обчислено комплекс статистичних характеристик (визначники інформаційної матриці, дисперсії оцінок

параметрів моделей у різних точках та ін.). Практичного застосування набули так звані В-плани, які, крім точок повного факторного експерименту, містять зоряні точки з величиною плеча $a = \pm 1$.

Згідно з умовою $N=2^k$, збільшення кількості досліджуваних факторів призводить до збільшення кількості дослідів. Враховуючи це, проведення дослідів часто спрямоване на оцінку в основному лінійних коефіцієнтів регресійних моделей (часто відомо заздалегідь, що процес описується лінійним рівнянням, тобто ефекти взаємодії відсутні), а число таких коефіцієнтів для k - змінних є $(k+1)$, то зі зростанням значення k значно збільшується число ступенів вільності $f = 2^k - k + 1$, що дає можливість знаходити значно більшу кількість коефіцієнтів або зменшити кількість дослідів. Зменшити обсяг експериментальних досліджень можна методом дробових реплік повного факторного експерименту. Суть цього полягає у тому, що для встановлення рівняння регресії використовують лише певну частину плану повного факторного експерименту, так звану дробову репліку, що дає змогу суттєво зменшити число експериментів.

Таблиця 7.1.3

Повний факторний експеримент 2^3

№ дослідів	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$
1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
2	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1
3	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1
4	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
5	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1
6	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
7	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-	+1
8	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1

На практиці це можна застосувати таким чином. Нехай треба знайти коефіцієнти рівняння регресії для $k=4$ за умови, що ефекти взаємодії дорівнюють нулю:

$$Y = b_0x_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 \quad (7.1.15)$$

План повного факторного експерименту у цьому випадку побудований на основі результатів шістнадцяти дослідів ($N=2^4$). Ортогональний план для чотирьох факторів, який містив би меншу кількість точок, можна побудувати на основі плану повного факторного експерименту для трьох факторів (табл.7.1.3).

Припустивши, що ефектами взаємодії можна знехтувати, використаємо будь-який із стовпчиків, що характеризує ефекти взаємодії. Приймаючи, наприклад, умову, що $x_4 = x_1x_2x_3$, отримаємо план, наведений у табл. 7.1.4.

Таблиця 7.1.4

Дробовий факторний експеримент типу 2^{4-1}

№ дослідів	x_0	x_1	x_2	x_3	$x_4 = x_1x_2x_3$	Y
1	+1	+1	+1	+1	+1	Y_1
2	+1	+1	-1	+1	-1	Y_2
3	+1	-1	+1	+1	-1	Y_3
4	+1	-1	-1	+1	+1	Y_4
5	+1	+1	+1	-1	-1	Y_5
6	+1	+1	-1	-1	+1	Y_6
7	+1	-1	+1	-1	+1	Y_7
8	+1	-1	-1	-1	-1	Y_8

Такий план містить лише половину точок плану повного факторного експерименту і має назву піврепліки плану повного факторного експерименту для чотирьох факторів. Розмірність дробової репліки записують 2^{k-1} , де k - число факторів у плані повного факторного експерименту, до якого прирівнюється дробова репліка.

Оскільки в плані 2^{4-1} (табл.7.1.4) стовпці x_4 та $x_1x_2x_3$ збігаються, коефіцієнти b_{123} та b_4 (при відповідних членах рівняння регресії) не можуть бути визначені кожен окремо, а тільки у сумі. Тому при використанні дробових реплік необхідно попередньо з'ясувати, яким із ефектів взаємодії ми нехтуємо в кожному окремому випадку. Відповідно до попередньої прийнятої умови, запишемо:

$$x_4 = x_1 x_2 x_3 \quad (7.1.16)$$

Таке співвідношення називається генеруючим співвідношенням, бо воно створює дробову репліку. Перемножуючи праву і ліву частини цього співвідношення на x_4 , одержуємо добуток, який називають визначальним контрастом I:

$$x_4^2 = x_1 x_2 x_3 x_4 \quad (7.1.17)$$

$$I = x_1 x_2 x_3 \quad (7.1.18)$$

Цей добуток дає змогу встановити, які з коефіцієнтів рівняння регресії є незмішаними оцінками факторів у процесі. Метод крутого сходження знайшов широке застосування для оптимізації еколого-технологічних досліджень, для математичного опису процесів в області

факторного простору, коли значення факторів мінються у порівняно вузькому інтервалі.

§ 7.2. Оптимізація моніторингу довкілля

Дослідження моніторингу довкілля спрямоване на вибір умов його практичної реалізації та ефективного функціонування в умовах антропогенного навантаження. Людина свою діяльність завжди намагалася організувати так, щоб наслідки були найефективнішими. Досвідом основну роль у виборі оптимального варіанту чи умов розвитку біосфери відігравав досвід та інтуїція спеціаліста-еколога. Але вирішення цього складного завдання не завжди було вдалим, оскільки екологічні процеси дуже складні, що зумовлено впливом як численних зовнішніх факторів, так і внутрішніх взаємозв'язків.

З розвитком кібернетики і програмування разом з широким застосуванням обчислювальної техніки та методів математичної статистики відбуваються справді революційні зміни в методах дослідження, оптимізації та керування процесами промислової екології. Ці процеси забезпечують впровадження у виробництво нових технологій, дають можливість проводити ефективний моніторинг навколишнього середовища.

§ 7.3. Градієнтні методи оптимізації моніторингу довкілля

До числових методів пошукового типу належать градієнтні методи. Ці методи добре опрацьовані з погляду математичного та технічного забезпечення і мають широке практичне застосування, оскільки універсальні й ефективні в багатьох випадках знаходження екстремальних значень різного виду функцій (як з обмеженнями, так і без них) а також і у тому випадку, коли аналітичний вираз функції є невідомий.

Їх суть полягає у встановленні незалежних змінних, які забезпечують найбільшу зміну цільової функції. Це можна досягти шляхом аналізу геометричної поверхні або поверхні відсліску, яка відображає досліджувану функціональну залежність. Знаходження екстремальних точок проводять під час руху вздовж градієнта, ортогонального до контурної поверхні в даній точці.

Якщо поверхня відсліску описується рівнянням

$$F = F(x_1, x_2, \dots, x_n),$$

то її градієнт у точці (x_1, x_2, \dots, x_n) виражається вектором (7.1.19)

$$\text{grad} F = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1}, \frac{\partial F}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial F}{\partial x_n} \right) \quad (7.1.19)$$

Градієнтні методи відрізняються за такими характеристиками: способами визначення напрямку руху по поверхні до оптимуму, розміром обраного кроку, тривалістю пошуку в знайденому напрямі та критеріями завершення оптимізаційного процесу. Оптимізація базується на обчисленнях, які дають можливість знайти напрям найшвидшої зміни оптимізуемого функціоналу.

Особливе значення при використанні градієнтних методів має визначення напрямку градієнтного вектора та встановлення розміру кроку руху по градієнту. Якщо крок дуже малий, необхідно багато часу для проведення обчислень. А якщо розмір кроку занадто великий, то можна не потрапити в область оптимуму. Напрямок руху та розмір Δx_i кроку повинні задовольняти вимогу, згідно з якою напрям руху від базисної точки повинен збігатися з напрямом градієнта і похідна в наступній точці повинна бути близькою до похідної в базисній точці:

$$\Delta x_i = \frac{K \frac{\partial F}{\partial x_i}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right)^2}}, \quad (7.1.20)$$

де K — константа, яка визначає розмір кроку.

Напрямок градієнта для лінійних функцій не залежить від положення точки на поверхні, якщо функція, яка описує поверхню, має такий вигляд:

$$F = c_1 x_1 + c_2 x_2 + c_3 x_3,$$

$$\frac{\partial F}{\partial x_1} = c_1, \frac{\partial F}{\partial x_2} = c_2, \frac{\partial F}{\partial x_3} = c_3,$$

компонента градієнта в i -тому напрямі дорівнює:

$$\Delta x_i = \frac{c_i}{\sqrt{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2}}. \quad (7.2.21)$$

Отже, якщо функція нелінійна, напрям градієнта залежить від положення точки на поверхні.

