

ВСЕСОЮЗНЫЙ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ
И РАДИОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

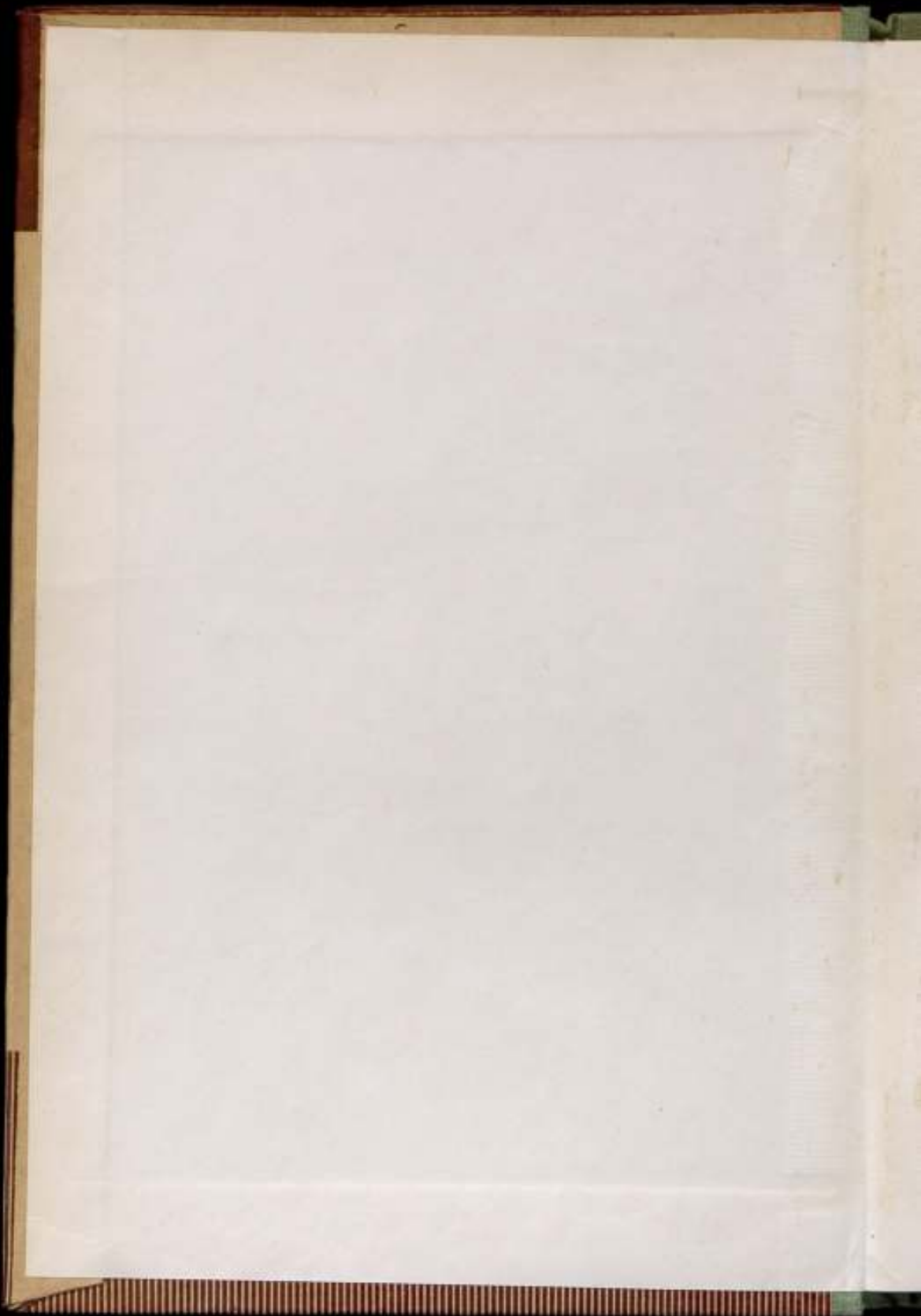
· КАЗАНСКИЙ ФИЛИАЛ ·

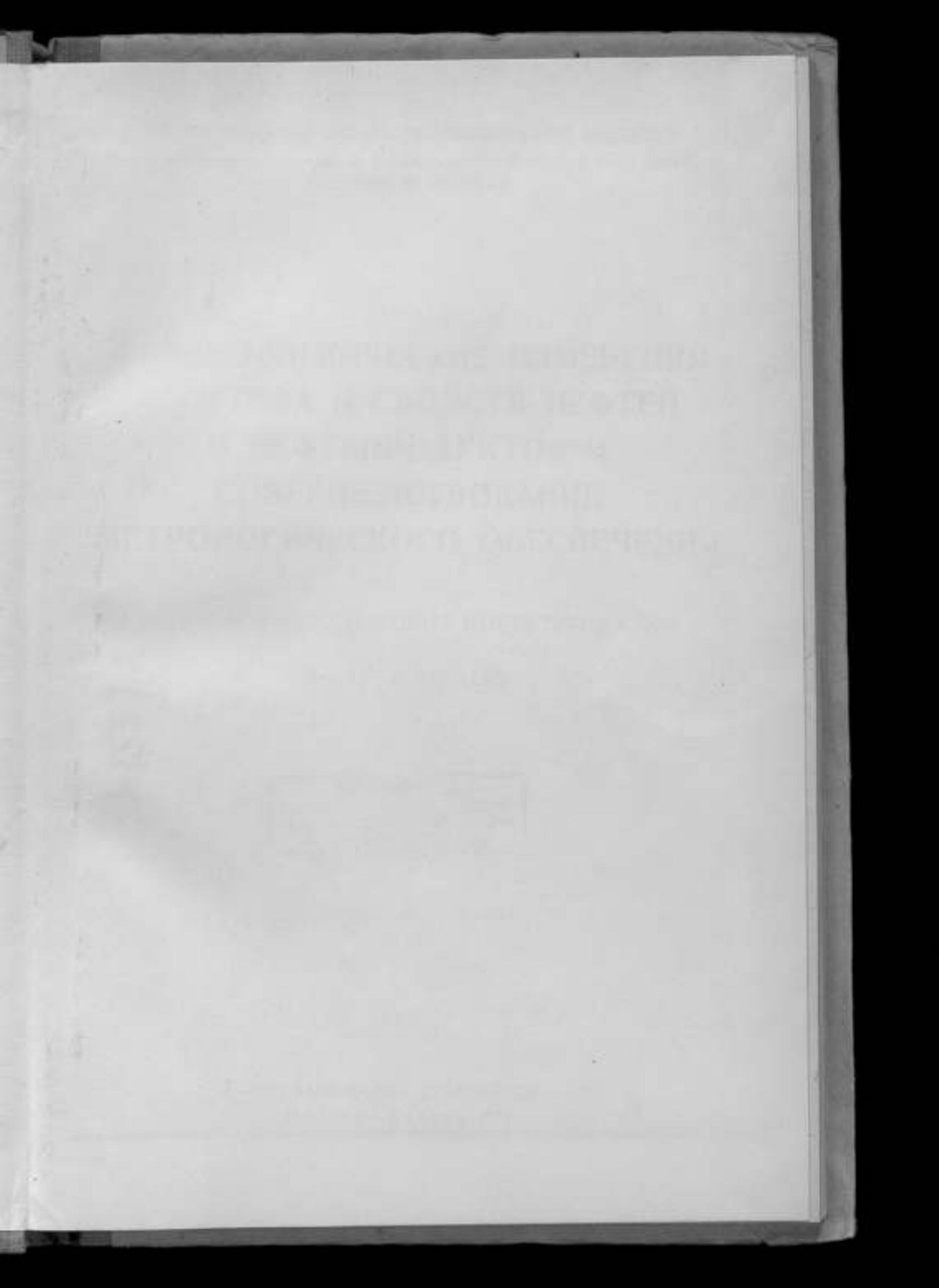
**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ
СОСТАВА И СВОЙСТВ НЕФТЕЙ
И НЕФТЕПРОДУКТОВ И
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ**

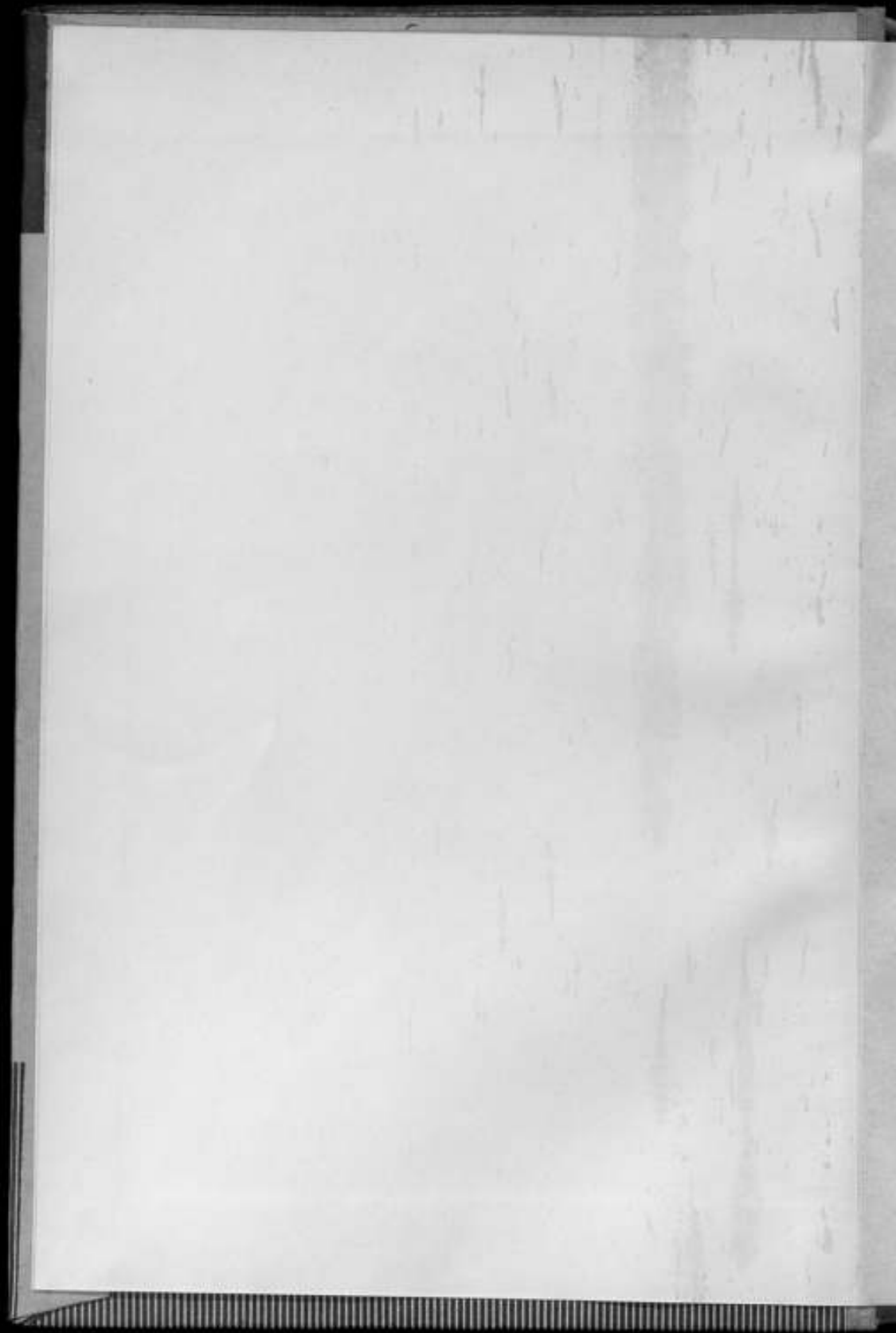
ТРУДЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ИНСТИТУТОВ СССР

Выпуск 136 (196)







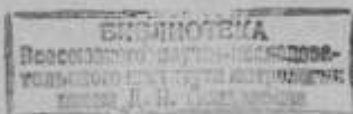


ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ И РАДИОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ
КАЗАНСКИЙ ФИЛИАЛ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ
СОСТАВА И СВОЙСТВ НЕФТЕЙ
И НЕФТЕПРОДУКТОВ И
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ

2-
m15572
ТРУДЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ИНСТИТУТОВ СССР

Выпуск 136 (196)



ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва—Казань 1972

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

канд. техн. наук *А. А. Тупиченков*, канд. хим. наук *Ф. А. Урманчеев*,
канд. техн. наук *А. В. Железцов*, *М. С. Немиров*,
канд. техн. наук *А. В. Фафурик*, канд. физ.-мат. наук *И. Н. Володин*,
канд. физ.-мат. наук *П. Г. Тишков*, *М. Х. Вездвиженская*.

Ответственный редактор

канд. техн. наук доцент **А. А. ТУПИЧЕНКОВ**.
Зам. отв. редактора канд. хим. наук **Ф. А. УРМАНЧЕЕВ**

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время вопросам разработки высокоточных методов и средств измерений и создания на этой основе гибкой и оперативной системы метрологического обеспечения данной области измерений придается исключительно важное значение. Это объясняется все возрастающими темпами развития всех отраслей народного хозяйства и совершенствованием в связи с этим технологических процессов производства добычи, транспортировки, переработки и распределения веществ. Особенно заметна роль техники измерений и ее метрологического обеспечения в нефтяной, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, химической и газовой отраслях промышленности.

Постоянный рост добычи нефти и объемов ее переработки вызывает рост продукции, выпускаемой нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленностью. Поэтому особое внимание должно уделяться вопросам качества продукции. В Постановлении ЦК КПСС и Совета Министров СССР от 10 ноября 1970 года «О повышении роли стандартов в улучшении качества выпускаемой продукции» подчеркивается, что оценка качества является важнейшей политической и экономической задачей в строительстве нашего общества.

Главным в оценке качества продукции является контроль за единством и точностью средств и методов измерений. Если в недалеком прошлом качество оценивал химик-аналитик, то в настоящее время разрабатываются и внедряются аналитические приборы, позволяющие оценивать качество автоматически.

К сожалению, приходится констатировать, что пока сделаны только первые шаги в решении этих проблем. Необходимо отметить, что те объемы и темпы развития метрологических исследований в области физико-химических измерений, которые имели место в метрологических и отраслевых научных организациях, в настоящее время уже не удовлетворяют запросам современного высокопроизводительного производства. Нельзя серьезно говорить о контроле качества, если приборы физико-химических измерений не обеспечены

средствами поверки. Предстоит большая работа по созданию высокоточных методов, разработке средств, пересмотру старой и выпуску новой нормативной документации с тем, чтобы в ближайшие годы решить первоочередные задачи создания системы метрологического обеспечения физико-химических измерений нефти и нефтепродуктов.

В сборник вошли материалы докладов, заслушанных на расширенном семинаре лаборатории физико-химических измерений Казанского филиала Всесоюзного научно-исследовательского института физико-технических и радиотехнических измерений (Казанский филиал ВНИИФТРИ), а также несколько статей, посвященных измерению расхода и количества веществ.

Редакционная коллегия.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ АТТЕСТАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Неуклонное увеличение добычи нефти в нашей стране и соответственно дальнейший рост продукции, изготавливаемой нефтеперерабатывающей, нефтехимической, газовой и химической отраслями промышленности, все более ужесточают требования к качеству продукции. Это нашло отражение в Постановлении ЦК КПСС и Совета Министров СССР от 10 ноября 1970 г. «О повышении роли стандартов в улучшении качества выпускаемой продукции».

В связи с этим должна постоянно повышаться роль техники измерений и ее метрологического обеспечения.

Лаборатория физико-химических измерений Казанского филиала ВНИИФТРИ вопросы разработки высокоточных методов и средств физико-химических измерений и создания на этой основе необходимого метрологического обеспечения решает в двух основных направлениях:

- 1) создание и аттестация стандартных образцов (СО) нефтепродуктов;
- 2) разработка методов и средств поверки влагомеров нефти и нефтепродуктов.

Проблеме СО посвящена работа по изучению межлабораторных расхождений результатов анализов топлива марок А-66, Б-95, ДЛ, ТС-1 и масел марок АС-8, АС-10, МС-20, ДС-11.

Пробы нефтепродуктов, отобранные от обычных промышленных партий, были проанализированы более чем в 50 лабораториях ряда министерств и ведомств, заинтересованных в выпуске стандартных образцов. Все испытания проводили по стандартизованным методикам. На основании полученных данных была аттестована и выпущена пробная партия стандартных образцов топлив ТС-1, А-66, ДЛ и масел АС-8 и ДС-11.

Для повышения эффективности работ по созданию, аттестации и внедрению в возможно короткие сроки СО в промышленность, планируется:

1. Изучить спрос на СО, определить очередность создания и параметры, по которым следует создавать и внедрять СО в народное хозяйство.

2. Традиционные и стандартизованные методы аттестации СО сочетать с методами атомно-абсорбционной спектроскопии и полярографии.

3. При аттестации СО шире внедрять такие физико-химические методы, как масспектрометрию, радиоспектроскопию, газожидкостную хроматографию.

В настоящее время сотрудниками лаборатории ведутся работы по созданию высокочувствительных и высокоточных физико-химических методов.

Для аттестации СО на содержание серы и сернистых соединений в нефтепродуктах разрабатываются прецизионные электрохимические методы аттестации СО для контроля качества нефтепродуктов. В результате этой работы создана методика определения содержания элементарной и сероводородной серы отдельно по катодной полярограмме, определена погрешность метода и аппаратуры, выбрана блок-схема установки. Методическая погрешность при концентрации 10^{-5} моль/л составляет около 1%, чувствительность метода — 10^{-7} моль/л.

Экспериментальные данные подтверждают, что этот метод позволяет более быстро и точно, по сравнению со стандартизованным методом (потенциометрическим титрованием), определять содержание элементарной серы в нефтепродуктах.

В целях аттестации СО на содержание металлических примесей в нефтяных и нефтехимических продуктах разработана установка для атомно-абсорбционного анализа. Основным узлом ее является атомизатор, в котором используется дуга переменного тока.