Хоч існують певні відмінності між градієнтними методами, стратегія пошуку оптимуму в більшості випадків є однаковою і зводиться до такої послідовності:

- 1) вибір базисної точки;
- 2) визначення напрямку руху від базисної точки;
- 3) визначення розміру кроку;
- 4) знаходження наступної точки пошуку;

5) порівняння значення цільової функції в даній точці із значенням у попередній точці і вибір напряму наступного кроку – і так до досягнення оптимального значення.

Дослідження поверхні відклику та знаходження екстремальних точок є кінцевим завданням оптимізації. Оптимізацію, зазвичай, здійснюють на основі математичної моделі процесу. Якщо немає математичної моделі, пошук оптимальних значень параметрів проводять шляхом безпосереднього вивчення процесу. На практиці застосовуються такі методи: метод сіток, метод випадкового балансу та симплекс-метод. У методі сіток найчастіше використовують метод Гаусса-Зейделя і метод крутого сходження по поверхні відклику.

Метод сіток – це метод, який широко застосовують в експериментальних дослідженнях. Він базується на виборі області дослідження на основі апріорної інформації, літературних даних або на результатах попередньо проведених дослідів.

В однофакторному експерименті (оптимізація змінюється лише від одного фактора) областю дослідження є відрізок прямої, який ділять на однакові інтервали. В отриманих точках проводять досліді, а на основі отриманих значень параметра оптимізації аналітично або графічним методом знаходять значення екстремальних точок.

У двофакторному експерименті (параметр оптимізації залежить від двох факторів) досліджуваною областю є площина, на яку накладено координатну сітку, у вузлах якої роблять досліді. Вибір масштабу сітки залежить від умов проведення дослідів та їхнього матеріального забезпечення. Пошук екстремальних значень параметра оптимізації проводять методом порівняння або графічно шляхом аналізу отриманих поверхні. Метод широко використовують на практиці при проведенні економічних технологічних досліджень.

Метод випадкового балансу базується на проведенні експерименту згідно з планом, координати точок якого вибирають випадково. У певний випадок кількість точок повинна перевищувати кількість факторів. Інтервал їхньої зміни повинен бути максимальним. Розглянемо на практиці один із можливих варіантів реалізації такого плану.

Припустимо, що при попередньому дослідженні впливу двох факторів на параметр оптимізації Y отримана гістограма (див. рис. 7.1.6). Фактори, відповідно до їх рангів, поділяють на дві групи. До першої належать фактори, які мають відносно невелику суму рангів (у випадку випадку це фактори $x_1 - x_5$). Для цих факторів план експерименту складають на основі піврепліки 2^{5-1} (16 точок) від повного п'ятифакторного експерименту (табл. 7.1.5).

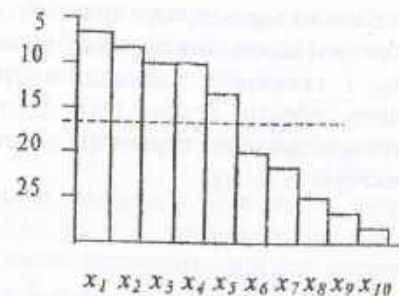


Рис. 7.1.6. Гістограма результатів рангування факторів

До другої групи належать ті фактори, для яких координати вибирають випадково – за допомогою таблиць випадкових чисел або генератора випадкових чисел.

Зображення матриці випадкового балансу також має певні переваги. Якщо опрацювання результатів досліджень покаже, що фактори, які суттєво впливають на процес, належать до першої групи, то одразу можна отримати лінійну модель процесу. А якщо значущим виявиться фактор другої групи, то він може бути перенесений у першу частину таблиці. Це дає змогу отримати рівняння регресії, оцінити лінійні ефекти, а також ефекти парної взаємодії, незважаючи на те, що число ступенів вільності не є додатним.

При опрацюванні результатів досліджень, найперше складають діаграму розсіювання (рис. 7.1.7). На осі абсцис відкладають відповідні значення рівнів факторів, які наведені в таблиці, а на осі ординат – параметр оптимізації.

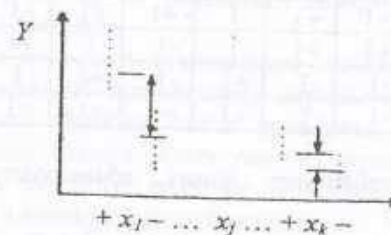


Рис. 7.1.7. Діаграма розсіювання

Наступним кроком є нанесення експериментальних точок на діаграму. Для цього для кожного рівня досліджуваних факторів знаходять план – значення фактора λ , яке з двох сторін має однакову кількість точок.

Різниця між медіанами характеризує значимість окремих факторів. Вибирають три фактори, які мають максимальну різницю між медіанами, наприклад x_2 , x_3 , x_6 , і складають таблицю з трьома входами для обчислення відповідних ефектів (табл.7.1.6). У таблицю записують отримані експериментально значення параметра оптимізації Y відповідно до рівнів вибраних факторів x_2 , x_3 , x_6 .

Таблиця 7.1.5

План експерименту, побудований згідно з методом випадкового балансу

№ до-слі-ду	Перша частина					Друга частина					Y
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8	x_9	x_{10}	
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	+1	Y_1
2	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	-1	Y_2
3	+1	-1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	Y_3
4	-1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	Y_4
5	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	Y_5
6	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	Y_6
7	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	Y_7
8	+1	+1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	+1	+1	Y_8
9	+1	-1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	Y_9
10	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	-1	Y_{10}
11	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	Y_{11}
12	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	Y_{12}
13	+1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	Y_{13}
14	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	Y_{14}
15	-1	-1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	Y_{15}
16	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	Y_{16}

На основі табличних даних обчислюють ефекти впливу відповідних факторів:

$$a_2 = \frac{Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4}{4} - \frac{Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8}{4}, \quad (7.1.22)$$

$$a_3 = \frac{Y_1 + Y_3 + Y_5 + Y_7}{4} - \frac{Y_2 + Y_4 + Y_6 + Y_8}{4},$$

де Y_i – середні арифметичні значення параметра оптимізації. Оцінку значимості знайдених ефектів проводять з допомогою t -критерію, який обчислюють за формулою:

$$t_i = \frac{a_i}{S_i}, \quad S_i = S_0(Y_i) \sqrt{\sum_{j=1}^n \frac{1}{n_j}} \quad (7.1.23)$$

де $S_0^2(Y_i)$ – залишкова дисперсія (дисперсія адекватності) з числом ступенів вільності $f = n - m$; m – число середніх арифметичних значень Y у таблиці (7.1.6); n – число експериментальних значень Y у табл. (7.1.6) (у нашому випадку - $n = 8$, $m = 4$).

Таблиця 7.1.6.

Значення параметра Y для оцінки ефектів факторів

Рівні факторів	$x_2(+1)$		$x_2(-1)$	
	$x_3(+1)$	$x_3(-1)$	$x_3(+1)$	$x_3(-1)$
$x_6(+1)$	Y_6	Y_2	Y_3	Y_7
	Y_{16}	Y_8	Y_5	Y_{13}
	Y_1	Y_4	Y_9	Y_{10}
Рівні факторів	$x_2(+1)$		$x_2(-1)$	
	$x_3(+1)$	$x_3(-1)$	$x_3(+1)$	$x_3(-1)$
$x_6(-1)$	Y_4	Y_{10}	Y_{11}	Y_1
	Y_5	Y_6	Y_7	Y_8

Дисперсію адекватності знаходять за відхиленням значень Y_i відносно середнього арифметичного в кожній колонці табл. (7.1.6). Обчисливши ефекти a_2 , a_3 , a_6 результати вимірювань коректують для встановлення інших факторів.

Коректування проводять відніманням значень a_i від усіх значень параметра оптимізації, які відповідають верхньому рівню (+1) даного параметра. Подальшу обробку даних проводять, починаючи знову з побудови діаграм розсіювання, проте уже без перших трьох факторів, а далі – без шести і так доти, поки не буде перевірено за t -критерієм значимість кожного з досліджуваних факторів.