Разработка непламенных атомизаторов для атомно-абсорбционного анализа веществ является в настоящее время актуальной задачей. Объясняется это тем, что атомизация при помощи пламени сложна, громоздка и небезопасна. Главный же недостаток — температура пламени, не обеспечивающая испарения и диссоциации молекул на атомы и возможности анализа на содержание ряда элементов. Доказано, что оптимальным режимом испарения пробы является импульсный. При этом достигнута чувствительность 10^{-10} г для кадмия. Воспроизводимость результатов с погрешностью порядка 9%.

Неоспоримо преимущество разработанного метода по сравнению с эмиссионным (чувствительность атомно-абсорбционного — 10^{-6} — 10^{-8} %, а эмиссионного с обогащением пробы — 10^{-4} — 10^{-6} %).

В дальнейшем этот метод будет применен к анализу и аттестации содержания свинца и ванадия в СО нефтепродуктов на данной установке, а также будут проведены исследования влияния химического состава и физических свойств СО нефтепродуктов.

Для решения проблемы создания стандартных образцов необходима собственная базовая лаборатория, в которую войдут:

- а) группа учета спроса и внедрения СО;
- б) группа аттестации СО методом математической статистики;

в) группа аттестации СО традиционными стандартизованными методами;

г) группа аттестации СО физико-химическими методами.

Лабораторией института совместно с объединением «Татнефть» проведена большая экспериментально-теоретическая работа по разработке и обоснованию методов и средств поверки влагомеров для анализа нефти и нефтепродуктов.

Сотрудниками были разработаны методики:

по поверке диэлькометрических влагомеров (выпускаемых по ГОСТ 14203—69);

по приготовлению и аттестации искусственных проб для поверки и градуировки влагомеров.

Подготовлены к испытанию образцовые установки для осушки и диспергирования искусственных эмульсий.

Однако результаты работ по оценке точности стандартизованного метода определения воды в нефти и нефтепродуктах показали, что аналитический контроль находится в неблагоприятном состоянии, поэтому необходимо изменить существующий стандарт. В ближайшее время лаборатория будет располагать необходимой аппаратурой и методическими материалами для проведения государственных испытаний и поверок влагомеров для анализа нефти и нефтепродуктов.

Нами намечена работа по исследованию целесообразности применения диэлькометрических влагомеров на нефтеперекачивающих станциях. Это вызвано тем, что диэлькометрический метод не может полностью обеспечить устранения погрешностей анализа, связанных с непостоянством параметров нефти.

Начата работа по составлению стандартных справочных данных, в частности, диэлектрической проницаемости образцовых жидкостей, что позволит производить поверку и градуировку аналитических приборов, в которых используется диэлькометрический метод.

Таковы основные направления, по которым ведутся исследования в области физико-химических измерений состава и свойств нефтей и нефтепродуктов.

О НЕКОТОРЫХ ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЯХ ПОСЛЕДСТВИЙ МЕЖЛАБОРАТОРНОГО РАЗБРОСА РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Казанским филиалом ВНИИФТРИ и Свердловским филиалом ВНИИМ в 1968—1969 гг. выполнена работа по изучению фактической точности анализа нефтепродуктов. Пробы авиационного и автомобильного бензинов, дизтоплива, реактивного топлива и четырех моторных масел прошли испытания по стандартизованным методикам в 57 лабораториях различных организаций и ведомств. В каждой лаборатории было проведено по 4—6 параллельных исследований ряда важнейших параметров нефтепродуктов.

Результаты этих измерений \bar{x}_1, \dots, x_n внутри каждой лаборатории подвергнуты предварительной статистической обработке для сокращения полученной информации до статистик, достаточных для выявления межлабораторного разброса и аттестации стандартных образцов (СО). Такими статистиками

являются выборочное среднее $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ и выборочная дис-

$$\text{персия } S^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2 - \bar{x}^2.$$

Необходимо оценить значимость межлабораторных расхождений, иными словами, нужно для каждого параметра нефтепродукта проверить статистическую гипотезу: составляют ли результаты измерений каждой лаборатории выборку из совокупности $F_x(x)$ ($k = \overline{1, r}$) со средним значением, одинаковым для всех лабораторий.

Если предположим, что параллельные наблюдения любой лаборатории по каждому параметру представляют собой выборку из нормальной совокупности со средним значением m_i ($i = \overline{1, r}$, где r — число лабораторий), одной и той же для лабораторий дисперсией σ^2 , то возникает задача проверки гипотезы $m_1 = \dots = m_r$, решение которой осуществляется

в рамках дисперсионного анализа ([1], стр. 281). Подсчет статистики F , по величине которой принимается или отвергается гипотеза при заданном уровне значимости, производился на ЭВМ М-220. Значение статистики для каждого параметра нефтепродуктов ТС-1, АС-8, АС-10 приведено в табл. 1—3 соответственно. Применяя даже 1%-ый уровень значимости (следует заметить, что наиболее распространенным является 5%-ый), видим, что гипотеза однородности средних отвергается по всем параметрам, огромные значения F для некоторых случаев свидетельствуют о крайне большом межлабораторном разбросе ($S_{m,j}$) по сравнению с внутрिलाбораторным ($S_{n,j}$).

Необходимо подчеркнуть, что большие значения статистики F часто обусловлены наличием некоторого числа лабораторий, резко выделяющихся по своим результатам из всей группы, поэтому F вычисляют по каждому параметру без учета этих лабораторий, которые отброшены согласно критерию $\zeta^+(x, S_{m,j})$ ([2], стр. 93).

В рамках дисперсионного анализа значимость расхождений средних каких-либо двух лабораторий оценивают по величине статистики t_{ij} , которая при выполнении условий нормальности и независимости параллельных наблюдений, а также при одинаковости σ воспроизводимости для всех лабораторий имеет распределение Стьюдента с $n - r$ степенями свободы ([1], стр. 282).

Отклонение от нормальности, как показывают исследования А. Б. Р. Сривастова [3] и Д. Г. К. Гронон [4], незначительно влияют на мощность дисперсионного анализа, тем более что (в силу центральной предельной теоремы) при равноточных независимых наблюдениях нормальность выборочных данных беспорна.

Зависимость параллелей может существенно увеличить значения статистик F и t_{ij} [5]. Это еще раз указывает на необходимость строгого соблюдения условия независимости при проведении параллельных наблюдений.

Эффект неодинаковости σ при парных сравнениях можно устранить. Если для каких-либо двух лабораторий $\sigma_1 \neq \sigma_2$, то критерий, позволяющий выявить значимость расхождений средних, основывается на статистике V_{ij} , критическое значение которой при заданном уровне значимости α определяют по объемам выборок n_i и n_j и величине C_{ij} [6]. Вычисление V_{ij} и C_{ij} на ЭВМ М-220 показало, что однородные группы лабораторий отсутствуют. А это значит, что с одинаковой степенью доверия нужно относиться к результатам всех лабораторий.

Итак, экспериментальные данные подтверждают наличие значительных межлабораторных расхождений. Это приводит к ряду весьма нежелательных последствий: может быть забракован нефтепродукт, который в действительности соответ-

ствуется стандарту (что вызывает тем самым убытки, связанные с переработкой этого продукта), или принят нестандартный нефтепродукт (что может привести к еще более серьезным последствиям).

Определим более четко некоторые количественные характеристики последствий межлабораторного разброса.

Пусть дан нефтепродукт, для некоторого параметра которого установлены нормы годности в виде следующего утверждения: продукт следует считать годным, если значения параметра принадлежат некоторому множеству Θ на действительной прямой, и считать негодным к употреблению, если значения параметра лежат вне множества Θ .

Пусть $F_{\theta}(x)$ — вероятность того, что величина измерения параметра, произведенного в какой-либо лаборатории, не превосходит x , если истинное значение параметра равно θ , т. е. $F_{\theta}(x)$ — функция распределения межлабораторных наблюдений.

Последствия неидентичности межлабораторных измерений можно охарактеризовать двумя вероятностями: $\alpha(\theta)$ — вероятность забраковать продукт при $\theta \in \Theta$, т. е. продукт годен, а его бракуют; $\beta(\theta)$ — вероятность принять продукт при $\theta \notin \Theta$, т. е. продукт негоден, а его принимают к действию.

Браковка или принятие продукта осуществляется в соответствии с нормами стандарта, суть которых в следующем: продукт считают годным, если значение x принадлежит некоторому множеству $\tilde{\Theta}$ на действительной прямой (обычно $\tilde{\Theta}$ есть часть Θ , если x — непосредственная оценка θ) или продукт следует забраковать, если $x \notin \tilde{\Theta}$, тогда

$$\alpha(\theta) = \int_{x \notin \tilde{\Theta}} dF_{\theta}(x) \quad \text{при } \theta \in \Theta;$$

$$\beta(\theta) = \int_{x \in \tilde{\Theta}} dF_{\theta}(x) \quad \text{при } \theta \notin \Theta.$$

Наиболее существенные изменения происходят при значениях θ , обращающих $\alpha(\theta)$ и $\beta(\theta)$ в максимум, поэтому числовыми характеристиками (а не функциональными, какими являются $\alpha(\theta)$ и $\beta(\theta)$) последствий межлабораторного разброса являются

$$\bar{\alpha} = \max_{\theta \in \Theta} \alpha(\theta) \quad \text{и} \quad \bar{\beta} = \max_{\theta \notin \Theta} \beta(\theta).$$

Однако нормы годности (т. е. множество Θ), как правило, неизвестны и нормы стандарта определены эмпирически путем изучения последствий использования на практике нефтепро-

дуктов разного качества. Поэтому при наличии значимого межлабораторного разброса, следует пересмотреть нормы стандарта, исходя не из норм годности, а задаваясь вероятностью принять к использованию продукт, неудовлетворяющие нормам стандарта, т. е. определять θ так, чтобы значений $\beta(\theta)$ не превосходило заданного, например, 0,05.

Как показывают наши расчеты, распределение лабораторных средних мало отличается от нормального. Об этом говорит незначимое отклонение от нуля выборочных коэффициентов асимметрии g_1 и эксцесса g_2 , значения которых приведены в работе [2] (табл. 476 и 478).

Пусть $\bar{\theta}$ представляет собой полубесконечный интервал $\bar{\theta} = (-\infty, z)$, где z — граница допустимых стандартом значений

и $S_{m,s}^2 = \frac{1}{r-1} \sum_{i=1}^r (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2$ — оценка межлабораторной диспер-

сии; \bar{x}_i — выборочное среднее i -й лаборатории; $\bar{\bar{x}} = \frac{1}{r} \sum_{i=1}^r \bar{x}_i$.

Определим величину запаса γ таким образом, чтобы вероятность получения в каждой лаборатории наблюдений \bar{x}_i , лежащего в пределах $(-\infty, z - \gamma)$, была не меньше заданной величины $1 - \varepsilon$, и это осуществлялось в среднем не менее, чем в $(1 - \omega) \cdot 100$ из 100 случаев пересмотров границ стандарта, т. е. построим толерантный предел для \bar{x}_i ([2], стр. 67).

Пусть $\Phi(x)$ — стандартный нормальный закон; t_{ε} — его $(1 - \varepsilon)$ — квантиль; $K_{\nu}(x) = \chi^2$ — распределение с ν степенями свободы; $x(p, \nu)$ — $p \cdot 100$ — процентная точка χ^2 — распределения с ν степенями свободы.

Находим запас $\gamma = k \cdot S_{m,s}$, где k определяется как наименьшее число, удовлетворяющее неравенству

$$P\{P\{\bar{x}_i \geq z - k \cdot S_{m,s} \mid \theta \geq z\} \geq 1 - \varepsilon\} \geq 1 - \omega,$$

или в силу нормальности \bar{x}_i

$$\begin{aligned} & P\left\{\min_{\theta \geq z} \left[1 - \Phi\left(\frac{z - k \cdot S_{m,s} - \theta}{\sigma}\right)\right] \geq 1 - \varepsilon\right\} = \\ & = P\left\{\Phi\left(\frac{-k \cdot S_{m,s}}{\sigma}\right) \leq \varepsilon\right\} = P\left\{\frac{(r-1) \cdot S_{m,s}^2}{\sigma^2} > (r-1) \left(\frac{t_{\varepsilon}}{k}\right)^2\right\} = \\ & = 1 - K_{r-1}\left[(r-1) \left(\frac{t_{\varepsilon}}{k}\right)^2\right] \geq 1 - \omega, \end{aligned}$$

поскольку $\frac{(r-1) \cdot S_{m, \lambda}^2}{\sigma^2}$ имеет χ^2 -распределение с $r-1$ степенями свободы [7].

Следовательно, $k = t_{\alpha/2} \sqrt{(r-1)/x(1-\omega, r-1)}$ и может быть определено по процентным точкам нормального и χ^2 -распределения ([2] табл. 1.3 и 2.2a).

Нетрудно заметить, что при двусторонних нормах стандарта $\tilde{\theta} = \{\theta: z_1 \leq \theta \leq z_2\}$ толерантовые пределы будут иметь вид $(z_1 - k \cdot S_{m, \lambda}, z_2 + k \cdot S_{m, \lambda})$, где $k = t_{\alpha/2} \sqrt{(r-1)/x(1-\omega, r-1)}$.

Таким образом, для того чтобы многие лаборатории не принимали негодный продукт пришлось бы ужесточить нормы, принятые в стандарте. Вместе с тем, поскольку можно надеяться, что хорошо налаженная служба надежности, снабженная СО, несколько устранил влияние межлабораторного разброса, предлагаем считать мерой финансовой эффективности СО стоимость затрат на доведение параметра нефтепродукта до величины запаса. Пусть, например, применение СО позволило сократить запас γ до $\gamma_1 < \gamma$. Тогда эффективность равна стоимости доведения параметра от $z - \gamma_1$ до $z - \gamma$. Значения γ для рассматриваемых нефтепродуктов и их параметров приведены в табл. 1-3. Проиллюстрируем свое предположение примером.

Дизельное топливо (ДЛ) анализировали на содержание серы 20 лабораторий, после чего была получена оценка $S_{m, \lambda} = 0,07517$ с 19-ю степенями свободы, так что $r-1=19$. Полагая $\varepsilon = \omega = 0,05$, получаем $t_{0,05} = 1,644854$, $x(0,95, 19) = 10,117$, $k = 2,1503$, $\gamma = k \cdot S_{m, \lambda} = 0,162$.

Следовательно, для того чтобы в среднем 95% лабораторий браковали негодный продукт при содержании серы в ДЛ $\geq 1\%$ — необходимо задать норму в стандарте не 1%, а $1\% - 0,16\% = 0,84\%$. Но, если узаконить в стандарте границу содержания серы 0,84%, то очистка дизтоплива в целом по стране обошлась бы государству в десятки миллионов рублей, поскольку стоимость очистки 1 т составляет ориентировочно 2 руб.

Таким образом, вводить такие нормы вряд ли целесообразно. И запас γ , рассчитанный нами для ряда нефтепродуктов, следует рассматривать просто как характеристику неблагоприятных испытаний нефтепродуктов. Только сведение до минимума межлабораторного разброса (доведение его до внутрилабораторного) может принести существенную пользу.

Таблица 1

Результаты математической обработки данных межлабораторного анализа реактивного топлива ТС-1

Стандарт	Параметры	r	n	\bar{x}	$S_{x, \lambda}$	$S_{y, \lambda}$	F	σ_1	σ_2	Нормы стандарта	$T = k \cdot S_{y, \lambda}$
ГОСТ 2177-66	Фракционный состав (в начале перегонки)	32	129	139	4,0569	0,9270	70,62	-1,2210	2,3333	не выше 150	8,5
	Фракционный состав (10%)	31	126	154	1,7099	0,9327	13,05	-0,1573	-0,2297	не выше 165	3,6
	Фракционный состав (50%)	31	124	176	0,5237	0,7236	13,27	0,3830	3,7903	не выше 195	1,1
	Фракционный состав (90%)	31	129	208	1,5569	0,7340	21,54	0,4768	0,9794	не выше 200	3,3
	Фракционный состав (98%)	31	127	226	2,4900	0,9078	31,00	0,4498	0,3894	не выше 250	5,2
ГОСТ 33-66	Фракционный состав (в конце кипения)	14	60	230	1,1414	0,8623	84,92	1,1414	1,1588	—	2,8
	Кинематическая вязкость при +20° С, септ	32	139	1,29	0,01415	0,006426	19,19	-0,6310	1,3974	не менее 25	0,03
ГОСТ 4338-48	Кинематическая вязкость при -40° С, септ	10	42	4,94	0,3592	0,02828	84,24	0,8886	0,1192	не более 8	0,97
	Высота неконтинного пламени, мм	15	64	27	1,2513	0,4529	34,81	-0,5144	-1,0606	не менее 25	3

Продолжение табл. 1

Стандарт	Параметры	r	n	\bar{x}	$S_{м.л}$	$S_{в.л}$	F	q_1	q_2	Нормы стандарта	$\gamma = k \cdot S_{м.л}$
ГОСТ 5285—59	Кислотность, мг КОН/100 мл	24	105	0,26	0,09958	0,05115	17,34	0,6116	-0,6668	не более 0,7	0,2
ГОСТ 6356—52	Температура вспышки, °С	32	139	31,6	1,3758	0,6847	20,65	-0,3007	0,0102	не ниже 28	2,9
ГОСТ 5066—56	Температура кристаллизации, °С	16	56	-59,6	1,8734	0,5309	36,88	0,6803	0,2044	не выше 60	4,4
ГОСТ 2077—55	Йодное число, г I ₂ /100 г	15	65	0,84	0,4794	0,06533	235,99	0,261	-1,1161	не более 3,5	1,2
ГОСТ 6994—54	Содержание ароматических углеводородов, %	12	44	17	1,0496	0,3613	30,94	0,6446	-0,6355	не более 22	2,7
ГОСТ 9144—59	Термическая стабильность, мг/100 мл	16	56	5,3	2,6636	0,8156	32,60	0,4163	-1,0165	не более 12	6,3
ГОСТ 1567—56	Содержание фактических смол, мг/100 мл	19	111	1,36	1,5596	0,4100	86,33	1,0426	0,3557	не более 5	3,6
ГОСТ 8489—54	Содержание фактических смол, мг/100 мл	13	55	1,36	0,7344	0,7696	3,70	0,1536	-1,1997	не более 5	1,8
ГОСТ 1771—48	Общее содержание серы, %	20	88	0,132	0,01801	0,007218	27,14	-1,1509	0,1140	не более 0,25	0,04