У випадку використання метода симплексів експериментальні дослідження проводять у вершинах правильного симплексу. Симплексом називають множину $(k+1)$ незалежних точок, які утворюють випуклу фігуру у k -мірному просторі. Для $k=2$ правильним симплексом є трикутник, для $k=3$ – тетраедр і т.д. Правильний симплекс забезпечує умови ротатбельного планування першого порядку.

Суть даного методу полягає у тому, що, використавши попередні результати досліджень, вибирають фактори x_1, x_2, \dots, x_n , які найбільше впливають на параметр, оптимізації Y і які піддають подальшому дослідженню. Для цього в заданій області фазового простору вибирають основний рівень та інтервали зміни цих факторів і переходять до закодованих значень змінних. Визначають координати $(k+1)$ точок, які на фазовій поверхні утворюють правильний симплекс. У цих точках проводять дослідні знаходження значення досліджуваного параметра оптимізації Y_1, Y_2, \dots, Y_{k+1} . Серед виміряних величин Y вибирають мінімальне значення Y . Точку симплексу x_{ij} для якої отримано мінімальне значення параметра Y , відкидають і знаходять її дзеркальне відображення x_{ij}^* (перший індекс відповідає номеру вершини симплекса, а другий – його координаті).

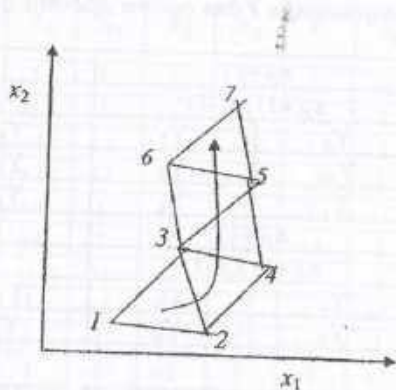


Рис. 7.1.8. Пошук оптимальної області методом симплексів

Координати нової вершини визначають за рівнянням:

$$x_{ij}^* = 2(x_{1i} + x_{2i} + \dots + x_{j-1,i} + \dots + x_{k+1,i}) - x_{ij}. \quad (7.1.24)$$

Враховуючи ці нові точки x_{ij}^* , отримують новий симплекс, який включає дві точки попереднього симплексу і нову точку. Після проведення дослідів у новій точці порівнюють значення параметрів оптимізації нового симплексу. Відхиливши точку, для якої значення параметра Y є мінімальним, аналогічно знаходять координати точки нового симплексу. У такий спосіб здійснюється рух по поверхні відклику у напрямку оптимальної точки (рис. 7.1.8).

Припустимо, що під час обчислення вихідного симплексу, побудованого на точках 1-2-3, мінімальне значення параметра оптимізації Y знайдено для точки 1. Нехтуючи цією точкою, будемо новий симплекс,

який включає точки 2 та 3 попереднього симплексу та точку 4 – дзеркальне відображення точки 1. Оскільки при проведенні дослідів у точках нового симплексу мінімальне значення параметра Y отримано для точки 2, то новий симплекс включатиме відповідно точки 3, 4 та нову точку 5. Здійснення руху по поверхні відклику проводять до того часу, поки поліпшується параметр Y або симплекс починає обертатись навколо найбільшого значення цього параметра. Це свідчить про вихід поверхні в екстремальну область. Для симплекс-плану вихідна матриця має вигляд:

$$\begin{bmatrix} x_1 & x_2 & \dots & x_j & \dots & x_{k+1} & x_k \\ -x_1 & x_2 & \dots & x_j & \dots & x_{k+1} & x_k \\ 0 & -2x_2 & \dots & x_j & \dots & x_{k+1} & x_k \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & -jx_j & \dots & x_{k+1} & x_k \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & -(k-1)x_{k+1} & x_k \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & -kx_k \end{bmatrix}, \quad (7.1.25)$$

де $x_j = \left\{ \frac{1}{[2j(j+1)]} \right\}$; j – порядковий номер змінної.

У цій матриці виконується умова $\sum x_i x_j = 0$, $\sum x_i = 0$, але не виконується умова $\sum x_i^2 = m$. Це означає, що симплексний план є рототабельним. Матриця планування у випадку чотирьох змінних наведена у табл. 7.1.7.

Таблиця 7.1.7.

Матриця симплексного планування для чотирьох факторів

№ дослідів	x	x_2	x_3	x_4
1	0,5	0,289	0,204	0,158
2	-0,5	0,289	0,204	0,158
3	0	-0,578	0,204	0,158
4	0	0	-0,612	0,158

Провівши дослідів за наведеним планом, розраховують мінімальні значення параметра Y_i і починають рух по поверхні відклику для пошуку оптимальної області. Цей метод оптимізації може бути використаний без

попереднього знаходження математичної моделі і є досить ефективним у дослідженнях. Застосовуючи його в процесі дослідження, можна залучати додатково нові фактори і для опрацювання результатів експерименту використовувати метод регресійного аналізу з метою математичного опису досліджуваного процесу.

Метод Гаусса-Зейделя – метод локального пошуку оптимуму, який має особливо важливе практичне значення. За цим методом використовується точка M з координатами (x_1, x_2, \dots, x_n) , яка переміщується по фазовій поверхні, поступово наближаючись до оптимальної області. В даному методі, проводять одномірний експеримент, у ході якого досліджують вплив на параметр оптимізації лише одного фактора (значення інших факторів залишаються сталими). Переміщуючись по поверхні відклику паралельно, наприклад, до осі x_1 факторного простору, знаходять точку M_1 , для якої значення Y_1 параметра оптимізації є найкращим для заданого перерізу поверхні відклику (рис. 7.1.9). Отримане значення першого фактора фіксують і приступають до вивчення другого фактора, рухаючись паралельно до осі x_2 до точки M_2 , яка відповідає оптимальному значенню параметра оптимізації Y_2 для другого перерізу поверхні. По черзі змінюючи напрям руху, проходять точки M_3 , M_4 і т.д., досягаючи у кінцевому результаті області оптимуму. Перший цикл оптимізації – послідовне опрацювання у такий спосіб усіх досліджуваних факторів. Далі дослідження полягає у повторному уточненні оптимального значення першого фактора (при знайдених у першому циклі оптимальних значень усіх інших досліджуваних факторів) і уточнення значень другого, третього та інших факторів. Поки не досягнуть оптимуму поверхні відклику здійснюють перехід до наступних циклів і процедуру оптимізації здійснюють доти, поки не досягнуть оптимуму поверхні відклику.

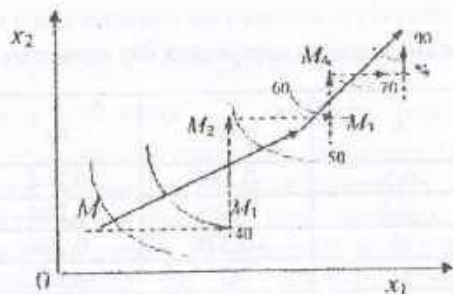


Рис. 7.1.9. Порівняння методу Гаусса-Зейделя (пунктирна лінія) з методом крутого сходження (суцільна лінія). Цифрами 40-90 позначені відповідні рівні перерізів поверхні відклику

Недоліком методу Гаусса-Зейделя є те, що дослідження часто припиняють після першого циклу, а їх треба проводити велику кількість.

Дослідниками Боксом і Вільсоном був запропонований метод, який називається методом крутого сходження, або методом найшвидшого спуску по поверхні відклику у напрямі градієнта. Це рух у факторному просторі у напрямі градієнта, коли переміщення від точки до точки супроводжується одночасною зміною значень усіх факторів. Відомо з векторного аналізу, що рух по поверхні у напрямі градієнта є рухом по найкоротшому і найкрутішому шляху. Протилежний напрям руху – це напрям найшвидшого спуску.