Результаты математической обработки данных межлабораторного анализа моторного масла АС-8

Стандарт	Параметры	r	n	\bar{x}	S _{н.з.}	S _{н.л.}	F	σ ₁	σ ₂	Нормы стандарта	T _{мб} · S _{н.з.}
ГОСТ 33—66	Кинематическая вязкость при 0°C, сст	5	23	1186	34,9977	1,9204	1346,86	0,6210	-1,4524	не более 1200	136,5
	Кинематическая вязкость при 20°C, сст	19	77	236,4	3,5760	2,6990	6,20	-0,2970	-0,008447	—	9,7
	Кинематическая вязкость при 50°C, сст	27	120	43,79	0,5277	0,3478	10,50	-0,7031	0,6862	—	1,66
	Кинематическая вязкость при 100°C, сст	28	125	8,49	0,2723	0,1122	24,99	2,79	10,9730	8 ± 0,5	0,7
ГОСТ 5162—49	Коррозионность, г/м ²	8	26	3,02	2,0393	0,9864	13,91	0,3191	-1,7624	не более 8	6,0
ГОСТ 6258—52	Условная вязкость, усл. град.	6	24	3,46	2,4620	0,1371	1290,34	0,5646	-1,8422	—	10,0
ГОСТ 5987—51	Конусность, %	14	57	0,69	0,5311	0,03063	11,24	-0,1290	-1,0962	—	0,13
ГОСТ 1461—59	Зольность, %	27	116	0,500	0,01882	0,01558	6,29	1,2543	2,3798	не менее 0,47	0,04
ГОСТ 4333—48	Температура вспышки, °C	33	142	230,4	7,5201	1,7190	75,61	-0,5135	+0,02554	не ниже 200	14,0
ГОСТ 6356—52	Температура вспышки, °C	20	90	189,9	13,6100	1,9157	257,0139	1,3207	0,6834	—	30,6
ГОСТ 1533—42	Температура застывания, °C	18	76	-29,5	4,1657	0,6806	147,16	0,9386	1,1329	не выше -25	8,9
ГОСТ 3900—47	Плотность, г/см ³	33	143	0,8902	0,001946	0,004294	86,96	-0,4495	0,1050	не более 0,895	0,004

Таблица 3

Результаты математической обработки данных межлабораторного анализа моторного масла АС-10

Стандарт	Параметры	r	n	\bar{x}	$S_{M.л.}$	$S_{н.л.}$	F	q_1	q_2	Нормы стандарта	$\gamma = k \cdot S_{M.л.}$
ГОСТ 33-66	Кинематическая вязкость при 0°С, <i>сст</i>	5	21	2727	312,8619	22,8648	639,17	0,5502	-1,4453	не более 2000	1220
	Кинематическая вязкость при 20°С, <i>сст</i>	15	66	349,27	4,8696	1,9248	27,35	-1,9722	-1,3462	—	13,93
	Кинематическая вязкость при 50°С, <i>сст</i>	28	125	55,73	0,6557	0,5049	7,73	-0,4014	-1,0686	—	1,66
	Кинематическая вязкость при 100°С, <i>сст</i>	30	128	9,73	0,1658	0,3416	6,59	-0,6140	-0,02499	10±0,5	0,42
ГОСТ 6258-52	Условная вязкость, усл. град.	6	24	3,88	2,9020	0,07148	6605,21	0,5329	-1,9329	—	11,9
ГОСТ 5987-51	Коксуемость, %	12	51	0,62	0,1042	0,02569	90,734	-2,0139	3,6234	—	0,27
ГОСТ 1461-51	Зольность, %	28	121	0,447	0,01646	0,003901	16,9942	-0,5938	0,6315	не менее 0,45	0,035
ГОСТ 6356-52	Температура вспышки, °С	14	61	199,3	16,2599	2,0305	287,929	0,9366	-0,8089	—	39,7
ГОСТ 4333-48	Температура вспышки, °С	33	138	216,3	13,2889	1,4142	308,27	-1,5480	-1,9123	не ниже 200	27,6
ГОСТ 1533-42	Температура застывания, °С	17	75	-23,4	5,5016	7,4256	2,21	0,7530	-0,7468	не выше -15	12,8
ГОСТ 5162-49	Коррозионность, <i>г/м²</i>	7	25	3	1,9966	0,4469	77,28	0,9188	-0,4823	не более 8	6,3
ГОСТ 3000-47	Плотность, <i>г/см³</i>	30	130	0,887	0,002742	0,0004869	128,89	-0,9689	0,4254	не более 0,900	0,006

ЛИТЕРАТУРА

1. Митропольский А. К. Техника статистических вычислений. М., Физматгиз, 1961.
2. Большев Л. Н., Смирнов Н. В. Таблицы математической статистики. М., Изд. ВЦ АН СССР, 1968.
3. Srivastava A. B. R., Effect of non-normality on the power function of the analysis of variance test „Biometrika“, 46, 1—2, 114—122, 1959.
4. Gronow D. G. C. Non-normality in two-sample t-test. „Biometrika“, 40, 1—2, 222—225, 1953.
5. Рао С. Р. Линейные статистические методы и их применение. М., „Наука“, 1968.
6. Пагурова В. И. Критерий сравнения средних значений по двум нормальным выборкам. М., Изд. ВЦ АН СССР, 1968.
7. Крамер Г. Математические методы статистики. М., ИИЛ, 1947.



ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОЧНОСТИ И НАДЕЖНОСТИ ОПЫТНОЙ ПАРТИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Проблема обеспечения единообразия измерений состава и свойств будет оставаться нерешенной до тех пор, пока практика не получит средств, способствующих сглаживанию межлабораторных расхождений. Многие специалисты [1] считают, что решению этой задачи в значительной степени способствует распространение стандартных образцов (СО) веществ и материалов. Применяя их, службы надежности нефтеперерабатывающих предприятий имели бы возможность свести к минимуму запас $\gamma = k \cdot S_{м.з}$ (см. предыдущую статью в настоящем сборнике). Естественно, для этих целей применимы только СО с высокими показателями точности и надежности. Последние задаются величинами [2]:

- Δ — точностью аттестации, определяемой возможностями метода, которым аттестуют СО;
- p — ненадежностью аттестации, т. е. как часто будут поставляться СО, не отвечающие гарантируемой точности аттестации;
- δ — допустимым отклонением показаний поверяемого объекта от аттестованной величины;
- α — вероятностью ошибки первого рода, т. е. вероятностью признать поверяемый объект негодным, в то время как на самом деле отклонение его показаний от аттестованной величины не превышает δ ;
- β — вероятностью ошибки второго рода, т. е. вероятностью признать поверяемый объект годным, в то время как в действительности отклонение показаний поверяемого объекта от аттестованной величины превышает предельное δ .

Характеристики надежности $1-p$, α и β определяют путем изучения экономических последствий использования СО, характеристики точности — потребностями практики и аналитическими возможностями их удовлетворения. Если не имеется практических указаний относительно значений Δ и δ (как в случае

испытаний нефтепродуктов), то следует определять их, исходя из чувствительности метода. При прямых измерениях рекомендуется считать Δ и δ равными порогу чувствительности измерений ([3], стр. 105). Например, при определении температуры вспышки ([4], стр. 130) следует принять $\Delta = \delta = 0,5^\circ$, а при определении высоты некопящего пламени ([4], стр. 277) — $\Delta = \delta = 0,5$ мм.

Если измерения параметра косвенные, то за Δ и δ следует принять верхний предел порога чувствительности, определенный по формуле Лагранжа и названный в практике приближенных вычислений предельной абсолютной погрешностью вычисления функции нескольких переменных ([3], стр. 268).

Рассмотрим в качестве примера определение содержания общей серы в дизельном топливе марки ДЛ. Его рассчитывают в процентах по массе по формуле ([4], стр. 125):

$$x = \frac{(V - V_1) \cdot k \cdot 0,0008 \cdot 100}{G}$$

где V — количество раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование контрольного раствора, определяемое с погрешностью 0,05 мл;

V_1 — количество раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование раствора после поглощения продуктов сгорания испытуемого нефтепродукта, определяемое с погрешностью 0,05 мл;

\bar{k} — поправочный коэффициент к титру 0,05н соляной кислоты;

$$\bar{k} = 1 - 1,1;$$

0,0008 — вес серы, эквивалентный 1 мг;

G — вес сгоревшего испытуемого нефтепродукта, определенный с погрешностью 0,0004 г.

Тогда порог чувствительности при $G = 1$ г

$$\begin{aligned} \Delta x &\leq \max_{V, V_1, G} \left\{ \left| \frac{\partial x}{\partial V} \right| dV + \left| \frac{\partial x}{\partial V_1} \right| dV_1 + \left| \frac{\partial x}{\partial G} \right| dG \right\} = \\ &= \max_{V, V_1, G} \left[\frac{k \cdot 0,08}{G} dV + \frac{k \cdot 0,08}{G} dV_1 + \frac{x}{G} dG \right] = \\ &= 0,08 k (0,05 + 0,05 + x \cdot 0,0004) \leq 0,01 = \Delta = \delta, \end{aligned}$$

поскольку в товарной продукции $x \leq 1\%$.

Надежность аттестации рассчитана по формулам (2) и (12), взятым из работы [2].

Свердловским филиалом ВНИИМ на основе результатов межлабораторного анализа была произведена аттестация по ряду параметров следующих нефтепродуктов: топлив — А-66, ТС-1, ДЛ и моторных масел — ДС-11, АС-8. Данная партия СО выпущена Казанским филиалом ВНИИФТРИ. Характеристики их точности и надежности приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики точности и надежности опытной партии стандартных образцов нефтепродуктов

Нефте-продукт	Параметры	<i>n</i>	\bar{x}	$S_{\text{контр}}$	Δ, \bar{x}	$1-p$	α	β
A-66	Общее содержание серы, %	23	0,134	0,004	0,01	0,992	0,450	0,124
	Общее содержание серы, %	21	0,130	0,005	0,01	0,977	0,348	0,260
ТС-1	Содержание ароматических углеводородов, %	15	17,1	0,5	0,5	0,870	0,220	0,493
	Высота некоптящего пламени, мм	15	27,3	0,6	0,5	0,878	0,188	0,580
ДЛ	Общее содержание серы, %	22	0,872	0,03	0,01	0,434	0,232	0,731
ДС-11	Зольность, %	35	0,824	0,007	0,0015	0,294	0,612	0,376
	Коксуемость, %	19	1,12	0,05	0,003	0,100	0,386	0,609
АС-8	Зольность, %	35	0,497	0,005	0,0015	0,334	0,662	0,335
	Коксуемость, %	17	0,68	0,03	0,003	0,180	0,250	0,747

Таблица 2

Расчет вероятностей ошибок второго рода β по $S_{\text{кр}}$, определенной по n числу лабораторий — участников аттестации n , $N=2$ и z

Нефте-продукт	Параметры	δ	α		$C_{0,05}$	$C_{0,10}$
			0,05	0,10		
A-66	Общее содержание серы, %	0,01	0,526	0,398	0,01	0,0086
	Общее содержание серы, %	0,01	0,6522	0,531	0,0125	0,0105
ТС-1	Содержание ароматических углеводородов, %	0,05	0,77	0,66	0,80	0,67
	Высота некоптящего пламени, мм	0,5	0,805	0,7043	0,89	0,75
ДС-11	Коксуемость, %	0,003	0,9497	0,899	0,114	0,096
	Зольность, %	0,0015	0,949	0,897	0,027	0,023
АС-8	Коксуемость, %	0,003	0,9485	0,9268	0,051	0,047
	Зольность, %	0,0015	0,9479	0,897	0,0224	0,0188
ДЛ	Общее содержание серы, %	0,05	0,929	0,869	0,049	0,041

В таблице n — число лабораторий, участвовавших в аттестации, \bar{x} — аттестованное значение параметра, $S_{\text{контр}}$ — допустимое расхождение между аттестованным значением пара-

метра и значеннем его, полученным в результате использования СО. Значения α и β вычислены в предположении, что при поверке делается два параллельных определения, как это предусмотрено в стандартах на методы испытаний.

Из табл. 1 видно, что надежность выпущенных СО невысока, поэтому при поверке возможны неправильные заключения о состоянии прибора или работе лаборанта. По-видимому, причины кроются в неправильном назначении $S_{\text{контр}}$ в свидетельствах на СО. В действительности, его надо рассчитывать, задавая вероятностями ошибок первого (α) или второго (β) рода по формулам (6) или (7) из работы [2]. В табл. 2 приведены значения $S_{\text{кр}}$, рассчитанные по $\alpha=0,05$ и $0,10$, а также соответствующие им вероятности ошибок второго рода β .

До сих пор ничего не говорилось о выборе числа лабораторий — участников аттестации и числе параллельных измерений при поверке. Рассчитанное по формуле (3) из работы [2] значение n аттестации оказывается всегда больше, чем в случае аттестации опытной партии СО при надежности $1-p=0,95$. Однако и этого числа лабораторий оказывается явно недостаточно, если n аттестации рассчитывать по формуле (7) из работы [2], задавая $\alpha=\beta=0,05$ или худшим вариантом $\alpha=0,10$ и $\beta=0,05$.

Действительно, при $N=2$ почти для всех СО никакое конечное число лабораторий — участников аттестации — не обеспечит практически приемлемых значений величин $1-p$, α , β , Δ и δ . Только значительным увеличением N можно довести число лабораторий до конечной, заметим, огромной величины. Ясно, что на практике такая аттестация неосуществима, к тому же при $N \gg 2$ процедура поверки становится слишком обременительной.

В заключение добавим: все расчеты произведены в предположении, что дисперсии аттестации σ^2 и поверки σ_1^2 известны, в то время как приходилось иметь дело с их оценками S^2 и S_1^2 . Учет этого обстоятельства приводит к необходимости рассчитывать α и β по более сложным формулам (10) и (11) из работы [2], дающим еще большие значения для этих величин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Олейник Б. И., Симин А. И., Шазевич А. Б. „Измерительная техника“, 1968, № 9.
2. Бахтияров В. С., Володян И. Н. Планирование эксперимента при аттестации и использовании стандартных образцов. Ученые записки Каз. гос. университета, Вероятностные методы и кибернетика, вып. 9, Казань, Изд-во КГУ, 1971.
3. Маликов М. Ф. Основы метрологии. Ч. 1, М., Коммерприбор, 1949.
4. Нефтепродукты, методы испытаний. Ч. 1, М., Изд-во стандартов, 1967.

ПОГРЕШНОСТЬ И ПРЕДЕЛЬНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ МЕТОДА ПЕРЕМЕННОТОКОВОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

О чувствительности и разрешающей способности метода можно говорить лишь в том случае, если задана вполне определенная погрешность измерения. Поэтому вопрос точности полярографического анализа является одним из важнейших.

Применяемая для определения неизвестной концентрации полярография относится к методам замещения. Точность ее ограничена только точностью определения замещающей известной величины. Метод замещения широко используется в качестве надежного способа исключения систематических погрешностей [1], однако случайные погрешности не исключаются.

Для не слишком малых концентраций и хорошо проводящего электролита влиянием сопротивления, последовательно включенного с ячейкой, и емкостным током можно пренебречь [2]. В этом случае выходное напряжение переменноточкового полярографа

$$U_{вых \xi=0} = \frac{n^2 F^2}{4RT} U_m S (D\Omega)^{1/2} c R_{cc} K'_y \cos \varphi, \quad (1)$$

где ξ — безразмерный потенциал электрода; n — число электронов, участвующих в электродном процессе; F — число Фарадея, 96500 *к/г-ион*; R — универсальная газовая постоянная, 8,314 *кв (г-ион·град)*; T — абсолютная температура, °K; U_m — амплитуда переменного поляризующего колебания, *в*; S — площадь микроэлектрода (катода), *см²*; D — коэффициент диффузии, *см²/сек*; Ω — круговая частота поляризующего напряжения, *рад/сек*; c — концентрация деполаризатора, *моль/см³*; R_{cc} — токоснимающее сопротивление, *ом*; K'_y — коэффициент усиления; φ — фазовый угол между опорным напряжением когерентного детектора и сигналом.

Изменения фазового угла φ относительно невелики, поэтому

$$\cos(\varphi + \Delta\varphi_y) = \cos 45^\circ \cos \Delta\varphi_y - \sin 45^\circ \sin \Delta\varphi_y,$$

где $\varphi = 45^\circ$. В виду малости $\Delta\varphi_y$ вторым слагаемым можно пренебречь. Раскладывая в ряд $\cos \Delta\varphi_y$, получим:

$$\cos \Delta\varphi_y = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(1 - \frac{\Delta\varphi_y^2}{2} \right).$$

Тогда

$$U_{\text{вых}} = \frac{\sqrt{2} n^2 f^2}{8RT} U_m S (D\Omega)^{1/2} cK'_y R_{\text{тс}} \left(1 - \frac{\Delta\varphi_y^2}{2} \right). \quad (2)$$

Из всех величин, входящих в уравнение (2), от значения температуры зависят U_m , S , D , Ω , $R_{\text{тс}}$, K'_y и $\Delta\varphi_y$. Учитывая это и пользуясь правилом нахождения погрешности функции, после несложных преобразований выражения (2), получим суммарную температурную погрешность

$$\delta_{\tau} = \frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta U_m}{U_m} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta D}{2D} + \frac{\Delta \Omega}{2\Omega} + \frac{\Delta R_{\text{тс}}}{R_{\text{тс}}} + \frac{\Delta K'_y}{K'_y} + \frac{2\Delta\varphi_y}{\varphi_y}. \quad (3)$$

Далее оценим изменения, вносимые каждой величиной в выражение (3) в отдельности.

Определяем коэффициент диффузии $D = \frac{RTL_{\infty}}{nF^2}$ [3], где L_{∞} — эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении. Его температурный коэффициент

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta L_{\infty}}{L_{\infty}}. \quad (4)$$

Для водных растворов температурный коэффициент эквивалентной электропроводности при температуре 20°C составляет 2,43% на 1°C . Таким образом, при этой же температуре $\frac{\Delta D}{D} = 2,77\%$ на 1°C . Температурная зависимость площади капли $\frac{\Delta S}{S}$ составляет 0,48% на 1°C [3]. Температурный коэффициент токоснимающего сопротивления (типа МЛТ) в интервале температур $t = +20 \div -60^\circ\text{C}$ составляет $\pm 17 \cdot 10^{-2}\%$ на 1°C .

Коэффициент усиления K'_y представляет собой произведение коэффициентов усиления дифференциального, избирательного, трансформаторного и реостатного каскадов и индикатора. Рассматривая в отдельности температурные коэффициенты каскадов и элементов, входящих в них, получим

$$\frac{\Delta K'_y}{K'_y} = 12,25 \cdot 10^{-2}\% \text{ на } 1^\circ\text{C}. \quad (5)$$

При изменении температуры считают [4], что параметры лампы изменяются значительно меньше, чем параметры кон-

денсаторов, сопротивлений и индуктивностей, поэтому температурная зависимость питающего генератора и избирательного усилителя $\left(\frac{\Delta U_m}{U_m}, \frac{\Delta \Omega}{\Omega} \text{ и } \frac{\Delta \Delta \varphi_y}{\Delta \varphi_y} \right)$ будет определяться данными элементами и составит $3,5 \cdot 10^{-2}$, $1,63 \cdot 10^{-2}$ и $9,3 \cdot 10^{-2}\%$ на 1°C соответственно.

Результирующая температурная погрешность выходного напряжения полярографа превышает 2% на 1°C , т. е. $\delta_t > 2\%$. Как следует из изложенного, значительную долю погрешности вносит температурный коэффициент площади капли и коэффициент диффузии. Таким образом, для значительного уменьшения температурной зависимости выходного напряжения необходимо поддерживать температуру в полярографической ячейке с высокой степенью точности.

Выходное напряжение, как это видно из выражения (1), пропорционально амплитуде переменной составляющей поляризуемого напряжения, следовательно, погрешность, возникающая при изменении последней, под действием различных факторов будет также пропорциональна амплитуде переменной составляющей

$$\delta_{u_m} = \frac{\Delta U_m}{U_m}. \quad (6)$$

Погрешность выходного напряжения генератора определяется изменением режима лампы вследствие изменения напряжения питания и сопротивления нагрузки и согласно [4] составляет $2,5 \cdot 10^{-2}\%$ при стабилизации накального и анодного напряжений с погрешностью 0,05%.

Изменение частоты переменной составляющей поляризуемого напряжения вносит, с одной стороны, непосредственно погрешность в изменение выходного напряжения, а с другой — косвенно, через изменение фазовых углов емкостного и диффузионного токов по отношению к опорному напряжению когерентного детектора. Частотная погрешность может быть записана в виде

$$\delta_u = \frac{\Delta \Omega}{2\Omega} + \frac{2\Delta \Delta \varphi_y}{\Delta \varphi_y} + \frac{\Delta K_y}{K_y}.$$

В этом выражении

$$\Delta \varphi_y = 2Q_s \left(\delta f_r + \frac{1}{2} \delta R + \frac{1}{2} \delta C_u \right) + \frac{\Delta \tau}{2\tau} \sin \varphi, \quad (7)$$

где $\tau = R_g C_g$ — постоянная времени усилителя; R_g — сопротивление утечки сетки усилителя, ом ; C_g — переходной конденсатор усилителя, φ ; ΔK_y — изменение коэффициента усиления избирательного усилителя при изменении частоты; Q_s — эквивалентная добротность усилителя; δR — отклонение сопротивлений

фильтра усилителя, δm ; δC_m — отклонение емкости конденсатора фильтра и усилителя.

Первое слагаемое в выражении (7) представляет собой нестабильность фазовой характеристики, вызванную приращением расстройки. Это выражение включает в себя уход частоты сигнала δf_r и нестабильность резонансной частоты усилителя с двойным T -образным мостом (через δR и δC_m). Второе слагаемое учитывает приращение фазового угла за счет изменения постоянной времени в области низких частот измерительного устройства полярографа.

При малых расстройках ω_a

$$K_y(\omega) = 1 / \sqrt{1 + Q_s^2 \left(\frac{\omega_a}{\Omega} - \frac{\Omega}{\omega_a} \right)^2}.$$

Тогда

$$\delta_k = \frac{\sqrt{1 + Q_s^2 \left(\frac{\omega_a}{\Omega} - \frac{\Omega}{\omega_a} \right)^2}}{K_y(\omega_a = \Omega)}. \quad (8)$$

Суммарная погрешность δ_2 при изменении частоты может достигать 0,1% [4].

Применение глубокой отрицательной обратной связи и высокостабилизированных источников питания для измерительного тракта позволяет уменьшить погрешность коэффициента усиления до 0,2—0,3%.

Значительный вклад в результирующую погрешность вносит невоспроизводимость площади ртутной капли (вследствие изменения свойств ртути, времени поднятия иглы, затыкающей устье капилляра, свойств механической части формирования капли, затекания раствора в капилляр и др.). Погрешность может достигать 1—2% [5]. Однако ее можно уменьшить до 0,5—0,8% за счет применения стабилизации параметров системы формирования капли и термостабилизации ячейки.

Результирующую погрешность выходного напряжения запишем в виде

$$\delta_p = \sqrt{\delta_i^2 + \delta_{U_m}^2 + \delta_s^2 + \delta_{K_y}^2 + \delta_s^2}. \quad (9)$$

Погрешность индикатора определяют через изменение коэффициента усиления.

С учетом значений, входящих в выражение (9), и температурной стабилизации ячейки $\delta_p = 1,0\%$ (без стабилизации всех параметров $\delta_p > 7\%$).

При определении неизвестной концентрации методом добавок или с помощью калибровочных графиков возможна ошибка за счет приготовления стандартного раствора, которой можно пренебречь.

Таким образом, анализ погрешности метода позволит выявить источники погрешностей и, применив стабилизацию соответствующих параметров прибора, значительно уменьшить их влияние на результаты измерений.

С уменьшением измеряемой концентрации погрешность будет увеличиваться и при предельной концентрации может достигать 15–20% за счет емкостного тока и шумов аппаратуры. Оценим шумовое напряжение на входе первой лампы измерительного устройства.

При измерении малых концентраций токоснимающее сопротивление максимально ($R_{тс} = 1 \text{ Мом}$) и значительно больше эквивалентного шумового сопротивления лампового триода ($R_3 = 300 \text{ ом}$), поэтому шумовым сопротивлением триода можно пренебречь. Действующее значение шумового напряжения на концах токоснимающего сопротивления определяется выражением Найквиста [6]

$$U_{\text{шм}} = 2 \sqrt{kTR_{тс} \Delta f},$$

где $k = 1,37 \cdot 10^{-23} \text{ вт. сек/град}$, — постоянная Больцмана, Δf — полоса пропускания измерительного устройства, равная $0,16 \text{ гц}$, $T = 293^\circ \text{ К}$. Тогда $U_{\text{шм}} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ в}$.

Напряжение диффузионного тока на токоснимающем сопротивлении согласно

$$U_R = I_p R_{тс},$$

где $I_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} U_m S (D\Omega)^{1/2} c$ для $n = 2$; $S = 10^{-2}$; $F = 96500$; $R = 8,314$; $D = 9 \cdot 10^{-6}$; $\Omega = 6,28 \cdot 20$; $U_m = 3 \cdot 10^{-2}$, $c = 10^{-12}$, составляет $U_R = 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ в}$.

Сравнение напряжения шума с входным сигналом в узкой полосе частот измерительного устройства показывает, что отношение сигнал — шум значительно больше единицы $\left(\frac{U_R}{U_{\text{шм}}} > 10^3\right)$, поэтому шумовое напряжение входных цепей в дальнейшем не учитывают.

В формулу результирующей погрешности не входит погрешность, вызванная емкостным током, так как имеются в виду измерения сравнительно высоких концентраций. При измерении исследуемой концентрации индикатор регистрирует сумму диффузионного I_d^* и емкостного I_c^* токов

$$I^* = I_{d+c}^* \quad (10)$$

Для уменьшения ошибки необходимо, чтобы $I_d^* \gg I_c^*$, но это условие не выполняется при измерении концентраций, близких к предельным (при измерении малых концентраций диффузионный ток не влияет на емкостный вследствие падения напряжения на полном сопротивлении цепи ячейки r , т. е. из-за диффу-

эионного тока потенциал электрода не может значительного измениться, так как $I_a^* \ll I_c^*$, тогда

$$I_a^* = I_{a+c}^* - I_c^*. \quad (11)$$

Для того чтобы получить точные значения I_{a+c}^* и I_c^* в точке $\xi = 0$ измерения выполняют многократно [8] и берут их среднее

$$I_{p+c}^* = \bar{I}_{p+c}^* \pm \delta_{p+c}, \quad (12)$$

$$I_c^* = \bar{I}_c \pm \delta_c, \quad (13)$$

где δ_{p+c} и δ_c — случайные погрешности измерения суммарного и емкостного токов. Так как I_{a+c}^* и I_c^* снимают в разное время (сначала полярографируют фон, а затем — фон с деполаризатором), то сказываются лишь случайные изменения параметров полярографа.

Суммарная погрешность определения

$$\sigma_p = \sqrt{\delta_c^2 + \delta_{p+c}^2}. \quad (14)$$

Предельной считают чувствительность [7], при которой разность измеряемый — емкостный ток должна быть равна $3\sigma_p$. Это также следует из критерия ошибочного наблюдения [8] на границе чувствительности $I_p^* = I_{p+c}^* - I_c^* = 3\sigma_p$, так как суммарный ток и ток фона отличаются по величине незначительно, то очевидно, их относительные изменения практически будут одинаковы [6].

Значит, $\delta_c = \delta_{p+c}$ и $\sigma_p = \delta_c \sqrt{2}$, тогда ток пика

$$I_p^* = 3\sqrt{2}\delta_c. \quad (15)$$

В выражения (10) — (15) не входят абсолютные значения параметров аппаратуры, так как проводится сравнение сигналов фона и фона с деполаризатором, регистрируемых независимо друг от друга. Выражение (15) указывает, что если измеряемый суммарный ток превышает сигнал фона в $3\sqrt{2}\delta_c$, то измеряемый ток является током исследуемого вещества с достоверностью 0,995 [8], а не ошибкой в измерениях и позволяет определить теоретически предельную чувствительность любого метода полярографии. Это особенно ценно, так как экспериментально зачастую невозможно определить предельную чувствительность полярографического метода по ряду причин, например, из-за примесей в воде, ртути, стекле, воздухе, реактивах и т. д., от которых весьма трудно избавиться.

Из выражения (15) следует, что, зная величину емкостного тока и его абсолютную погрешность, можно через I_{p+c}^* определить предельную чувствительность полярографического метода.

Приравнивая значение I_p при $\zeta = 0$ выражению (15), находим пороговую концентрацию

$$c_{\text{пор}} = \frac{12 V \sqrt{2} c RT}{n^2 F^2 U_m S (D \Omega)^{1/2}} \quad (16)$$

Проиллюстрируем вышесказанное. Определим пороговую концентрацию иона Cd^{+2} в нейтральном фоне при погрешности тока фона $1 \cdot 10^{-12}$ А. Остальные параметры, входящие в уравнение, приведены при расчете $U_{\text{дш}}$. В этом случае согласно выражению (16) получаем $c_{\text{пор}} \approx 10^{-10}$ моль/л.

Из выражения (16) и рассмотренного примера следует, как важно иметь низкий уровень флуктуаций емкостного тока, вызванных аппаратурой и полярографической ячейкой.

Таким образом, полученные результаты позволяют определить погрешность измерения неизвестной концентрации и при известных колебаниях емкостного тока на выходе прибора определить предельную чувствительность полярографа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Турчин А. М. Электрические измерения неэлектрических величин. М., "Энергия", 1966.
2. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. М., ИИЛ, 1957.
3. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. М., "Мир", 1965.
4. Расчет электрических допусков. Под ред. Гусева В. П. и Фомина А. В. М., "Советское радио", 1963.
5. Мирошников А. И. Автореферат канд. дисс. Каз. гос. университет, Казань, 1963.
6. Зернов Н. В., Карпов В. Г. Теория радиотехнических цепей. М., "Энергия", 1965.
7. Коренман И. М. Аналитическая химия малых концентраций. М., "Химия", 1967.
8. Андре Анго. Математика для электро- и радионинженеров. М., "Наука", 1964.

ДУГА ПЕРЕМЕННОГО ТОКА В КАЧЕСТВЕ АТОМИЗАТОРА ДЛЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА

С целью повышения метрологического запаса аттестации стандартных образцов (СО) на содержание металлических примесей в нефтяных и нефтехимических продуктах необходимо применять наиболее чувствительные и точные методы. Одним из них является метод атомно-абсорбционного анализа.

Актуальная задача атомно-абсорбционной спектроскопии — создание непламенных атомизаторов. Последнее время в литературе обсуждается вопрос о применении дуговых атомизаторов [1]. Применению дуги переменного тока в атомной абсорбции с помощью фотографической регистрации спектра посвящена заметка [2]. Авторы использовали вращающийся диск с 12 отверстиями и фотографировали излучение резонансной линии элемента в фазе горения дуги и непосредственно за этой фазой с разрешением 0,4 мсек и общим временем регистрации 4,8 мсек. По утверждению авторов, наблюдаемое ими уменьшение просвечивающего сигнала вслед за фазой горения дуги связано с атомным поглощением излучаемого элемента. Однако этот вывод авторов не свободен от критики, что подтверждают проведенные нами исследования.

Авторы настоящей работы создали атомизатор, основанный на использовании дуги переменного тока и стробоскопа, применяемого для фильтрации собственного излучения дуги.

Стробоскоп состоит из непрозрачного диска с отверстием, вращаемого синхронным двигателем СД-09М. Отверстие в диске ориентируется так, что просвечивающее излучение проходит через пары вещества в интервале времени между двумя импульсами дуги.

На рис. 1 показана осциллограмма светового импульса шариковой лампы 1 и дуги 2. На рис. 2 дана схема установки. Свет от шариковой лампы 1, питаемой высокочастотным генератором, проходит абсорбционную ячейку, состоящую из кварцевой трубки 12, в середине которой высверлены два радиальных отверстия $\varnothing 6$ мм для установки электродов 10. Электроды питаются от генератора дуги переменного тока 9. Кварцевая кювета при-

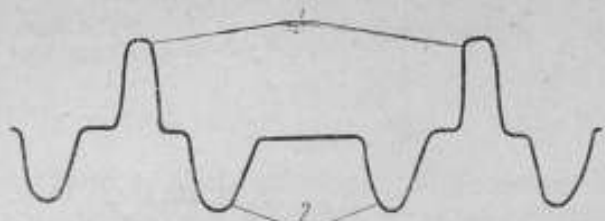


Рис. 1

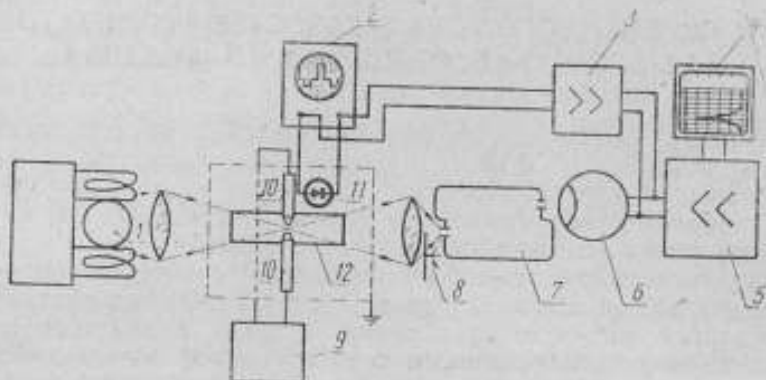


Рис. 2

креплена специальными держателями в штативе. Излучение проходит далее через стробоскоп 8 и попадает на щель монохроматора 7. За выходной щелью монохроматора установлен фотомножитель 6, который питается от высоковольтного стабилизатора. Сигнал от фотомножителя проходит через катодный повторитель, усиливается усилителем постоянного тока 5 и регистрируется самописцем 4. Для контроля фазы используется осциллограф 2, на вход которого подается как основной сигнал от фотомножителя через отдельный катодный повторитель и усилитель 3, так и сигнал от светового импульса дуги через фотодиод 11, вмонтированный в непосредственной близости от дуги с внутренней стороны камеры штатива.

Работу проводили с металлическими и угольными электродами. В последнем случае раствор исследуемого элемента наносили на торец нижнего электрода, предварительно пропитанного раствором полистирола в бензоле и высушенного. Как показали многократные измерения, абсорбционный сигнал хорошо воспроизводится, установка устойчива к электрическим помехам.

На рис. 3 показан абсорбционный сигнал при содержании кадмия в пробе 10^{-9} г. На рис. 4 дана концентрационная кривая для кадмия по линии 228,8 нм. Аналогичная кривая получена нами для свинца (283,3 нм).

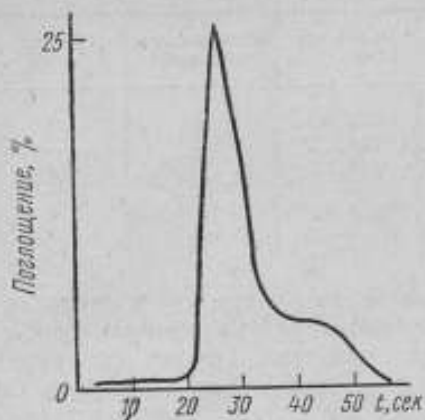


Рис. 3

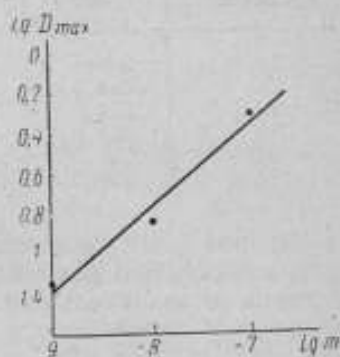


Рис. 4

При работе с угольными электродами возникают помехи из-за молекулярных полос NO, интенсивно образующиеся в дуге. В поглощении появляются γ - и δ -полосы с основного уровня $X^2\Pi_{1/2, 3/2}$ [3]. Двойные кенты этих полос расположены в узкой спектральной области 214—248 $\mu\text{м}$. Но и здесь имеются «окна», благодаря которым можно использовать резонансные линии элементов, расположенных в этой области. Так, при просвечивании разряда между чистыми угольными электродами кадмиевой шариковой лампой наблюдается сильное поглощение на искровой линии кадмия 214,4 $\mu\text{м}$ ($D = 0,77$). Резонансная же линия кадмия 228,8 $\mu\text{м}$ почти не поглощалась. Указанный факт объясняется тем, что на область 214,4 $\mu\text{м}$ накладывается полоса поглощения молекулы NO с кантом 214,1 $\mu\text{м}$, имеющая красное оттенение. На линию же Cd 228,8 $\mu\text{м}$ слабо влияет лишь далекая γ -полоса с кантом 231,7 $\mu\text{м}$ с фиолетовым оттенением, δ -полоса с кантом 226,9 $\mu\text{м}$, имеющая фиолетовое оттенение, не влияет на линию кадмия.