Суть даного методу полягає у проведенні експерименту на основі плану факторного експерименту, чи дробової репліки на невеликій ділянці поверхні відклику, яку можна розглядати як площину. Використовуючи отримані результати, знаходять адекватне лінійне рівняння регресії як рівняння цієї площини, а з нього розраховують складові градієнта функції і визначають напрям, у якому треба рухатися до точки оптимуму на поверхні.

Градієнт функції $F=f(x_1, x_2, \dots, x_k)$ виражається залежністю

$$\Delta F = \frac{\delta \varphi}{\delta x_1} i + \frac{\delta \varphi}{\delta x_2} j + \dots + \frac{\delta \varphi}{\delta x_k} k, \quad (7.1.26)$$

де i, j, \dots, k — одиничні вектори.

Якщо локальна поверхня відклику описується лінійною залежністю виду:

$$Y = b_2 x_2 + \dots + b_0 + b_1 x_1 + b_k x_k \quad (7.1.27)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial x_1} = b_1; \quad \frac{\partial Y}{\partial x_2} = b_2; \quad \frac{\partial Y}{\partial x_k} = b_k; \quad (7.1.28)$$

Вважаючи, що одиничні вектори дорівнюють інтервалу зміни відповідного фактора Δx_i , і підставивши одержані значення частинних похідних у вираз для градієнта одержують рівняння:

$$\Delta Y = b_{1\Delta} x_1 + b_{2\Delta} x_2 + \dots + b_{k\Delta} x_k \quad (7.1.29)$$

Тому рух по поверхні відклику методом крутого сходження треба здійснювати пропорційно до коефіцієнтів регресії з урахуванням їхнього знаку та інтервалу зміни відповідних факторів Δx_i .

А величина кроку повинна бути тим більша, чим більша абсолютна величина градієнта. Використавши результати попереднього експерименту і одержаного рівняння регресії складають план експерименту за методом крутого сходження. Важливе значення у методі крутого сходження має правильний вибір кроку зміни відповідних факторів. Первинне значення кроку, дорівнює добутку коефіцієнта регресії на інтервал зміни. Деколи з певних причин можна змінити

величину кроку, наприклад, якщо він виявився занадто великим для однієї із змінних. Розраховані величини кроку додають до основних рівнів змінних і таким чином знаходять координати точок у процесі руху по поверхні відклику. Для оцінки параметра оптимізації у вибраних точках ставлять досліди. Але в окремих точках можливий уявний дослід, який полягає у визначенні параметра Y шляхом обчислення його за регресійним рівнянням. Поки спостерігається поліпшення параметра оптимізації здійснюється послідовний рух по поверхні відклику. У випадку коли одержане екстремальне значення параметра оптимізації і подальший рух по поверхні приводить до його погіршення, то на цьому завершують дослідження або переходять до більш ґрунтового аналізу області оптимальності чи її опису поліномами вищих порядків.

Коли лінійні ефекти малі, а ефекти взаємодії є суттєвими, що вказує на значну кривизну поверхні, лінійне рівняння стає неадекватним. Один з методів більш ґрунтового дослідження цієї поверхні може бути постановка експерименту згідно з вибраною новою реплікою і скоректованими інтервалами зміни факторів та наступним застосуванням методу крутого сходження. В даному дослідженні після досягнення оптимальної області, якщо дробова репліка використана поблизу останньої точки крутого сходження, то її можна добудувати до плану другого порядку. А потім знаходять математичну модель процесу яка описує оптимальну область, і за її допомогою знаходять екстремальні точки аналітичними чи числовими методами.

На рис.7.1.9 наведено порівняння методу крутого сходження з методом Гаусса-Зейделя. Як видно з нього, у випадку використання методу крутого сходження шлях, проходження для досягнення області оптимальності, суттєво скорочується, однак метод крутого сходження має такі недоліки: рух по градієнту ґрунтується на екстраполяції частинних похідних цільової функції по відповідних змінних, і оскільки форма поверхні відклику може змінюватись, тому необхідно відповідно змінювати напрям руху, що потребує проведення додаткових досліджень; метод крутого сходження можна використовувати лише для пошуку локального оптимальності.

§ 7.4. Практичне застосування методу планування і оптимізації експерименту

Процес переробки і утилізації фосфогіпсу є надзвичайно актуальною задачею багатотоннажних виробництв мінеральних добрив, на яких утворюються ці відходи. Проблема вимагає постановки великої кількості дослідів на напівпромислових і промислових установках, що в реальних умовах, вимагає величезних капітальних, енергетичних і

часових затрат. Тому, авторами був використаний і реалізований так званий метод статистичного планування експерименту. В основі цього методу лежить використання впорядкованого плану розміщення експериментальних точок у факторному просторі і перехід до нової системи координат.

Далі задача зводилась до пошуку оптимальних умов, при яких можливо отримати максимальне прискорення процесу переробки фосфогіпсу. Для цього було проведено центральне композиційне рототабельне уніформ-планування другого порядку постановки експериментів і оцінки результатів дослідів.

Таблиця 7.1.8.

Інтервали зміни і кодовані значення незалежних змінних

	$X_1 \cdot 10^3$, м	$X_2 \cdot 10^3$, м	X_3 , К	Код
Основний рівень	6,5	8	303	0
Інтервал зміни	0,892	3,57	278,97	-
Верхній рівень	6,892	11,57	308,87	+1
Нижній рівень	5,108	4,43	297,03	-1
Верхній рівень зіркових точок	8,0	14,0	313	+1,682
Нижній рівень зіркових точок	5,0	2,0	293	-1,682

Розмір частинок знаходився в межах $(2...14) \cdot 10^{-3}$ м, температура робочої рідини в діапазоні 293-313 К.

В якості незалежних змінних були вибрані наступні основні параметри, які впливають на величину коефіцієнта масовіддачі в указаних умовах: амплітуда пульсації рідини (X_1), діаметр частинок фосфогіпсу (X_2), температура робочого середовища (X_3).

Інтервали зміни і кодовані значення основних змінних наведені в табл. 7.1.8. Параметром оптимізації є коефіцієнт масовіддачі Y .

Матриця планування і результати експериментальних досліджень наведені в табл. 7.1.9. При обробці результатів за методикою [3, 4, 5, 6, 7] на комп'ютері одержали рівняння регресії другого порядку, яке адекватно описує залежність коефіцієнта масовіддачі від досліджуваних параметрів:

$$Y = 0,007532 + 0,0001567X_1 + 0,000115X_2 + 0,00112X_3 + 0,00034X_1 \cdot X_2 + 0,000292X_1 \cdot X_3 + 0,000371X_2 \cdot X_3 + 0,0000833X_1^2 + 0,00026X_2^2 + 0,0000915X_3^2 \quad (7.1.30)$$

Залишкова дисперсія для рівняння (7.1.30) дорівнює:

$$S_{\text{зак}}^2 = 0,2891 \cdot 10^{-6}, \text{ дисперсія відтворення становить:}$$

$$S_{\text{відтв.}}^2 = 0,082 \cdot 10^{-6}, \text{ де:}$$

$$S_{\text{зак}}^2 = \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y}_i)^2 / (N-1), \quad (7.1.31)$$

$$S_{\text{відтв.}}^2 = \sum_{i=1}^n (Y_i^0 - \bar{Y}_i)^2 / (m-1), \quad (7.1.32)$$

де Y_i – значення i -го параметру оптимізації отримане із матриці планування експерименту, табл. 7.1.9; \bar{Y}_i – значення i -го параметру оптимізації отриманого з рівняння (7.1.30); N – число дослідів в матриці планування (табл. 7.1.9); l – число значимих коефіцієнтів у рівнянні регресії (7.1.30); Y_i^0 – значення i -го параметру оптимізації в серії

паралельних дослідів; \bar{Y}_i – середнє значення i -го параметру оптимізації із числа паралельних дослідів; m – число паралельних дослідів; $Y_{\text{експ.}}$ –

експериментальні значення функцій відклику; \bar{Y}_T – теоретичні значення функцій відклику, отримані на основі рівняння (7.1.30).

Значимість коефіцієнтів рівняння (7.1.30) визначалось за t_j – критерієм Стюдента, який розраховували за допомогою такої залежності:

$$t_j = \frac{|b_j|}{Sb_j}, \quad (7.1.33)$$

де, b_j – значення j -го коефіцієнта рівняння регресії (7.1.30);

$$Sb_j = S_{\text{відтв.}}^2 / N \cdot m, \quad (7.3.34)$$

де $S_{\text{відтв.}}^2$ – дисперсія відтворення, розрахована за рівнянням (7.1.32); N – число дослідів у матриці планування (табл. 7.1.9); m – число паралельних дослідів у матриці планування (табл. 7.1.9).

Перевірка значимості коефіцієнтів рівняння (7.1.30) за t_j – критерієм Стюдента показала, що всі включені фактори суттєво впливають на кінетику розчинення фосфогіпсу.

Аналіз рівняння регресії (7.1.30) дозволив зробити висновок, що найбільш суттєвий вплив на кінетику розчинення фосфогіпсу має амплітуда коливань рідкої фази та її температура. Знайдена залежність коефіцієнта масовіддачі від діаметра частинок фосфогіпсу.

Залежність коефіцієнта масовіддачі Y від амплітуди коливань рідини X_1 , діаметра частинок X_2 і температури рідкого середовища X_3 наведені на рис. 7.1.10.

Таблиця 7.1.9

Матриця планування для трьох змінних

Номер	X_0	X_1	X_2	X_3	$Y_{\text{експ.}} \cdot 10^3$	$\bar{Y}_T \cdot 10^3$
1	+1	-1	-1	-1	8,009	7,57
2	+1	+1	-1	-1	6,46	6,62
3	+1	-1	+1	-1	6,43	6,38
4	+1	+1	+1	-1	6,61	6,79
5	+1	-1	-1	+1	8,68	8,50
6	+1	+1	-1	+1	8,67	8,72
7	+1	-1	+1	+1	8,96	8,79
8	+1	+1	+1	+1	9,95	10,37
9	+1	-1,682	0	0	7,01	7,50
10	+1	+1,682	0	0	8,50	8,03
11	+1	0	-1,682	0	7,83	8,08
12	+1	0	+1,682	0	8,69	8,47
13	+1	0	0	-1,682	5,803	5,89
14	+1	0	0	+1,682	9,76	9,63
15	+1	0	0	0	7,84	7,54
16	+1	0	0	0	7,73	7,54
17	+1	0	0	0	7,37	7,54
18	+1	0	0	0	7,21	7,54
19	+1	0	0	0	7,79	7,54
20	+1	0	0	0	7,24	7,54

Вплив окремих параметрів процесу на кінетику розчинення фосфогіпсу вивчався методом січення поверхностей відклику за окремими параметрами. Залежність коефіцієнта масовіддачі від окремих параметрів при фіксації решти на окремому рівні отримані розрахунковим шляхом за рівнянням регресії (7.1.30). Із рис. 7.1.10 видно, що підвищення температури робочої рідини, амплітуди коливань її, а також збільшення діаметра частинок фосфогіпсу приводить до збільшення коефіцієнта масовіддачі, а значить і швидкості процесу розчинення фосфогіпсу в конкретному випадку його реалізації.

Важливою задачею було в'яснити можливість збільшення коефіцієнта масовіддачі при зміні амплітуди коливань рідини і її температури при постійному діаметрі частинок фосфогіпсу. Розв'язок задачі проводився методом січення поверхонь відклику за окремими характеристиками.

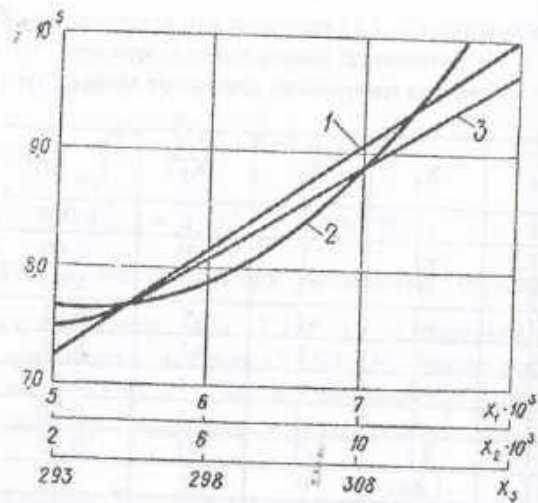


Рис. 7.1.10. Залежність коефіцієнта масовіддачі Y від амплітуди коливань рідини X_1 , діаметра частинок X_2 і температури рідкого середовища X_3

Розрахунок проводили на комп'ютері при постійному коефіцієнті масовіддачі і постійному діаметрі частинок фосфогіпсу. Результати наведені на рис. 7.1.11.

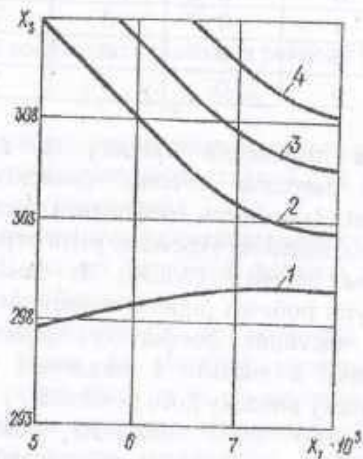


Рис. 7.1.11. Залежність коефіцієнта масовіддачі Y від амплітуди коливань рідини X_1 і її температури X_3

Із рис.7.1.11 видно, що для підтримування постійності коефіцієнта масовіддачі, необхідне збільшення амплітуди коливань рідини та зниження її температури і дозволяють визначити, як необхідно міняти ці параметри для отримання необхідного коефіцієнта масовіддачі.

$$1 - Y = \text{const} = 9 \cdot 10^{-5}, \quad \text{м/с}$$

$$2 - Y = \text{const} = 9.5 \cdot 10^{-5}, \quad \text{м/с}$$

$$3 - Y = \text{const} = 10 \cdot 10^{-5}, \quad \text{м/с}$$

$$4 - Y = \text{const} = 10.5 \cdot 10^{-5}, \quad \text{м/с}$$

$$Y, \text{м/с}; X_1, \text{м}; X_3, \text{К}; X_2 = \text{const} = 0.002 \text{м};$$

Для визначення умов, які дозволяють отримати максимальний коефіцієнт масовіддачі був використаний метод крутого сходження по градієнту. Отриманий оптимальний режим процесу розчинення фосфогіпсу у пристрої, наведений в табл. 7.1.10.

Таблиця 7.1.10.

Оптимальний режим отримання максимального коефіцієнта масовіддачі при розчиненні фосфогіпсу в пульсуючому потоці рідини

Коефіцієнт масовіддачі Y , м/с	Амплітуда коливань рідини $X_1 \cdot 10^3$, м	Діаметр частинок фосфогіпсу $X_2 \cdot 10^3$, м	Температура рідкої фази X_3 , К
12,5	7,2	14,0	312,6

Отже, отримані в роботі теоретичні та експериментальні дослідження можуть бути використані для практичного застосування в реальній технологічній схемі переробки надзвичайно токсичних відходів, до яких належить фосфогіпс, що забруднює всі складові частини біосфери.

Питання до сьомого розділу

1. Коли був запропонований факторний експеримент і в чому його суть?
2. Що представляє матриця планування факторного експерименту?
3. Наведіть рівняння регресії повного факторного експерименту?
4. Коли використовуються моделі другого порядку?
5. В чому полягає суть дробного факторного експерименту?
6. Що таке градієнтні методи оптимізації?
7. Пояснити суть методу Гаусса-Зейделя і методу крутого сходження.

ДОДАТКИ

Таблиця Д. 1.