Аналогичное положение наблюдалось с линиями сурьмы и цинка. В таблице приведена оптическая плотность поглощения некоторых линий, зарегистрированная нами при использовании чистых угольных электродов.

Наличие молекулярных полос NO в поглощении подтверждено нами двумя специально поставленными экспериментами. Первый из них заключался в просвечивании дугового разряда через стробоскоп в фазе между импульсами сплошным спектром водородной лампы и фотографированием спектра на спектрографе. В рассмотренной области отчетливо наблюдались полосы поглощения, которые были отождествлены с указанными полосами NO. Помимо них не было обнаружено ни других полос, ни сплошного поглощения частицами.

Химический элемент	Длина волны, мμ	Оптическая плотность	Мешающая полоса NO	Интенсивность поглощения	Система полос
Zn	213,8	0,08	215,6Ф	5	γ
Cd	214,4	0,77	214,1К	3	δ
Sb	214,5	1,4	214,1К	3	δ
Sb	217,6	0,02	—	—	—
Sb	226,2	0,8	226,9Ф	7	δ
Cd	228,8	0,02	—	—	—

Второй опыт заключался в помещении электродов в нейтральную атмосферу. Для этого брали закрытую кварцевую трубку с двумя дополнительными отводами для газа. Трубку продували аргоном и герметически закрывали. Поглощение на линии Cd 214,4 мμ не было обнаружено. Такой же результат был получен в опыте с азотом.

Из этого следует, что образование в дуге между угольными электродами в значительных количествах окиси азота не мешает атомно-абсорбционному анализу. К тому же от окиси азота легко избавиться, если поместить разрядный промежуток в атмосферу нейтрального газа.

В опытах с металлическими электродами дело обстоит значительно сложнее. Поглощение появляется практически для всех частот, что указывает на его неселективный характер. Фотографирование спектра поглощения просвечиванием дугового разряда сплошным излучением показало, что абсорбция не зависит от длины волны. Это свидетельствует о том, что размеры частиц больше длины волны, т. е. больше 0,4 мкм.

В свете сказанного, толкование результатов авторами [2] нам представляется неправильным. Наблюдаемое ими поглощение, как и в нашем случае, по-видимому, принадлежит не атомам кадмия, а крупным частицам металла и окислов, образующихся в дуге тотчас же после окончания фазы горения. Поэтому применение дуги переменного тока в качестве атомизатора для анализа твердых электродов при просвечивании межэлектродного промежутка в фазе горения дуги между двумя соседними импульсами не дало положительных результатов.

Для устранения неселективных и селективных помех, по-видимому, целесообразно будет в дальнейшем поместить электроды в инертную атмосферу. Есть и другой путь — работа в фазе горения дуги и устранение собственного свечения дуги радиотехническими средствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беляев Ю. И., Иванов М. М., Карякин А. В., Фам Хунг Фан, Шемет В. В. ЖСАХ, 1968, 23, 508.
2. „Spectrochim. acta“, 1969, В 24, 283.
3. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров, М., ИИЛ, 1949.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В БИТУМАХ

В состав нефти и других битумов входят многие микроэлементы [1—2]. Около 40 из них обнаружено в настоящее время в золах нефти. Большую часть составляют ванадий, никель, медь, железо и ряд других. Как показали результаты ранних [3] и особенно последних исследований [4—6], эти микроэлементы присутствуют в нефти в виде комплексных соединений с порфиринами; на их долю приходится около 1—50% переходных металлов. Остальная часть металлов связана в комплексы непорфириновой природы (50—99%). Концентрация микроэлементов в нефти и битумах исчисляется в миллионных долях и составляет в среднем $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-7}$ % в зависимости от металла и характера органических компонентов нефти [2].

Такое количество микроэлементов можно определить методами, имеющими разную чувствительность и точность анализа. Наиболее чувствительный и точный методом — нейтронно-активационный [2], его чувствительность достигает, например, по ванадию $4 \cdot 10^{-10}$ %, а по марганцу $3 \cdot 10^{-11}$ % с погрешностью ± 10 отн.%. Однако применение его занимает много времени (облучение образца нейтронами длится иногда 90—200 ч) и требует специальной дорогостоящей аппаратуры.

Наиболее распространенным является метод эмиссионного спектрального анализа [7, 8], применяемый чаще всего как косвенный, так как изучают не самую нефть или битум, а золу после сжигания их образцов. В ранних работах метод дает полуколичественные результаты. Низкая точность объясняется потерей некоторой части порфириновых комплексов [5] при переводе испытуемого образца в золу. Поэтому исследователи уделяли большое внимание разработке новых способов озоления с минимумом потери неуглеводородных компонентов [9]. В лучшем случае погрешность в настоящее время составляет ± 20 % (проверено на искусственных смесях с применением металлоорганических соединений, растворенных в нефтяных маслах) [10]. Эти варианты эмиссионной спектроскопии предполагают использование большого количества нефти или битума (более 1 г). Из-

влекать такое количество битума из породы в течение короткого времени невозможно.

Содержание металлов в нефти, кроме того, определяют при помощи полярографических методов [11], [12]: либо после озоления ее, либо после экстракции. Погрешность анализа по данным, например [13, 14], не превышает ± 3 отн. %, хотя по всей видимости в этом случае имеется систематическая ошибка [5].

Промышленное использование природных битумов требует определения содержания микроэлементов в них. Эта задача имеет как геохимическое значение (генезис, миграция, накопление и эволюция битумов), так и практическое — оценка сырьевых ресурсов (например, соединений ванадия для получения ванадиевого концентрата), выяснение товарных качеств битумов и подбор оптимальных условий технологии их переработки. Последнее предъявляет особое требование к разработке методов аналитического контроля за содержанием микроэлементов, так как методы должны быть не только чувствительными, но и достаточно быстрыми.

При разработке месторождений Татарии в основу метода анализа микроэлементов в битумах были положены принципы прямой эмиссионной спектроскопии без предварительного озоления образцов и осциллографической полярографии. С их помощью можно получить информацию о содержании неуглеводородных компонентов битумов и выявить ошибки, вызванные летучестью порфиринов и неполнотой экстракции. Наличие ванадия, никеля, меди, молибдена и марганца было определено спектрально, а ванадия — проконтролировано осциллополярографически.

При спектральном определении навески исследуемых битумов помещали в отверстия нижних угольных электродов, содержащих по 20 мг буфера. В качестве буфера использовали угольный порошок с хлористым натрием (10%). Спектры возбуждались в дуге переменного тока. Сила тока составляла 4–5 а. Регистрацию спектров осуществляли спектрографом на фотопластинке марки „спектральные“ типа 1 чувствительностью 3 ед. ГОСТ. Экспозиция равна 120 сек. При определении содержания ванадия, никеля и меди образцами служили искусственные смеси, приготовленные из синтезированных внутрикислотных соединений на основе угольного порошка. Для этого спектрально чистый угольный порошок пропитывали определенным количеством раствора о-оксихинолината ванадия или меди в хлороформе или раствором диметилглиоксимата никеля. После удаления растворителя смесь тщательно перемешивали.

При определении молибдена и марганца образцами служили природные битумы, обогащенные этими металлами. Предварительно битумы демедализировали экстракцией смеси серной кислоты и роданида калия [13]. Степень демедализации контролировали спектрально. Обогащенные таких битумов проводили

путем внесения соответствующих орто-оксихинолинов. Аналитические кривые строили в координатах $\Delta S - \lg c$, где $\Delta S = S_{\lambda+\phi} - S_{\phi}$ [7], c — концентрация исследуемого микроэлемента, в %. При этом были использованы следующие аналитические линии: V 3185 Å; Ni 3050 Å; Cu 3247 Å; Mo 3132 Å; Mn 2801 Å. Для определения ванадия, никеля и меди были взяты навески битумов по 3 мг, а для определения Mo и Mn — по 20 мг. Методику анализа проверяли на искусственных смесях.

В табл. 1 приведены результаты анализа содержания металлов в %; в табл. 2 — данные о расчете точности, с которой определяется содержание металлов в искусственной смеси спектральным методом.

Таблица 1

Ванадий, $\times 10$		Медь, $\times 10^2$		Никель, $\times 10^2$		Молибден, $\times 10^2$		Марганец, $\times 10^2$	
введено	най- дено	вве- дено	найде- но	вве- дено	найде- но	вве- дено	найде- но	вве- дено	найде- но
7,7	11,8	1,8	1,3	2,3	2,3	3,6	5,2	1,0	1,2
7,3	4,0	0,9	1,1	9,6	13,0	2,4	3,1	1,7	2,3
4,4	7,1	0,6	0,6	13,2	1,6	1,6	1,2	2,3	2,2
5,5	3,9	1,8	1,2	2,3	2,3	0,8	0,7	2,9	3,2
3,1	6,2	3,2	2,6	5,9	4,7	4,8	3,0	7,9	7,1
4,4	4,8	2,3	2,3	9,6	13,0	3,8	3,5	1,6	1,2
1,1	1,3	1,9	2,3	13,0	14,0	4,8	3,0	2,4	3,5
3,1	2,6	3,4	4,6	18,0	23,0	2,0	2,4	—	—
1,1	1,5	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 2

Металл	Введено, %	мг изм	\bar{x} , %	S , %	$S_{\bar{x}}$, %	$\frac{t_{\alpha}}{n}$ $\alpha = 0,95$	$\bar{x} \pm t_{\alpha} S$, %	Погреш- ность, %
Ванадий	0,11	8	0,128	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,036	$0,091 \pm 0,164$	28,0
Никель	$9,6 \cdot 10^{-2}$	8	0,111	0,051	0,018	0,043	$0,068 \pm 0,154$	39,0
Медь	$1,7 \cdot 10^{-2}$	8	0,016	0,0073	0,00257	0,006	$(1,02 \pm 2,22) \cdot 10^{-2}$	37,0

Осциллополярграфически ванадий в битумах определяли двумя способами: а) навеску битума в 40—50 мг сжигали в муфеле, золу после сжигания обрабатывали смесью серной кислоты и роданида калия, полученный раствор полярграфировали; б) такую же навеску битума растворяли в бензоле (марки „х. ч.“) и затем проводили экстракцию металла смесью серной кислоты и роданида калия. При этом порфирины разрушались, и ионы металла переходили в водную фазу. Контроль степени деметал-

лизации осуществляли спектрально. Водный экстракт полярнографировали в тех же условиях, что и раствор после сжигания. Содержание ванадия рассчитывали либо по калибровочному графику, построенному на основании ряда стандартных данных растворов ванадилсульфата, либо по методу добавок. Результаты осциллополярграфического определения ванадия (метод сжигания) на примере трех битумов приведены в табл. 3.

Таблица 3

\bar{x} , %	п. т. в. м.	S, %	в. м.	Погрешность, отв. %
0,027	5	$6,8 \cdot 10^{-2}$	0,010	37,0
0,206	3	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,0025	1,5
0,108	6	$2,47 \cdot 10^{-4}$	0,016	14,9

Установлено, что степень деме­таллизации зависит от концентрации кислоты в экстрагирующей жидкости и от числа повторных экстракций. Наилучшие результаты дает смесь 1,25 М серной кислоты и 1 М роданида калия. Оставшееся количество ванадия в битуме после экстракции составляет 10–30 % первоначального в зависимости от типа анализируемого образца и при дальнейшей экстракции не меняется. Тем самым подтверждается вывод, сделанный в работе [5] о том, что не все порфирины ванадия разлагаются кислотами. Кроме того, было обнаружено, что при сжигании в муфеле возможна потеря части порфиринов ванадия. Результаты при этом получаются заниженными. Медленное сжигание (в течение 10–15 ч) дает более удовлетворительные результаты (см. табл. 3).

В табл. 4 сопоставлены некоторые из полученных результатов (в %) двумя рассмотренными методами анализа.

Разработанные методы определения микроэлементов были использованы при изучении битумов, выделенных из кернов скважин 35 различных месторождений Татарии.

Таблица 4

Химико-спектральный метод					Осциллополярграфия (ванадий)	
ванадий	никель	медь	молибден	марганец	сжигание	экстракция
$0,67 \pm 0,22$	$0,037 \pm 0,012$	—	—	—	$0,57 \pm 0,13$	$0,55 \pm 0,10$
$0,063 \pm 0,021$	$0,026 \pm 0,008$	$5 \cdot 10^{-3} \pm 1,8 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-4} \pm 2,1 \cdot 10^{-4}$	$0,048 \pm 0,005$	$0,045 \pm 0,004$
$0,11 \pm 0,00$	$0,026 \pm 0,0084$	—	—	—	—	$0,066 \pm 0,006$
$0,19 \pm 0,06$	$0,020 \pm 0,006$	—	—	—	$0,18 \pm 0,05$	$0,19 \pm 0,077$

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры геологии нефти и газа Казанского государственного университета за предоставление образцов битумов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Катченков С. М. Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. Л., Гостоптехиздат, 1959.
2. Чуффолетти Л., Коломбо У., Мальвано Р., Сирони Дж. Успехи в познании природы нефти и нефтематеринского вещества. В сб.: "Органическая геохимия", вып. 1. М., "Недра", 1967.
3. Успенский Б. А., Инденбом Ф. Б. Волго-Уральская нефтеносная область: геохимическая характеристика нефтей и других битумов. Л., Гостоптехиздат, 1957.
4. Флегонтов Е. И. Труды ВНИГРИ, "Геохимический сборник", 279, 185, 1969.
5. Ien Tse Fu, Boucher Z. I, Dickie I. P., Tuan Ed. C., G. B. Vanghan. I. Inst. Petrol., 53, 87, 1969.
6. Tuan Ed C., Ien Tse Fu. Fuol, 48, 191, 1969.
7. Кюрегян С. К. "Эмиссионный спектральный анализ нефтепродуктов". М., "Химия", 1969.
8. Руководство по анализу нефтей (коллектив авторов), Л., "Недра", 1966.
9. Milner O. I., Glass L. R., Kitchner I. p., Iurick A. N. Anal. Chem. 24, 1728, 1952.
10. Karchmer I. H., Gunn E. G. Anal. Chem. 31., 1733 (1959).
11. Serbanescu A., "Petrol si gaze", 16 219 (1965).
12. Nangniot P., "Chim. Anal.", 47, 592 (1965).
13. Serbanescu A., Atanasin L., РЖХим, 1965, 2П116, 17П192.
14. Uchi T., Musa S., "Japan Analyst", 14, 886 (1965).

ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ В НЕФТИ МЕТОДОМ АЗЕОТРОПНОЙ ПЕРЕГОНКИ

В настоящее время в СССР находит широкое применение метод азеотропной перегонки (ГОСТ 2477—65). Однако он имеет существенный недостаток: не позволяет достаточно быстро и непрерывно определять количественное содержание воды в нефти.

Поэтому возникла необходимость создания дилъкометрических влагомеров, измеряющих содержание воды в нефти на потоке непрерывно. Был разработан и утвержден ГОСТ 14203—69 на дилъкометрический метод, который внедряется с 1 января 1970 г. и будет применяться наряду с существующим. В связи с этим необходимо определить возможное расхождение между результатами анализа аналитическим методом по ГОСТ 2477—65 и дилъкометрическими влагомерами (ГОСТ 14203—69).

Анализ метрологических характеристик влагомеров для нефти показывает, что некоторые разработчики аттестуют влагомеры по стандартному аналитическому методу и предлагают его в качестве поверочного, не учитывая при этом действительного соотношения погрешностей влагомера и аналитического метода.

Для правильного решения поставленных вопросов необходимо оценить действительную погрешность определения воды в нефти по ГОСТ 2477—65, что позволит избежать конфликтов при приеме и сдаче товарной нефти.

Метод азеотропной перегонки или, как его называют, — метод Дина и Старка — широко известен и не требует пояснений. Точностная характеристика метода дана в пп. 4.4 и 4.4.1 стандарта. Погрешность метода оценивается верхним делением приемника-ловушки относительно уровня воды в ней.

По данным таблиц ГОСТ 2477—65 и ГОСТ 1594—69 нами составлена таблица, по которой можно оценить предельную абсолютную погрешность метода:

$$E_{\text{пр. абс}} = \sqrt{E_{\text{н. д}}^2 + (E_{\text{гр}}^2)^2}, \quad (1)$$

Показатель	При объеме пробы, взятой для анализа					
	100 ± 0,10	50 ± 0,05	25 + 0,02	15* 0,02		
Пределы содержания воды в пробе, %	0,03—0,3	0,3—1	1—10	10—20	20—40	40—60
Пределы содержания воды в анализируемой пробе, мл	0,03—0,3	0,3—1	1—10	5—10	5—10	6—9
Предельная абсолютная погрешность, мл (цена деления ловушки)	0,03	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
Предельная абсолютная погрешность градуировки ловушки, мл	0,015	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1

* В стандарте не предусмотрено.

где $E_{\text{п.д}}$ — предельная абсолютная погрешность, равная цене верхнего деления, занимаемой водой частью приемника-ловушки;

$E_{\text{гр}}$ — то же, градуировки приемника-ловушки.

В стандарте предельные погрешности даны без указания вероятности, с которой можно ожидать попадания погрешностей в эти пределы. Такие допуски не имеют метрологического смысла, так как точность аналитического метода можно найти только с заданной доверительной вероятностью. При анализе вещества всегда имеют дело с большим количеством факторов, которые нельзя строго проконтролировать. Причина этого не в принципиальной невозможности подобного контроля, а в его экономической и технической нецелесообразности [1].