Значення функції Лапласа

$$\Phi(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^z \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) dz$$

z	$\Phi(z)$	z	$\Phi(z)$	z	$\Phi(z)$
0.01	0.0040	0.90	0.3159	1.90	0.4713
0.03	0.0120	0.95	0.3289	1.90	0.4744
0.05	0.0199	1.00	0.3413	2.00	0.4772
0.07	0.0279	1.05	0.3531	2.10	0.4821
0.10	0.0398	1.10	0.3643	2.20	0.4861
0.15	0.0596	1.15	0.3749	2.30	0.4893
0.20	0.0793	1.20	0.3849	2.40	0.4918
0.25	0.0987	1.25	0.3944	2.50	0.4938
0.30	0.1179	1.30	0.4032	2.60	0.4953
0.35	0.1368	1.35	0.4115	2.70	0.4965
0.40	0.1554	1.40	0.4192	2.80	0.4974
0.45	0.1736	1.45	0.4265	2.90	0.4981
0.50	0.1915	1.50	0.4332	3.00	0.49865
0.55	0.2088	1.55	0.4394	3.20	0.49931
0.60	0.2257	1.60	0.4452	3.40	0.49966
0.65	0.2422	1.65	0.4505	3.60	0.49984
0.70	0.2580	1.70	0.4554	3.80	0.499928
0.75	0.2734	1.75	0.4599	4.00	0.499968
0.80	0.2881	1.80	0.4641	5.00	0.499997
0.85	0.3023	1.85	0.4678		

Таблиця Д. 2.

Значення критерію Фішера $F_{1,p}$
 (f_1 – число ступенів вільності більшої дисперсії,
 f_2 – число ступенів вільності меншої дисперсії)

Рівень значимості $p = 0.05$									
f_1	f_2								
	1	2	3	4	5	6	8	12	24
1	161	200	216	225	230	234	239	245	249
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.37	19.41	19.45
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.84	8.74	8.64
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.04	5.91	5.77
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.82	4.68	4.53
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.15	4.00	3.84
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.73	3.57	3.41
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.44	3.28	3.12
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.23	3.07	2.90
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.07	2.91	2.74
12	4.75	3.88	3.49	3.26	3.11	3.00	2.85	2.69	2.50
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.70	2.53	2.35
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.59	2.42	2.24
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.51	2.34	2.15
20	4.40	3.50	3.10	2.90	2.70	2.60	2.45	2.30	2.10
30	4.20	3.30	2.90	2.70	2.50	2.40	2.27	2.10	1.90
40	4.10	3.20	2.90	2.60	2.50	2.30	2.18	2.00	1.80
60	4.00	3.20	2.80	2.50	2.40	2.30	2.10	1.90	1.70

Закінчення табл. Д. 2.

Рівень значимості $p = 0.01$									
f_1	f_2								
	1	2	3	4	5	6	8	12	24
1	4052	4999	5403	5625	5764	5859	5981	6106	6234
2	98.5	99.0	99.2	99.3	99.3	99.3	99.4	99.4	99.5
3	34.1	30.8	29.5	28.7	28.2	27.9	27.5	27.1	26.6
4	21.2	18.0	16.7	16.0	15.5	15.2	14.8	14.4	13.9
5	16.3	13.3	12.1	11.4	11.0	10.7	10.3	9.9	9.5
6	13.7	10.9	9.8	9.2	8.8	8.5	8.1	7.7	7.3
7	12.3	9.6	8.5	7.9	7.5	7.2	6.8	6.5	6.1
8	11.3	8.7	7.6	7.0	6.6	6.4	6.0	5.7	5.3
9	10.6	8.0	7.0	6.4	6.1	5.8	5.5	5.1	4.7
10	10.0	7.6	6.6	6.0	5.6	5.4	5.1	4.7	4.3
12	9.3	6.9	6.0	5.4	5.1	4.8	4.5	4.2	3.8
14	8.9	6.5	5.6	5.0	4.7	4.5	4.1	3.8	3.4
16	8.5	6.2	5.3	4.8	4.4	4.2	3.9	3.6	3.2
18	8.3	6.0	5.1	4.6	4.3	4.0	3.7	3.4	3.0
20	8.1	5.9	4.9	4.4	4.1	3.9	3.6	3.3	2.9
30	7.6	5.4	4.5	4.0	3.7	3.5	3.2	2.8	2.5
40	7.3	5.2	4.3	3.8	3.5	3.3	3.0	2.7	2.3
60	7.1	5.0	4.1	3.7	3.3	3.1	2.8	2.5	2.1

Таблиця Д. 3.

Значення критерію Стьюдента t_{1-p}

f	Рівні значимості p					
	0.3	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01
1	1.96	3.07	6.31	12.70	31.82	63.66
2	4.39	1.89	2.92	4.30	6.96	9.92
3	1.25	1.64	2.35	3.18	4.54	5.84
4	1.19	1.53	2.13	2.78	3.75	4.60
5	1.16	1.48	2.02	2.57	3.36	4.03
6	1.13	1.44	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.12	1.42	1.90	2.36	3.00	3.50
8	1.11	1.40	1.86	2.30	2.90	3.36
9	1.10	1.38	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.09	1.37	1.81	2.23	2.76	3.17
11	1.09	1.36	1.80	2.20	2.72	3.11
12	1.08	1.36	1.78	2.18	2.68	3.06
14	1.08	1.34	1.76	2.14	2.62	2.98
16	1.07	1.34	1.75	2.12	2.58	2.92
20	1.06	1.32	1.72	2.09	2.53	2.84
25	1.06	1.32	1.71	2.06	2.48	2.79
30	1.05	1.31	1.70	2.04	2.46	2.75
60	1.04	1.30	1.67	2.00	2.39	2.66

Таблиця Д. 4.

Значення критерію χ^2_{1-p}

Число ступенів вільності	Рівні значимості p							
	0.99	0.95	0.90	0.80	0.20	0.10	0.05	0.01
1	0.00016	0.0039	0.015	0.064	1.64	2.70	3.84	6.63
2	0.020	0.10	0.21	0.44	3.21	4.60	6.00	9.21
3	0.115	0.35	0.58	1.00	4.64	6.25	7.81	11.34
4	0.297	0.71	1.06	1.64	5.98	7.77	9.48	13.27
5	0.554	1.14	1.61	2.34	7.28	9.23	11.07	15.08
6	0.872	1.63	2.20	3.07	8.55	10.64	12.59	16.81
7	1.24	2.16	2.83	3.82	9.80	12.01	14.06	18.47
8	1.65	2.73	3.49	4.59	11.03	13.36	15.50	20.09
9	2.08	3.32	4.16	5.38	12.24	14.68	16.91	21.66
10	2.55	3.94	4.86	6.17	13.44	15.98	18.30	23.20
11	3.05	4.57	5.57	6.98	14.63	17.27	19.67	24.72
12	3.57	5.22	6.30	7.80	15.81	18.54	21.02	26.21
13	4.10	5.89	7.04	8.63	16.98	19.81	22.36	27.68
14	4.66	6.57	7.79	9.46	18.15	21.06	23.68	29.14
15	5.22	7.26	8.54	10.30	19.31	22.30	24.99	30.57
16	5.81	7.96	9.31	11.15	20.46	23.54	26.29	32.00
17	6.40	8.67	10.08	12.00	21.61	24.76	27.58	33.40
18	7.01	9.39	10.86	12.85	22.76	25.98	28.86	34.80
19	7.63	10.11	11.65	13.71	23.90	27.20	30.14	36.19
20	8.26	10.85	12.44	14.57	25.03	28.41	31.41	37.56
21	8.89	11.59	13.24	15.44	26.17	29.61	32.68	38.93
22	9.54	12.33	14.04	16.31	27.30	30.81	33.92	40.28
23	10.19	13.09	14.84	17.18	28.42	32.00	35.17	41.63
24	10.85	13.84	15.65	18.06	29.55	33.19	36.41	42.98
25	11.52	14.61	16.47	18.94	30.67	34.38	37.65	44.31
26	12.19	15.37	17.29	19.82	31.79	35.56	38.88	45.64
27	12.87	16.15	18.11	20.70	32.91	36.74	40.11	46.96
28	13.56	16.92	18.93	21.58	34.02	37.91	41.33	48.27
29	14.25	17.70	19.76	22.47	35.13	39.08	42.55	49.58
30	14.95	18.49	20.59	23.36	36.25	40.25	43.77	50.89

Таблиця Д. 5.