Действительно, при количественном определении воды в нефти по ГОСТ 2477—65 на точность результата анализа влияет большое число различных факторов: изменение внешних условий, методика выполнения анализа, неидентичность изготовления аппаратуры, субъективный фактор и др.

В целях нахождения предельной погрешности одного анализа, проводимого по ГОСТ 2477—65, были проведены эксперименты с последующей обработкой данных методами математической статистики. Погрешность анализа определяли в диапазоне 0,03—60% влажности по 19 пробам искусственно приготовленным эмульсий. Для получения заданного процента влажности глубоко осушенную нефть и воду дозировали непосредственно в колбу аппарата. Диспергирование воды производили в этой же колбе, установленной на специальной лабораторной мешалке [2]. Полученную искусственную эмульсию в колбе подвергали анализу на содержание воды стандартным методом ГОСТ 2477—65. Для каждой пробы делали 10 параллельных анализов. Результаты анализа оценивали, используя распределение Стьюдента

при малой выборке. Выбранная нами доверительная вероятность $\alpha = 0,95$.

С целью приближения к реальным условиям промышленных лабораторий анализы выполняли в течение года, постепенно увеличивая влажность проб. Таким образом, каждый из параллельных анализов был поставлен в различных условиях, специалистами с разным опытом работы: старшим инженером, инженером, старшим лаборантом, лаборантом. Анализы проводили на восьми аппаратах, выпущенных заводом-изготовителем в разное время на нефтях трех месторождений.

При выполнении анализов строго придерживались методики, изложенной в стандарте. Ввиду того, что погрешность градуировки ловушки оценивали отдельно, при отсчете количества воды в ловушке вводили поправки.

Для оценки погрешности градуировки ловушек были отобраны произвольно одиннадцать ловушек. При определении погрешности на каждом делении производили десять параллельных измерений, с учетом инструкции по поверке мер вместимости. Результаты анализов обрабатывали в следующем порядке:

1. Определяли среднее арифметическое

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n}, \quad (2)$$

где x_i — результат отдельного анализа (измерение при оценке погрешности градуировки ловушек);

n — число параллельных анализов (измерений при оценке погрешности градуировки ловушек).

2. Определяли среднюю квадратическую погрешность единичного результата:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad (3)$$

3. Определяли предельную погрешность единичного результата:

$$E_{np} = t_{\alpha, k} \cdot S, \quad (4)$$

где t — взята из таблицы [5] по заданной $\alpha = 0,95$; и k — число степеней свободы.

4. Определяли систематическую погрешность:

$$E_{сист.} = \bar{x} - x, \quad (5)$$

где x — действительное значение.

При определении систематической погрешности анализа за x принимаем количество воды в пробе искусственной эмульсии, а при определении систематической погрешности градуировки ловушек — объем образцовой меры вместимости.

5. Однородность дисперсий [3] определяли при оценке погрешности градуировки ловушек на участках шкалы с одной ценой деления 0,03—0,3; 0,3—1; 1—10;

$$S^* = \frac{S_{\max}^2}{S_1^2 + S_2^2 + \dots + S_g^2}, \quad (6)$$

где $S_1^2, S_2^2, \dots, S_g^2$ — дисперсии;

S_{\max}^2 — наибольшая дисперсия на данном участке.

По g — количеству независимых оценок дисперсий и F — степени свободы при 5%-ом уровне значимости находим число H . Если $H > S^*$, следовательно, дисперсии однородны. В данном случае все дисперсии по участкам однородны, что позволило определить одну предельную случайную погрешность для каждого участка:

$$E_{\text{пр.уч}} = \sqrt{\frac{E_{\text{пр.1}}^2 + E_{\text{пр.2}}^2 + \dots + E_{\text{пр.}n}^2}{n}}, \quad (7)$$

где $E_{\text{пр.1}}, E_{\text{пр.2}}, \dots, E_{\text{пр.}n}$ — предельные погрешности на участке.

6. Подтверждение гипотезы нормального распределения [4]. Находим асимметрию $|A|$ и эксцесс $|E|$:

$$A = \frac{1}{nS^3} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^3;$$

$$E = \frac{1}{nS^4} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^4. \quad (8)$$

Если выборочные асимметрия $|A|$ и эксцесс $|E|$ удовлетворяют неравенствам

$$|A| \leq 3\sqrt{D(A)},$$

$$|E| \leq 5\sqrt{D(E)},$$

то наблюдаемое распределение можно считать нормальным.

Здесь $D(A) = \frac{6(n-1)}{(n+1)(n+3)}$ — дисперсия асимметрии;

$D(E) = \frac{24n(n-2)(n-3)}{(n+2)^2(n+3)(n+5)}$ — дисперсия эксцесса.

7. Предельная абсолютная погрешность метода с учетом погрешности градуировки приемника-ловушки в общем виде

$$E_{\text{пр. абс}} = \sqrt{(E_{\text{пр. абс}}^{\text{сл}})^2 + (E_{\text{пр. абс}}^{\text{гр}})^2 + |E_{\text{сист}}^{\text{сл}} + E_{\text{сист}}^{\text{гр}}|} \quad (9)$$

где $E_{\text{пр. абс}}^{\text{сл}}$ — предельная абсолютная случайная погрешность анализа;

$E_{\text{пр. абс}}^{\text{гр}}$ — то же градуировки приемника-ловушки;

$E_{\text{сист}}^{\text{сл}}$ — систематическая погрешность анализа;

$E_{\text{сист}}^{\text{гр}}$ — то же градуировки приемника-ловушки.

8. Предельная погрешность метода с учетом погрешности градуировки приемника-ловушки в процентах влажности:

$$W_{\text{пр}} = \frac{E_{\text{пр. абс}} \cdot 100}{Q_{\text{проб}}} \quad (10)$$

где $Q_{\text{проб}}$ — объем пробы искусственной эмульсии, отобранной для анализа.

9. Относительная предельная погрешность метода с учетом погрешности градуировки приемника-ловушки в процентах:

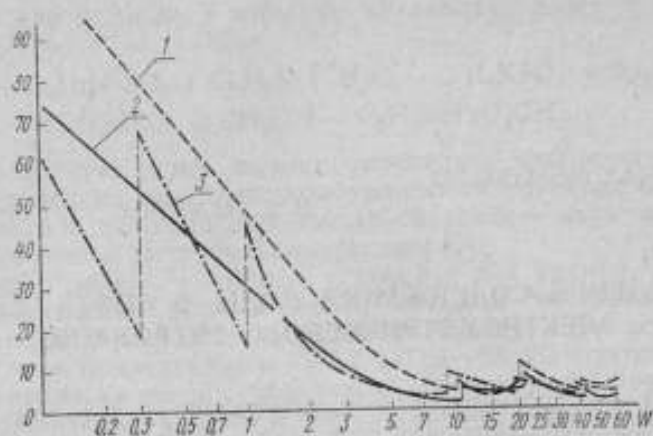
$$W_{\text{пр. отн}} = \frac{W_{\text{пр}} \cdot 100}{W} \quad (11)$$

где W — заданная влажность пробы, об. %.

Все результаты измерений по приведенным формулам были обработаны на электронно-вычислительной машине „НАИРИ“.

По результатам вычислений на рисунке построены: кривая 1, показывающая изменение относительной предельной погрешности метода определения воды в нефти по ГОСТ 2477-65 с учетом погрешности градуировки приемника-ловушки; кривая 2, показывающая изменение этой же погрешности с учетом введения поправки на систематическую погрешность метода, и кривая 3 — изменение относительной предельной погрешности метода, вычисленная согласно формулам (1), (10), (11) с использованием данных таблицы. На рисунке $E = 2W_{\text{пр. отн}}$.

Анализ десяти проб влажностью $W = 0,03\%$ показал, что во всех случаях в приемнике-ловушке были обнаружены только следы воды. Это говорит о том, что анализ по методу Дина и Старка не позволяет количественно определять наличие воды в пробах влажностью $W = 0,03\%$. Надежное количественное определение имеет место в пробах при W от 0,1 до 60%. Ввиду этого предельную относительную погрешность метода определения воды в нефти по ГОСТ 2477-65 вычисляли в диапазоне 0,1—60%. Как видно из графика, метод имеет значительные погрешности при малых влажностях. Необходимо обратить внимание на разрывы кривых в следующих точках: $W = 10; 20; 40\%$. Это обусловлено тем, что в данных точках



согласно стандарту можно вести анализ с двумя разными по объему пробами. Например, при $W=10\%$ можно взять пробу $Q=100$ или 50 м.л. При переходе на меньший объем пробы увеличивается погрешность, которая постепенно снижается до следующего перехода на еще меньшую по объему пробу.

По результатам эксперимента была вычислена предельная систематическая составляющая предельной относительной погрешности, в которой не учтена предельная систематическая погрешность градуировки ловушек, так как она меньше другой составляющей на порядок.

Сравнивая кривые 1 и 2, видим, что на предельную относительную погрешность метода существенное влияние оказывает предельная систематическая погрешность.

Сравнение кривых 1 и 3 дает представление о том, насколько отличается вероятность обоснованная погрешность метода, полученная нами экспериментально на большом статистическом материале, от погрешности, которую можно вычислить по данным стандарта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. М., Физматгиз, 1960.
2. Немиров Н. С. Методы и средства градуировки и поверки влагомеров для неводных жидкостей. В сб. «Новые спектральные методы и автоматические системы определения влажности». Тезисы докладов Всесоюзной школы-семинара. Фрунзе, Изд-во «Илим», 1970.
3. Большой Л. Н., Смирнов Н. В. Таблицы математической статистики. М., ВЦ АН СССР, 1969.
4. Пустыльник Е. И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. М., «Наука», 1968.
5. Маликов С. Ф., Тюрин Н. И. Введение в метрологию. М., Изд-во стандартов, 1966.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В НЕФТИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Метод электрометрического титрования реактивом Фишера удобен тем, что позволяет определить общее содержание воды в жидких средах, т. е. сумму растворенной и диспергированной воды от нескольких миллионных долей до 100% [1]. При концентрации менее 0,1% это единственно надежный метод, имеющий высокую точность. По данным И. Шобера и В. Штриттматтера [2] погрешность определения воды в изоляционных маслах не превышает $\pm 5\%$.

В настоящее время в нашей стране и за рубежом проведена работа по исследованию и применению метода Фишера во многих средах, но возможность использования его при определении содержания воды в нефти недостаточно обоснована.

Это объясняется следующим. В состав нефти, кроме углеводородов, входят сернистые, азотистые и другие соединения. Сернистые соединения значительно влияют на ход титрования реактивом Фишера [3], вероятно, и другие соединения тоже могут изменить количественный ход реакций.

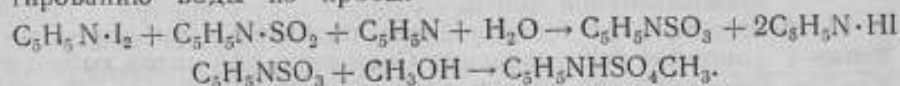
Надежного и точного метода, позволяющего проводить проверку влагомеров нефти, аттестацию „абсолютно сухой“ нефти при приготовлении искусственных эмульсий для проверки влагомеров пока нет. Поэтому метод Фишера представляет для нас интерес.

Этот метод основан на химических реакциях, проходящих между водой и реактивом Фишера. Реактив состоит из иода, сернистого ангидрида, пиридина и метилового спирта. Реакция основана на окислении двуокиси серы с помощью иода в присутствии воды



Пиридин образует с иодом и двуокисью серы дополнительные соединения, что способствует устойчивости протекания

реакции в две ступени, а избыток метанола — также и экстрагированию воды из пробы:



Эквивалентную точку можно определить физическим способом, основанным на потенциометрическом переходе от поляризационного к деполаризационному состоянию двух платиновых электродов в титровальном растворе.

Была изготовлена и собрана установка для оценки погрешности определения воды в нефти методом электрометрического титрования с помощью реактива Фишера. За основу ее принята схема, приведенная в ГОСТ 11736—68. На штативе установлена темная склянка с реактивом, соединенная с автоматической бюреткой, имеющей электромагнитный клапан для импульсной подачи реактива. Колба для титрования представляет собой четырехгорловый сосуд с хлоркальциевой трубкой, трубкой для подачи реактива, платиновыми электродами и отверстием для ввода пробы. Колба установлена на магнитной мешалке. Платиновые электроды изготовлены в виде прямоугольных пластин размером $20 \times 7 \times 0,2$ мм.

Эквивалентная точка определяется методом прямого титрования „до полной остановки“ [4]. Титр получали путем разбавления реактива сухим метанолом ($T = 0,0003$ г/мл). Пробу нефти вводили при помощи шприца через резиновую пробку, затем рассчитывали титр по формуле:

$$T = \frac{Q}{V}, \quad (1)$$

где Q — навеска воды, г; V — объем реактива Фишера, израсходованный на титрование, мл. Процентное содержание воды в нефти рассчитывали по формуле

$$A = \frac{T \cdot V_A \cdot 100}{Q_A} \%, \quad (2)$$

где V_A — объем реактива Фишера, израсходованный на титрование, мл;

Q_A — навеска нефти, г.

Предельная относительная погрешность определения титра:

$$\frac{\Delta T}{T} = \sqrt{\left(\frac{\Delta Q}{Q}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \theta^2}, \quad (3)$$

где ΔT — предельная абсолютная погрешность определения титра;

ΔV — то же, дозирования реактива Фишера;

ΔQ — то же, взвешивания воды;

θ — предельная относительная погрешность определения эквивалентной точки.

Погрешность $\Delta T/T$ была найдена параллельными определениями с помощью распределения Стьюдента при малой выборке $n=6$ и доверительной вероятности $\alpha=0,95$. По данным Q , V , ΔQ , ΔV вычислены частные составляющие предельной относительной погрешности титра.

Предельная относительная погрешность определения воды в данной нефти будет иметь вид

$$\frac{\Delta A}{A} \sqrt{\left(\frac{\Delta Q_A}{Q_A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_A}{V_A}\right)^2 + \theta_A^2}, \quad (4)$$

где ΔA — предельная абсолютная погрешность определения воды в нефти;

ΔQ_A — то же, взвешивания пробы нефти;

ΔV_A — то же, дозирования реактива Фишера при определении воды в нефти;

θ_A — предельная относительная погрешность определения эквивалентной точки.

Для определения общей относительной погрешности анализа были проведены измерения нефти трех месторождений. С помощью распределения Стьюдента при малой выборке $n=6$ и доверительной вероятности $\alpha=0,95$ вычисляли предельные относительные погрешности определения воды в нефти $\frac{\Delta A}{A}$ и частные погрешности, входящие в выражение (4) (табл. 1).

С учетом погрешности определения титра общая погрешность анализа

$$\frac{\Delta A_M}{A_M} = \sqrt{\left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2}. \quad (5)$$

Из табл. 1 следует, что предельные погрешности определения титра и воды в нефти в основном зависят от погрешности определения эквивалентной точки. Относительная погрешность при содержании воды $W=0,0211\%$ равна 17,4%, а при $W=0,1120\%$ — составляет 3,7%. При содержании воды 0,5% не удалось получить количественной оценки, так как за время взвешивания и отбора пробы эмульсия расслаивается.

Случайная погрешность $\Delta A_M/A_M$ не учитывает влияния сернистых соединений нефти. При условии постоянства их состава, будет внесена дополнительная систематическая погрешность для данного месторождения нефти.

Нефть содержит большое число химических соединений и изучить влияние каждого из них на ход реакции практически невозможно. Поэтому целесообразным является нахождение результирующего влияния всех соединений в нефти данного

месторождения путем глубокой осушки и определения мнимого содержания воды, которое будет характеризовать изменение химического состава нефти. Полученные таким образом величины могут служить поправкой при определении содержания воды в нефти данного месторождения.

Осушку нефти производили в два этапа. Вначале нефть подвергали азеотропной перегонке на видоизмененном аппарате Лина и Старка. Легкие фракции нефти, образуя с водой азеотропную смесь, конденсировались на обратном холодильнике и стекали в ловушку. Воду, занявшую нижнюю часть ловушки, удаляли через специальный кран. По окончании перегонки бензин, собравшийся в ловушке, сливали обратно в колбу. Второй этап осушки проводили на хроматографической колонке, заполненной цеолитами NaA4Å. Выбранные нами натровые цеолиты, благодаря большой селективности к воде, обеспечивают полное ее поглощение из нефти и сохранение химического состава осушенной нефти [5]. Нефть прогоняли через хроматографическую колонку в течение 24 ч после чего проводили анализ нефти на содержание воды.

С целью проверки принятой методики подвергали осушке бензин Б-70, в котором практически отсутствуют сернистые соединения. Анализ показал, что после осушки в бензине осталось не более 0,0028% воды. Найденная величина определяется порогом чувствительности метода, остаточной влажностью и примесями в пробе бензина.

Были найдены поправки для нефти, взятой из 21 скважины, различных месторождений, характерных для Советского Союза (табл. 2).