Вміст вологи у повітрі (d , г H_2O на 1кг сухого повітря)
та ентальпія (i , кДж/кг сухого повітря) при різних відносній
вологості та температурі

T, K	$\varphi=90\%$		$\varphi=80\%$		$\varphi=70\%$		$\varphi=60\%$	
	d	i	d	i	d	i	d	i
	268	2.27	0.63	2.02	0.00	1.76	-0.63	1.51
273	3.46	8.62	3.07	7.66	2.69	6.70	2.30	5.74
278	4.95	17.42	4.40	16.04	3.85	14.65	3.29	13.27
283	7.00	27.63	6.21	25.62	5.43	23.70	4.65	21.73
288	9.76	39.69	8.66	36.89	7.56	34.12	6.47	31.36
293	13.46	54.18	11.94	50.28	10.42	46.47	8.91	42.62
298	18.39	71.85	16.29	66.53	14.21	61.21	12.14	55.94

Продовження таб. Д.5.

T, K	$\varphi=50\%$		$\varphi=40\%$		$\varphi=30\%$		$\varphi=20\%$	
	$d \cdot 10^3$	i	$d \cdot 10^3$	i	$d \cdot 10^3$	i	$d \cdot 10^3$	i
	268	1.26	-1.38	1.01	-2.51	0.75	-3.14	0.50
273	1.92	4.81	1.53	3.81	1.15	-2.89	0.77	1.93
278	2.74	11.89	2.19	10.51	1.64	9.13	1.09	7.75
283	3.87	19.76	3.09	17.79	2.31	15.83	1.54	13.90
288	5.38	28.60	4.30	25.87	3.22	23.15	2.14	20.43
293	7.41	38.81	5.91	35.00	4.42	31.23	2.94	27.51
298	10.08	50.70	8.04	45.51	6.01	40.36	4.36	35.21

Таблиця Д. 6.

Ентальпія перегрітої пари в залежності від тиску
і температури, кДж/кг

t, °C	Тиск, Н / м ² · 10 ⁻⁵					
	0.01	0.1	1.0	3.0	5.0	10.0
	700	3931	3931	3929	3927	3925
750	4043	4043	4042	4041	4040	4037
800	4157	4157	4157	4157	4156	4154
850	4276	4276	4276	4275	4274	4272
900	4395	4395	4395	4395	4394	4392

Таблиця Д. 7.

Середня масова теплоємність газів (кДж/кг · град)

T, K	Газ			
	N_2	O_2	SO_2	SO_3
	873	1.078	0.990	0.741
973	1.089	1.003	0.754	0.862
1073	1.100	1.017	0.776	0.883
1173	1.110	1.026	0.775	0.901

Список рекомендованой литературы

1. Абаджев С.С., Семенов Д.И., Ягчишин Й.Й., та ін. Фізико-хімічні (інструментальні) методи аналізу. Конспект лекцій з курсу «Аналітична хімія». Частина II – Львів: Видавництво НУ «Львівська політехніка», 2004. – 116с.
2. Астрелін І.М., Запольский В.І., Прокоф'єва Г.М. Теорія процесів виробництва неорганічних речовин. – К.: Вища школа, 1992. – 397с.
3. Ахназарова С.А., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Высшая школа, 1978. – 318с.
4. Батувер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. – Л.: Химия, 1968. – 820с.
5. Бенедек П., Ласло А. Научные основы химической технологии. – Л.: Химия, 1970. – 376с.
6. Бондар А.Г. Математическое моделирование в химической технологии. – К.: Вища школа, 1973. – 279с.
7. Бояринов А.И., Кафаров В.В., Методы оптимизации в химической технологии. – М.: Химия, 1969. – 564с.
8. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч.2. Фізико-хімічні методи аналізу. – М.: Высшая школа, 1989. – 384с.
9. Владимиров А.М., Ляхин Ю.И., Матвеев Л.Т., Орлов В.Г. Охрана окружающей среды. – Л.: Гидрометеоздат, 1994. – 422с.
10. Вознесенский П.И. Техника лабораторных работ. – М.: Химия, 1989. – 512с.
11. Гмурман В.Е., Теория вероятностей и математическая статистика. – М.: Высшая школа, 2001. – 478с.
12. Даниэльс Ф., Оберти Р. Физическая химия / пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 645с.
13. Драйпер Н., Смит Н. Прикладной регрессионный анализ. – М.: Статистика, 1973. – 392с.
14. Доерфель К., Статистические методы в аналитической химии / пер. с нем. / – М.: Химия, 1969. – 222с.
15. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. – М.: Высшая школа, 1978. – 390с.
16. Заскгейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. – М.: Химия, 1982. – 287с.
17. Захарьевский М.С. Кинетика и катализ. – Л.: Изд-во Ленингр. Унта, 1963. – 312с.
18. Жидков Б.А., Бондарь А.Г. Алгоритмизация расчетов в химической технологии. – К.: Вища школа, 1970. – 270с.

19. Кулаков М.В. Технологические измерения и приборы для химических производств. – М.: Машиностроение, 1983. – 424с.
20. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1973. – 784с.
21. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. – М.: Химия, 1976. – 484с.
22. Квіт Д.І. Випадкова подія та випадкова змінна. – Львів: Вид-во Львів.ун-ту, 1966. – 140с.
23. Коган В.Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии. – Л.: Химия, 1977. – 592с.
24. Клименко М.О., Прищепка А.М., Вознюк Н.М. Моніторинг довкілля. – К.: Академія, 2006. – 360с.
25. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология. – М.: Высшая школа, 1990. – 520с.
26. Крестовникова А.Н., Вигдорович В.Н. Химическая термодинамика. – М.: ГНТИ, 1962. – 280с.
27. Лаптев А.А., Приемов С.И., Родичкин С.И., Шемшученко Ю.С. Охрана и оптимизация окружающей среды. – К.: Лыбидь, 1990. – 512с.
28. Липатов Л.Н. Типовые процессы химической технологии как объекты управления. – М.: Химия, 1973. – 812с.
29. Общая химическая технология / под ред. И.П. Мухленова/. Ч. 1. Теоретические основы химической технологии. М.: Высшая школа, Ч. 2. Важнейшие химические производства. М.: Высшая школа, 1977.
30. Налимов В.В., Чернова Н.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. – М.: Наука, 1965. – 340с.
31. Плановский А.Н., Николаева П.И. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. – М.: Химия, 1987. – 496с.
32. Плановский А.Н., Рамм В.М., Каган С.З. Процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1974. – 848с.
33. Панчев Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. – М.: Химия, 1985. – 592с.
34. Пустыльник Е.И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. – М.: Наука, 1968. – 288с.
35. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. – М.: Химия, 1989. – 512с.
36. Романков П.Г., Курочкина М.И. Примеры и задачи по курсу «Процессы и аппараты химической промышленности». – Л.: Химия, 1984. – 229с.
37. Рузинов Л.П. Статистические методы оптимизации химических процессов. – М.: Химия, 1972. – 198с.
38. Розенброк Х., Стора С. Вычислительные методы для инженеров-химиков / пер. с англ. / – М.: Мир, 1968. – 444с.

39. Рудавський Ю.К., Мокрий Є.М., Піх З.Г., Чип І.Й., Куриляк І.Й. Математичні методи в хімії та хімічній технології. – Львів: Світ, 1993. – 206с.
40. Солтис М.М., Загордонський В.П. Теоретичні основи процесів хімічної технології. – Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. І. Франка, 2003. – 430с.
41. Саутин С.Н., Пунин А.Е. Мир компьютеров и химическая технология. – Л.: Химия. 1991. -142с.
42. Тарасова В. В., Малиновський А.С., Рибак М.Ф. Екологічна стандартизація і нормування антропогенного навантаження на природне середовище. – К.: Центр учбової літератури, 2007. - 276 с.
43. Уайлд Д.Л. Методы поиска экстремума. – М.: Наука, 1967. – 267с.
44. Царева З.М., Орлова Е.И. Теоретические основы химической технологии. – К.: Вища школа, 1986. – 271с.
45. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1969. – 432с.