Вода, находящаяся в нефти, содержит соли, в основном, хлористые. Нами было оценено влияние этих солей на точность определения содержа-

Таблица 1

Средние значения	Пределы погрешности определения		Провалы относительные погрешности				Общая относительная погрешность анализа $\frac{\Delta A_M}{A_M}$	
	вода в нефти λ	титра λT	вода в нефти ΔA	переделано титра $\frac{\Delta T}{T}$	определение воды в нефти $\frac{\Delta A}{A}$	внешние пробы $\frac{\Delta Q_A}{Q}$		доказанная реактива $\frac{\Delta V_A}{V}$
титра T								
$2,72 \cdot 10^{-3}$	$2,11 \cdot 10^{-2}$	$7,85 \cdot 10^{-3}$	$3,60 \cdot 10^{-3}$	$2,89 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-1}$	$9,18 \cdot 10^{-3}$	$2,26 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-1}$
—	$1,12 \cdot 10^{-1}$	—	$2,82 \cdot 10^{-1}$	—	$2,51 \cdot 10^{-2}$	$4,17 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-1}$	$2,51 \cdot 10^{-2}$
								$1,72 \cdot 10^{-1}$
								$3,74 \cdot 10^{-2}$

Измерение количества воды в нефти методом Фишера

Месторождения нефти	Содержание воды в % по массе после осушки перегонкой	Содержание воды в % по массе после осушки пеллетами
Альметьевское	0,0290	0,0213
Красный Яр	0,0240	0,0185
Дмитриевское	0,0233	0,0155
Байчунас	0,0320	0,0264
Мартыши	0,0245	0,0118
Нефтекумское	0,0414	0,0121
Гойт-Корт	0,0313	0,0270
Сангачалы-Море	0,0218	0,0186
Жириновское	0,0310	0,0242
Восток Кум-Дага	0,0610	0,0181
Корсак	0,0230	0,0172
р-н Вознесенска-Малгобек	0,0251	0,0114
Соколовогорское	0,0440	0,0180
Узень	0,0190	0,0091
Эльдарово	0,0290	0,0200
Коробковское	0,0131	0,0130
Бавлинское	0,0356	0,0260
Речица скв. 7	0,0174	0,0084
Речица скв. 44	0,0202	0,0117
Туймазинское	0,0316	0,0194
Араан	0,0317	0,0096

ния воды в нефти. Для этого готовили раствор с концентрацией хлористых солей 3000 мг/л, который на 50% состоял из KCl и NaCl. Пробы эмульсии соевым раствором титровали реактивом Фишера, а затем вычисляли количество воды. Значительного влияния заданной концентрации солей на предельную погрешность анализа не обнаружено.

Экспериментально было установлено также, что изменение температуры пробы нефти на 10 град не вызывает значительного изменения предельной погрешности анализа.

Выводы

Найдена предельная относительная погрешность определения воды в нефти в диапазоне 0,02—0,1% влажности, где погрешность изменяется от 17,2 до 3,7%.

Оценены частные предельные погрешности, из которых основными являются погрешность определения эквивалентной точки и погрешность определения титра.

Погрешности, вызванные изменением температуры на 10 град и присутствием в нефти хлористых солей, незначительны при данной погрешности метода, и их поэтому можно не учитывать.

Найдена систематическая погрешность метода, вызванная присутствием сернистых соединений в нефти, на которую необходимо вводить поправку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pande A. „Laboratory Practice“, August, 741—748, 1963.
2. Schober I, Strittmatter W. Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen vereins, 55, 10, 471—476, 1964.
3. Loveland I a. Webster T. B. „Anal. Chem.“, 30, № 8, 1316—1321, 1958.
4. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., „Химия“, 1967.
5. Лидерман И. С., Цесарская М. А. „Химия и технология топлив и масел“. № 5, 59—60, 1967.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ВЛАГИ (5—30 ppm)
В ЭТИЛЕНЕ И ПРОПИЛЕНЕ

За последнее время разработано много новых методов определения малых количеств влаги, но пока еще нет надежного (эталонного) метода определения влажности газов, составляющей 5—30 ppm.

Наиболее распространенными из известных методов являются: метод „точки росы“, кулонометрический метод и метод измерения диэлектрической проницаемости среды.

Метод „точки росы“ основан на определении температуры конденсации воды из газа на зеркале гигрометра [1]. Влагосодержание определяют по „точке росы“ с помощью соответствующих таблиц [2]. Метод не применим в том случае, если в исследуемом газе содержатся компоненты с температурой конденсации, превышающей определяемую „точку росы“.

Кулонометрический метод широко представлен в литературе и в основном предназначен для измерения влажности воздуха и легких углеводородных газов в пределах от 0 до 100 об.% [4]. Применение метода вызывает затруднение, если в исследуемом газе содержатся олефины, полимеризующиеся на чувствительном элементе, что приводит к заниженным показаниям по влажности.

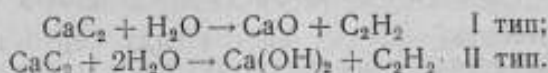
Метод измерения диэлектрической проницаемости среды использован во влагомере, изготовленном английской фирмой „Show Moisture Meter“, и отечественном приборе „Старт“. Приборы снабжены газовыми датчиками, работающими при температуре от -20 до -120°C по „точке росы“, обладают малой инерционностью, имеют линейную шкалу с большим диапазоном и используются в производственных условиях на потоке осушаемого газа.

Недостатком этого метода является относительность показаний, зависящих от калибровки датчика при помощи какого-либо другого прямого метода.

* В экспериментальной работе принимали участие инженеры Л. Н. Питерский и Л. А. Коврова.

Примененный нами метод реакционной газовой хроматографии, разработанный Кнайтом и Вейсом [5], отличается быстротой, точностью и простотой измерений.

В основу его положены реакции:



Анализируемый влажный газ проходит через трубку с карбидом кальция (реактор). Вода, содержащаяся в газе, реагирует с CaC_2 . Выделяющийся ацетилен определяют с помощью ионизационно-пламенного детектора. Хроматограмма анализа этиленового потока приведена на рис. 1.

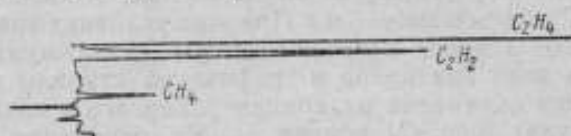


Рис. 1. Хроматограмма анализа этиленового потока.

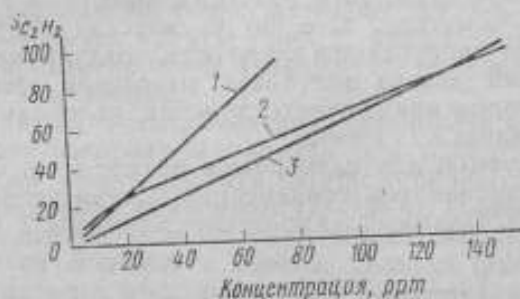


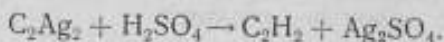
Рис. 2. Калибровочные кривые.

На рис. 2 показана зависимость сигнала ацетилена от его концентрации, исходя из взаимодействия CaC_2 с одной молекулой воды (кривая 1) и с двумя молекулами воды (кривая 3). Кроме того, установлена зависимость сигнала ацетилена от содержания влаги в воздухе (кривая 2). При этом влагу оценивали по ацетилену, образуемому на реакторе при взаимодействии с CaC_2 .

Из рис. 2 следует, что при малых влажностях газа (до 25 ppm) реакция идет по I типу, при влажностях выше 25 ppm — по I и II типу.

Характер взаимодействия CaC_2 с водой не зависит от среды, при условии инертности этой среды по отношению к карбиду кальция, поэтому для изучения процесса взаимодействия и калибровки прибора был использован воздух. Графики строили следующим образом.

По формуле (1) рассчитывали количество выделяющегося ацетилена в зависимости от влажности. Чистый ацетилен получался из ацетиленида серебра



Рассчитанную навеску ацетиленида серебра помещали на предметное стекло и вносили в бутылку с пробкой. Затем через воронку, установленную в пробке, добавляли 5 мл H_2SO_4 . Смесь оставляли на 10 мин, а затем с помощью шприца отбирали дозы на анализ, проводимый на хроматографе „Цвет“. Для этого необходима стальная колонка, длиной 2 м и диаметром 4 мм, заполненная активированным углем марки СКТ с фракциями 0,25, 0,5; газ-носитель азот, скорость его 50 мл/мин, температура термостата 140° С, объем дозы — 5 мл. При этих условиях ацетилен четко отделяется от этилена и пропилена. На хроматограмме измеряли площадь пика ацетилена и графически строили зависимость площади пика ацетилена от концентрации его в воздухе (влажности воздуха) (рис. 2, кривая 1). На основании расчета по реакции II аналогично была построена кривая 3. Рабочая калибровочная кривая — 2 по экспериментальным данным, полученным при определении влажности воздуха с известным влагосодержанием по CaC_2 — методу, т. е. по количеству ацетилена, выделившегося при пропускании влажности воздуха через реактор. Количественный анализ ацетилена выполняли газохроматографическим методом при соответствующих условиях хроматографического анализа.

Газ с требуемой для калибровки влажностью готовили методом многоступенчатой конденсации. Схема установки приведена на рис. 3. Влажный газ поступает в змеевик 2, погруженный

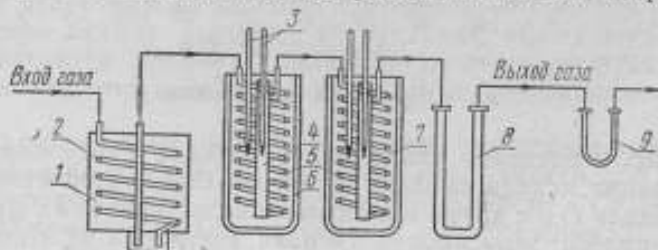


Рис. 3. Схема установки для получения газа с заданным влагосодержанием.

1 — ледяная баня; 2 — змеевик $l = 44$, $d = 6$ мм; 3 — термометры; 4 — затупная трубка $l = 20$ см, $d = 15$ мм; 5 — змеевик $l = 10$ м, $d = 3$ мм; 6 — сосуд Дьюара; 7 — контрольный сосуд Дьюара; 8 — реакционная трубка с CaC_2 ; 9 — реометр.

в смесь льда с поваренной солью, где он охлаждается до „точки росы“ $t = -2 \div -8^\circ \text{C}$. Затем газ поступает в змеевик 5, погруженный в сосуд Дьюара, где охлаждается до нужной „точки

росы" и проходит реактор с CaC_2 . Скорость газа устанавливается с помощью игольчатых вентилях и контролируется с помощью реометра 9. Достоверность достижения газом заданной "точки росы" проверяют по сигналу ацетилена до и после контрольного сосуда Дьюара 7 и по конденсационному гигрометру. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Температура в сосуде Дьюара, °С	Влажностное содержание, соответствующее этой температуре, ррт	Показания гигрометра, °С	Влажностное содержание, соответствующее этой температуре, ррт
-60	10	-59	12
-65	7	-62	8
-66	5	-64	6
-70	2,5	-69	3

В процессе калибровки при каждом значении температуры систему выдерживали в течение 35 мин при постоянном расходе газа, равном 60 мл/мин. С выхода реактора отбирают три пробы на анализ, для каждой серии получают среднее значение и строят калибровочную кривую (рис. 2, кривая 2), с помощью которой была проведена серия анализов по определению влажности этилена и пропилена.

Многочисленными экспериментами установлено, что время работы реактора с карбидом кальция при определении влаги от 20 до 130 ррт можно разбить на три периода: 1) от начала работы до установления равновесия (24—36 ч); 2) рабочий период (30—35 дн.); 3) период резкого уменьшения выхода ацетилена за счет снижения активности карбида кальция (рис. 4). Активность карбида кальция восстанавливали прокаливанием при температуре 500—700°С и продувкой в течение 30 мин сухим воздухом.

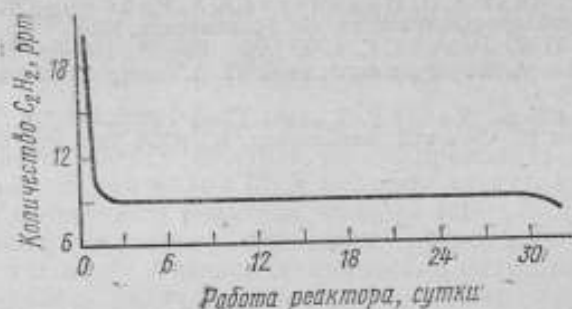


Рис. 4. Схема установки приготовления газа с требуемой для калибровки влажностью.

Экспериментально найден режим работы карбидкальциевого реактора: длина 200 мм, диаметр 15 мм, диапазон рабочих скоростей анализируемого газа через реактор—30—100 мл/мин.

Таким образом, можно сделать вывод о применимости метода реакционной газовой хроматографии для определения влаги в газах в количествах 5—30 ppm.

Этот метод анализа влажности этилена и пропилена может быть использован только в потоке и не применим для разовых анализов.

Одновременно с методом реакционной газовой хроматографии для определения влажности пропана и пропилена был использован метод Фишера, который является прямым методом, точным, но довольно трудоемким, особенно при определении малых количеств влаги [6]. Данные этих анализов приведены в табл. 2. Сходимость результатов вполне удовлетворительная.

Таблица 2

Метод газовой хроматографии		Метод Фишера	
точка росы, °С	влажность, соответствующая этой температуре, ppm	точка росы, °С	влажность, соответствующая этой температуре, ppm
-69	3	-66	5
-67	4	-64	6
-71	2	-69	3
-69	3	-67	4
-69	3	-67	4
-71	2	-67	4
-66	5	-63	7
-67	4	-57	4
-68	3,5	-66	5

ЛИТЕРАТУРА

1. Жданова Н. В., Хаалиф А. Л. Осушка природных и полутных газов. М., Гостоптехиздат, 1962.
2. Блаженнова А. Н., Ильинская А. А., Рапопорт Ф. М. Анализ газов в химической промышленности. М., Госхимиздат, 1954.
3. Conel L. G., Zuhra M. S. a. e. „Anal. Chem“., (1959).
4. Карпов А. К., Фроловский П. А. и др. „Газовая промышленность“., 1962, № 4.
5. Knight H. S., Weiss F. T. „Anal. Chem“., 1962, 34, 749.
6. Митчел Д., Смит Д. Аквометрич. М., ИИЛ, 1962, стр. 68, 116.

ПОГРЕШНОСТЬ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ИСКУССТВЕННЫХ ЭМУЛЬСИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ПОВЕРКЕ ВЛАГОМЕРОВ ДЛЯ АНАЛИЗА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

За последнее время в нашей стране накоплен большой опыт в области диэлькометрии. Разработан и утвержден стандарт на диэлькометрический метод определения воды в нефти и нефтепродуктах. Наряду с этим проведены исследования других косвенных методов, послуживших основой для создания рабочих влагомеров, предназначенных для нефти, нефтепродуктов и других жидкостей.

Несмотря на большое число разработанных типов влагомеров, в промышленности используются приборы, которые не проходят поверку в органах госнадзора.

В работах [1, 2] показана возможность градуировки и поверки влагомеров по искусственно составленным эмульсиям «вода-нефть», процесс приготовления которых включает следующие технологические операции:

- получение «сухой» нефти и ее аттестация;
- дозирование «сухой» нефти и воды;
- диспергирование полученной смеси.

Ниже рассмотрены наиболее целесообразные пути приготовления искусственных эмульсий и оценена погрешность метода в диапазоне влажности 0—60% по объему.

Для составления искусственной эмульсии необходимы глубоко осушенная нефть или нефть с небольшим остаточным количеством воды, содержание которой могло бы быть определено с известной точностью и учтено при ее последующем дозировании.

При наличии «сухой» нефти данного месторождения контроль ее остаточного влагосодержания можно проводить двумя методами: диэлькодинамическим [3] и методом электрометрического титрования с помощью реактива Фишера [4].

Нами экспериментально проведена метрологическая оценка указанных методов. Диэлькодинамический метод позволяет надежно определять наличие диспергированной воды до 0,01 об. %, что вполне достаточно для использования его при поверке влагомеров.

Чувствительность определения растворенной и диспергированной воды в нефти методом Фишера составляет 0,0014% по массе с учетом поправки на погрешность, зависящую от химического состава нефти.

Ввиду технологической сложности этот метод рекомендуется применять в методиках, предназначенных для приготовления искусственных эмульсий с более высокой точностью.

Если нефть не „сухая“, необходимо ее предварительно осушить.

Результаты анализа методов осушки нефти и нефтепродуктов позволили выделить из них наиболее часто используемые:

- 1) осушку в вакууме или при атмосферном давлении;
- 2) осушку гигроскопическими веществами, образующими с водой гидраты;
- 3) осушку веществами, поглощающими воду за счет физической адсорбции.

Методы 1-й группы отличаются высокой эффективностью, дают возможность получить глубокую осушку, но в данном случае не применимы, так как вместе с водой удаляют легкие фракции нефти, что ведет к изменению ее плотности и погрешности при составлении искусственной эмульсии.

Из осушителей 2-й группы наиболее часто употребляют безводный хлористый кальций. Длительность процесса в этом случае достигает 20 ч при эффективности сушки 96,8% [5]. Осушенная этим методом нефть содержит частицы обводненного хлористого кальция, видимые под микроскопом, которые мешают добиться глубокой осушки и, кроме того, изменяют плотность нефти.

К осушителям 3-й группы относятся силикагель, окись алюминия, молекулярные сита (цеолиты) и др. Благодаря высокой селективности к воде наибольшее распространение получили натровые цеолиты NaA 4Å. Разработано несколько способов осушки с их помощью [6]. Наиболее перспективна осушка током воздуха в замкнутом объеме, где нет непосредственного контакта нефти с цеолитами. Цеолиты при нагреве выделяют поглощенную воду без разрушения своей кристаллической структуры и, таким образом, могут быть использованы многократно. Применяя их, можно добиться глубокой осушки практически без потерь легких фракций. Следовательно, осушка нефти цеолитами — наиболее эффективный в настоящее время метод.

Градуировка и поверка влагомеров нефти по искусственным эмульсиям требует дозирования компонентов эмульсии. Поскольку влагомерами измеряют количество содержащейся воды в нефти в объемных процентах, влажность искусственных эмульсий и абсолютная погрешность их составления должны быть

выражены в тех же единицах. Составить искусственную эмульсию с заданной влажностью W можно следующими способами.

1. Дозирование нефти и воды с помощью весов с последующим вычислением объема нефти по ее плотности, определенной нефтенденсиметром

$$W = \frac{\frac{m_w}{d_w} \cdot 100}{\frac{m_w}{d_w} + \frac{m_n}{d_n}} \% \quad (1)$$

где m_w, m_n — масса воды и нефти, соответственно, г;

d_w, d_n — плотность воды и нефти, соответственно, г/см³.

2. Дозирование нефти с помощью весов с определением ее плотности нефтенденсиметрами и воды мерами вместимости по ГОСТ 1770—64

$$W = \frac{V_w \cdot 100}{\frac{m_n}{d_n} + V_w} \% \quad (2)$$

где V_w — объем воды, см³.