ЗМІСТ

Передмова.....	3
Розділ 1. Загальні відомості про вимірювання, засоби вимірювання і їх похибки.....	4
1. Основні поняття про вимірювання і засоби вимірювання.....	4
§ 1.1. Основні поняття про вимірювання.....	4
§ 1.2. Засоби вимірювання і їх основні елементи.....	6
§ 1.3. Похибки вимірювальних приладів.....	11
§ 1.4. Статистичне опрацювання результатів спостережень.....	17
§ 1.5. Регресійний аналіз результатів вимірювань. Метод найменших квадратів.....	19
Розділ 2. Прилади для вимірювання відносної вологості навколишнього середовища.....	25
2. Методи і прилади для вимірювання вологості газів.....	25
§ 2.1. Психрометричний метод вимірювання відносної вологості.....	25
§ 2.2. Електричні психрометри.....	29
§ 2.3. Конденсаційні гігрометри.....	30
§ 2.4. Сорбційні методи вимірювання вологості.....	31
§ 2.4.1. Сорбційно-електролітичні вологоміри (гігрометри).....	31
§ 2.4.2. Сорбційно-кулонометричні вологоміри.....	33
§ 2.4.3. П'єзосорбційні гігрометри.....	35
Розділ 3. Вимірювання температури навколишнього середовища.....	39
3. Методи і прилади для вимірювання температури навколишнього середовища.....	39
§ 3.1. Основні поняття, температурні шкали.....	39
§ 3.2. Класифікація приладів для вимірювання температур.....	42
§ 3.2.1. Манометричні термометри.....	43
§ 3.2.2. Контактний манометричний термометр.....	44
§ 3.2.3. Манометричні газові термометри.....	45
§ 3.2.4. Манометричні рідинні термометри.....	46
§ 3.2.5. Манометричні конденсаційні термометри.....	47
3.3. Термоелектричні термометри.....	49
§ 3.3.1. Термоелектричний ефект.....	49
§ 3.3.2. Увімкнення третього провідника в коло термоелектричного перетворювача.....	51
§ 3.3.3. Термоелектричні матеріали і термоелектричні перетворювачі.....	53
§ 3.3.4. Способи компенсації зміни температури вільних кінців термоелектричного перетворювача.....	58

§ 3.3.5.	Прилади для вимірювання термоелектрорушійних сил.....	60
3.4.	Термометри опору.....	64
§ 3.4.1.	Загальні відомості, матеріали для виготовлення термометрів опору.....	64
3.5.	Вимірювальні прилади термометрів опору.....	69
3.6.	Пірометри випромінювання.....	70
§ 3.6.1.	Теоретичні основи вимірювання температури.....	70
§ 3.6.2.	Квазімонохроматичні пірометри.....	73
§ 3.6.3.	Пірометри повного випромінювання.....	76
Розділ 4. Вимірювання тиску.....		79
4.	Основні поняття.....	79
§ 4.1.	Одиниці вимірювання тиску та співвідношення між ними.....	79
§ 4.2.	Класифікація приладів для вимірювання тиску.....	80
4.3.	Рідинні прилади.....	80
§ 4.3.1.	Прилади з видимим рівнем.....	81
§ 4.3.2.	Прилади без видимого рівня.....	84
4.4.	Прилади для вимірювання тиску з пружинними чутливими елементами.....	92
§ 4.4.1.	Прилади з трубчатими пружинами.....	93
§ 4.4.2.	Мембранні і сильфонні прилади.....	99
4.5.	Основні відомості про вибір, встановлення і захист від агресивних середовищ приладів тиску.....	103
4.6.	Електричні манометри і вакууметри.....	105
§ 4.6.1.	Манометри опору.....	106
§ 4.6.2.	П'єзоелектричні манометри.....	108
§ 4.6.3.	Теплопровідні манометри.....	111
§ 4.6.4.	Йонізаційні вакууметри і манометри.....	112
Розділ 5. Вимірювання кількості і витрат.....		115
5.	Основні поняття, одиниці вимірювання.....	115
5.1.	Вимірювання кількості рідини і газу.....	117
§ 5.1.1.	Об'ємні лічильники для рідин.....	117
§ 5.1.2.	Швидкісні лічильники для рідин.....	119
§ 5.1.3.	Лічильники кількості газів.....	121
5.2.	Витратоміри змінного перепаду тиску.....	122
§ 5.2.1.	Основи теорії.....	122
§ 5.2.2.	Обчислювальні формули.....	126
5.3.	Витратоміри динамічного тиску.....	131
5.4.	Витратоміри постійного перепаду тиску.....	134
5.5.	Безконтактні витратоміри.....	139
§ 5.5.1.	Електромагнітні витратоміри.....	140

Розділ 6. Методи і прилади для аналізу складу і вимірювання параметрів речовин і довкілля.....	143	
6.	Загальні відомості, класифікація методів і приладів для аналізу складу і вимірювання параметрів речовин і довкілля.....	143
6.1.	Хроматографічний метод аналізу.....	144
§ 6.1.1.	Загальні відомості. Фізичні основи методу.....	144
§ 6.1.2.	Газовий хроматограф і його основні елементи.....	151
6.2.	Спектральні оптичні методи аналізу.....	158
§ 6.2.1.	Характеристика діапазону електромагнітного випромінювання.....	158
§ 6.2.2.	Механізм і закономірності випромінювання електромагнітних коливань атомами.....	161
§ 6.2.3.	Структура і характеристика елементів спектральних приладів.....	162
§ 6.2.4.	Якісний емісійний спектральний аналіз.....	164
§ 6.2.5.	Кількісний аналіз.....	167
§ 6.2.6.	Полум'яно-фотометричний аналіз.....	168
§ 6.2.7.	Коротка характеристика атомно-абсорбційного аналізу.....	169
§ 6.2.8.	Молекулярно-абсорбційні методи аналізу.....	171
§ 6.2.9.	Якісний аналіз.....	174
§ 6.2.10.	Закон Бугера-Ламберта-Бера.....	175
§ 6.2.11.	Схема приладів для вимірювання спектра поглинання.....	176
§ 6.2.12.	Кількісний фотоколориметричний аналіз.....	177
§ 6.2.13.	Фотоелектроколориметричне титрування.....	178
§ 6.2.14.	Турбідиметрія і нефелометрія.....	179
§ 6.2.15.	Газоаналізатори хімічні.....	180
§ 6.2.16.	Газоаналізатор УГ-2.....	184
Розділ 7. Методи планування та оптимізації моніторингу навколишнього середовища.....	194	
7.	Факторний експеримент.....	194
§ 7.1.	Моделі другого порядку.....	202
§ 7.2.	Оптимізація моніторингу довкілля.....	206
§ 7.3.	Гradientні методи оптимізації моніторингу довкілля.....	206
§ 7.4.	Практичне застосування методу планування і оптимізації експерименту.....	216
Додатки.....	223	
Список рекомендованої літератури.....	230	

Навчальне видання

**Юрим Микола Федорович
Сибірний Андрій Володимирович
Мартиняк Олег Володимирович
Гринчишин Наталя Миколаївна**

**ПРИЛАДИ І МЕТОДИ МОНІТОРИНГУ
НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА**

Навчальний посібник

Літературний редактор: **Марта Лабач**

Технічний редактор, верстка
та відповідальний за випуск: **Микола Фльорко**

Підписано до друку 14.09.2009 р.
Формат 60x84/16. Гарнітура Times New Roman.
Друк на різнографі. Папір офсетний. Наклад: 100.
Ум. друк. арк. 14,75. Обл. вид. арк. 14,5.

Друк ЛДУ БЖД
79007, Україна, м. Львів, вул. Клепарівська, 35
тел./факс: (8-032) 233-32-40, 233-24-79
e-mail: mail@obgd.lviv.ua, ndr@ obgd.lviv.ua