3. Дозирование воды и нефти мерами вместимости по ГОСТ 1770—64

$$W = \frac{V_w \cdot 100}{V_w + V_n} \% \quad (3)$$

где V_n — объем нефти, см³.

Предельную абсолютную погрешность дозирования по 1-му способу можно найти по формуле из работы [8]:

$$\Delta W_1 = |S_{wm_n} \Delta m_w| + |S_{wn_n} \Delta m_n| + |S_{wd_n} \Delta d_w| + |S_{wd_n} \Delta d_n| \quad (4)$$

где $S_{wm_n}, S_{wn_n}, S_{wd_n}, S_{wd_n}$ — чувствительность к источнику погрешности. Значения чувствительности

$$S_{wm_n} = \frac{\partial w_1}{\partial m_w}; \quad S_{wn_n} = \frac{\partial w_1}{\partial m_n}; \quad S_{wd_n} = \frac{\partial w_1}{\partial d_w}; \quad S_{wd_n} = \frac{\partial w_1}{\partial d_n} \quad (5)$$

где $\Delta m_w, \Delta m_n, \Delta d_w, \Delta d_n$ — абсолютные погрешности дозирования и определения плотности воды и нефти, соответственно. Такой подход к оценке предельной погрешности дает возможность обосновать погрешность средств дозирования компонентов по вычисленным значениям чувствительности.

Предельная относительная погрешность дозирования компонентов по 1-му способу

$$\delta W_{\text{доз}} = \frac{\Delta W_1 \cdot 100}{W_1} \% \quad (6)$$

Аналогичным образом оценивают предельную относительную погрешность дозирования по 2-му и 3-му способам.

Для сравнения предельных относительных погрешностей дозирования компонентов эмульсии по трем приведенным выше способам эти погрешности были вычислены при заданном объеме эмульсии 800 мл в диапазоне влажности 0—60% по значениям: $\Delta m_n = 0,2$ г — погрешность определения массы нефти на технических весах 1-го класса; $\Delta m_w = 0,0002$ г — погрешность определения массы воды на аналитических весах, $\Delta d_n = 0,0005$ г/см³ — погрешность определения плотности нефти нефтенсиметрами.

Предельные погрешности дозирования мерами вместимости воды и нефти определяли как сумму погрешностей оптимально выбранных мер вместимости для дозирования расчетного объема по формулам (2), (3) (данные из табл. 14 ГОСТ 1770—64).

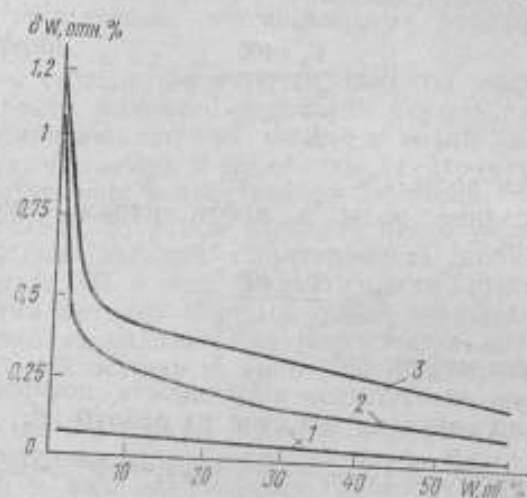


Рис. 1. Предельная относительная погрешность дозирования компонентов искусственной эмульсии:

1 — по первому способу; 2 — по второму способу; 3 — по третьему способу.

Из рис. 1 видно, что наименьшую погрешность дозирования компонентов искусственной эмульсии имеет первый способ. Недостатком его является невозможность получения заданного номинала влажности пробы из-за потерь воды и нефти на стенках сосудов, в которых проводили взвешивание. Подобный недостаток второго способа может быть устранен путем введения расчетной поправки к объему воды, дозированного мерами вместимости для получения заданного номинала влажности пробы.

Сравнительно большую погрешность дает 3-й способ. Его существенным недостатком является то, что меры вместимости, как известно, градуируют по воде, а применять их приходится в данном случае для дозирования нефти, имеющей, большую вязкость и смачиваемость стекла. Поэтому могут возникнуть дополнительные погрешности. Нами экспериментально проведена оценка погрешности дозирования нефти Татарии мерами вместимости. Было определено, что погрешность дозирования нефти колбами при времени вытекания из них 5 мин не превышает значений, допускаемых стандартом.

Вследствие многообразия свойств нефтей СССР необходимо меры вместимости переградуировать для нефти каждого месторождения (такая работа уже проведена В. Е. Мелкумяном в Тбилисском филиале ВНИИМ), что позволит использовать меры вместимости при составлении проб искусственных эмульсий.

Вода и нефть имеют разные коэффициенты объемного расширения и поэтому от разницы температур, при которых дозируют нефть и воду, могут возникать дополнительные погрешности. Оценим предельную относительную температурную погрешность составления эмульсии общим объемом 800 мл для трех случаев при дозировании нефти и воды по 1-му способу:

- 1) $t_w = 20^\circ \text{C}$; $t_n = 25^\circ \text{C}$; $t_s = 20^\circ \text{C}$;
- 2) $t_w = 25^\circ \text{C}$; $t_n = 25^\circ \text{C}$; $t_s = 20^\circ \text{C}$;
- 3) $t_w = 25^\circ \text{C}$; $t_n = 20^\circ \text{C}$; $t_s = 20^\circ \text{C}$;

где t_w — температура воды; t_n — температура нефти; t_s — температура, при которой используется эмульсия.

Значение влажности пробы искусственной эмульсии W_0 при дозировании воды и нефти ($t = 20^\circ \text{C}$) рассчитывали по формуле (1). Предельные изменения объемов воды и нефти вычисляли по изменению их плотности в зависимости от температуры, значения которой брали для нефти с плотностью $0,8600 \text{ г/см}^3$ из таблиц [9], для воды — из таблиц [7] при неизменной массе. С учетом изменения объемов воды и нефти влажность эмульсии W_t определяют по формуле (1).

Предельная относительная температурная погрешность

$$\delta W_t = \frac{(W_t - W_0) \cdot 100}{W_0} \% \quad (7)$$

Эта погрешность была рассчитана в диапазоне 0—60% влажности (рис. 2). Прямые 1, 2, 3 соответствуют рассматриваемым случаям — первому, второму, третьему.

Сравнивая предельную относительную погрешность дозирования по 1-му способу (рис. 1, кривая 1) с предельными относительными температурными погрешностями (рис. 2) видим, что

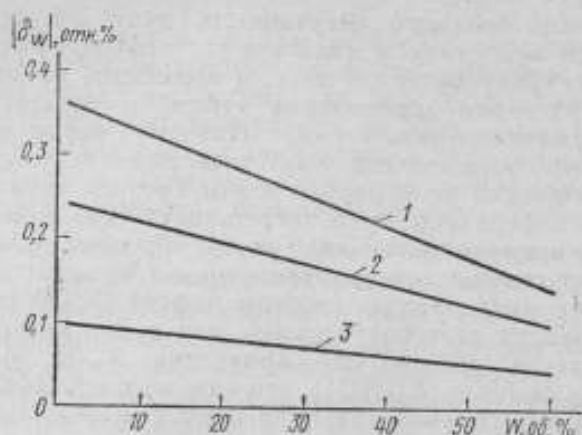


Рис. 2. Предельная относительная температурная погрешность дозирования компонентов искусственной эмульсии.

последняя вносит значительный вклад в погрешность при составлении искусственных эмульсий.

Полученную смесь вода — нефть диспергируют на лопастных диспергаторах при влажности пробы до 15% и на циркуляционных — при влажности больше 15% [10].

Одно из основных требований к диспергаторам — получение эмульсии с дисперсностью около 10 мкм.

При применении циркуляционных диспергаторов полученная дисперсность эмульсии поддерживается постоянной в течение всего времени поверки влагомеров. Приготовленная эмульсия на лопастных диспергаторах должна использоваться в течение определенного времени после ее приготовления.

Была исследована устойчивость эмульсии вода — нефть в зависимости от режимов работы диспергатора при заданной температуре нефти. Для этого использовали лопастной диспергатор. Приготовленную эмульсию заливали в емкостной преобразователь, обогреваемый при температуре эмульсии. Изменения емкости преобразователя измеряли методом сравнения с образцовым конденсатором Р-534; в качестве индикатора сравнения использовали прибор Е-12-1А.

Исследования показали, что на устойчивость эмульсии влияет режим работы диспергатора и продолжительность диспергирования. Для нефти каждого месторождения режим работы и время можно подобрать такими, чтобы эмульсия была устойчива в течение периода, необходимого для поверки влагомера. Таким образом, удается свести погрешность, вызываемую неустойчивостью эмульсии, к минимуму и не учитывать ее.

Другим основным требованием к диспергаторам является сохранение процентного содержания воды в нефти после дис-

пергирования. Было установлено, что вследствие разной адсорбции воды и нефти на внутренних поверхностях диспергатора при интенсивном размешивании компонентов смеси возникает погрешность, которую мы назвали погрешностью диспергирования. Числовое значение этой погрешности зависит от конструкции диспергатора, режимов его работы, а также от свойств нефти и процентного содержания воды в ней.

По разработанной нами методике с использованием электрометрического титрования реактивом Фишера были оценены предельные относительные погрешности диспергирования лопастным диспергатором (см. таблицу).

Влажность пробы $W, \%$	Время диспергирования $T, \text{ мин.}$	Число оборотов лопастного диспергатора $N, \text{ об./мин.}$	Предельная относительная погрешность диспергирования $\delta W_{\text{дис. отн.}}$
15	5	3000	0,54
	20	6000	0,48
60	5	3000	1,51
	20	6000	1,35

На основании рассмотрения возможных погрешностей приготовления проб искусственных эмульсий с заданной влажностью предельную относительную погрешность метода можно представить в общем виде

$$\Delta W = \delta W_{\text{ост}} + |\delta W_{\text{ос}} + \delta W_f + \delta W_{\text{уз}} + \delta W_{\text{дис}}|, \quad (8)$$

где $\delta W_{\text{ос}}$ — погрешность из-за остаточной воды в „абсолютно сухой“ нефти;

$\delta W_{\text{уз}}$ — погрешность из-за неустойчивости приготовленной эмульсии.

Как было показано, числовые значения погрешностей могут быть определены в каждом конкретном случае и на них можно ввести поправку. Таким образом, предельная погрешность приготовления проб искусственных эмульсий будет определяться погрешностью дозирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мелкумян В. Е. „Измерительная техника“, 1968, № 6.
2. Мелкумян В. Е., Клаугман И. Ю., Ковылов Н. В. „Измерительная техника“, 1969, № 8.
3. Клаугман И. Ю., Соколов И. Л., Бенин С. Д., Нарышкин Ю. В. В сб. „Новые спектральные методы и автоматические системы определения влажности“. Тезисы докладов Всесоюзной школы-семинара, 16–27 августа 1970 г., Фрунзе, „Илим“, 1970.

4. Немиров М. С. В сб: „Новые спектральные методы и автоматические системы определения влажности“. Тезисы докладов Всесоюзной школы-семинара, 16—27 августа 1970 г., Фрунзе, „Илим“, 1970.

5. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М., Гостоптехиздат 1962.

6. Лидерман И. С., Цесарская М. А. „Химия и технология топлив и масел“, 1967, № 5.

7. Справочник химика. Т. 1. М., Госхимиздат, 1963.

8. Снесарев К. А., Зарковская А. И., Воробьева М. Т. Метрологические основы аналитического контроля химических производств. М.-Л., Гослесбумиздат, 1960.

9. ГОСТ 3900—47 „Нефтепродукты. Метод определения плотности“.

10. Дизелькометрические нефтяные влагомеры. Общие технические требования. М., Министерство нефтяной промышленности СССР, 1970.

ИЗМЕРЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ БЕНЗОЛА

При исследовании смесей, полимеров и пластмасс, их структурном анализе, определении содержания влаги в различных материалах широко применяют диэлькометрический метод.

Емкостные преобразователи диэлькометрических приборов калибруют по эталонным жидкостям с заранее известной диэлектрической проницаемостью (ДП). Это вызвано тем, что в большинстве практических случаев рабочую емкость C_p невозможно подсчитать теоретически, поэтому ее определяют по полученным значениям емкости преобразователя, заполненного поочередно воздухом и бензолом. Так, например, поверяют и градуируют емкостные преобразователи диэлькометрических влагомеров для нефти [1].

Отсутствие эталонных жидкостей с ДП, оцененной с необходимой точностью, заставляет исследователей очищать бензол по своей методике и приписывать ему значение ДП, взятое из литературных источников или измеренное самостоятельно. Такое положение вызывает трудности при разработке новых приборов и препятствуют их серийному выпуску [2].

Эталонные жидкости, применяемые при калибровке, должны удовлетворять следующим требованиям: легко очищаться, быть химически стойкими, иметь малую электропроводность и малые диэлектрические потери. Кроме того, в качестве эталонных жидкостей должны быть выбраны такие, которым при температуре 20–50° С и частоте до 100 Мгц не присуща аномальная диэлектрическая дисперсия. Лишь немногие вещества удовлетворяют этим требованиям. Анализ свойств циклогексана, четыреххлористого углерода, бензола, хлорбензола и ряда других веществ требует отдать предпочтение бензолу ввиду его химической стойкости при сравнительно простой очистке. Поэтому бензол нашел широкое применение в качестве эталонной жидкости.

Нами были собраны числовые данные значений ДП бензола и его температурных коэффициентов, взятые из литературных

источников (табл. 1). Как видно из табл. 1, числовое значение ДП лежит в интервале 2,278—2,286 при $t=20^{\circ}\text{C}$. Измерения проводили на разных частотах разными методами. Температурный коэффициент ДП изменяется от $-0,00276$ до $-0,00198 \text{ град}^{-1}$. Следует отметить, что большинство авторов не приводит никаких сведений о методах получения и очистки бензола, не указывает критериев оценки чистоты бензола, хотя степень загрязнения значительно влияет на погрешность измерений ДП бензола [3].

Таблица 1

Авторы, год опубликования	α	$t^{\circ}\text{C}$	$-\frac{\Delta\alpha}{\Delta t} 10^3$	Частота МГц
Хартсхорн, Оливер, 1929 [8]	$2,2825 \pm 0,0005$	20	0,198	—
Астин, 1929 [9]	$2,239 \pm 0,005$	25	—	—
Партс, 1929 [10]	2,2800	20	0,220	—
Бэлл, 1930 [11]	2,274	25	—	—
Лант, Говинда Рау 1930 [12]	2,285	25	—	—
Чретин, 1931 [13]	2,272	25	—	—
Пухалик, 1932 [14]	$2,282 \pm 0,002$	20	—	—
Линтон, Масс, 1932 [15]	2,271	25	—	—
Госс, 1933 [16]	2,2862	20	0,195	—
Эррера, 1933 [17]	2,284	20	0,276	—
Мюллер, 1933 [18]	2,282	20	—	—
Клевс, Лонсдейл, 1937 [19]	2,282	25	—	—
Блэзи, Лаубсер, 1947 [20]	$2,278 \pm 0,001$	20	—	9370
Ван-дер-Майзен, 1949 [21]	$2,2735 \pm 0,0005$	25	0,200	—
Хестон, Смит, 1950 [22]	$2,285 \pm 0,002$	20	0,200	9310
Трайбер и др., 1950 [23]	2,2825	20	—	1
Бергманн и др., 1950 [24]	2,262	30	—	—
Хартсхорн, Парри 1955 [7]	$2,2841 \pm 0,0005$	20	—	9200
	$2,2836 \pm 0,0002$	20	—	0,01
Мекке, Россвог, 1956 [4]	$2,2826 \pm 0,0002$	20	0,200	1
Петро, Смит, 1958 [5]	$2,2836 \pm 0,0002$	20	—	низкие частоты
Мекке, Екле, 1962 [3]	$2,2832 \pm 0,0002$	20	0,200	0,1
Мекке, Клингенберг, 1962 [6]	$2,283 \pm 0,0025$	20	0,200	9000

Наибольшего внимания заслуживают данные, полученные в последние годы, отличающиеся большой точностью. В работах [3—6] показан тщательный анализ частных погрешностей измерений. Приведенные доказательства точности измерений достаточно обоснованы и принципиально не вызывают сомнений. Все четыре измерения выполнены с одинаковой предельной погрешностью. Различие в номинальных значениях ДП нужно отнести за счет указанной предельной погрешности, а также разной степени очистки бензола.

Погрешность, вызванная разной степенью очистки бензола по принципиально одинаковым методикам, в общем случае будет иметь случайный характер.

На основании изложенного можно принять указанные выше четыре измерения за ряд равнозначных измерений.

Нами было вычислено среднее значение этих измерений $\bar{\varepsilon} = 2,2833$ и среднее квадратическое отклонение $S = 0,0005$.

При доверительной вероятности $P = 0,99$ и числе измерений $n = 4$, доверительный интервал среднего

$$t \frac{S}{\sqrt{n}} = 0,0006.$$

Значение ДП, предпочтительное для использования,

$$\varepsilon = 2,2833 \pm 0,0006.$$

Это будет справедливо в том случае, если применять методику очистки бензола, приведенную в работе [4], и проводить измерения ДП с погрешностью не выше $\pm 0,0002$ в диапазоне радиочастот [3].

Предпочтительное числовое значение температурного коэффициента ДП

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} = -0,0020 \text{ град}^{-1},$$

обоснованное в работе [4].

Значительная сложность очистки бензола, необходимость точного измерения ДП затрудняет получение его на местах, где поверяют диэлькометрические приборы, поэтому целесообразно наладить выпуск стандартных образцов (СО) бензола, аттестованных по ДП, но потребуется некоторое время до тех пор, пока будет выпущена первая партия СО. Учитывая потребность промышленности в поверке диэлькометров нами была исследована возможность применения бензола, изготовленного по ГОСТ 5955-68 без специальной очистки, а лишь глубоко осушенного с помощью цеолитов Na A 4 Å.

Для обоснования этого были выбраны четыре партии бензола: одна партия марки х. ч., изготовленная в 1969 г., остальные — марки ч. д. а., изготовленные в 1968—1970 гг. Из каждой партии было произвольно отобрано по восемь проб, которые хранили в различных упаковках при разных условиях.

ДП каждой пробы бензола измеряли на диэлькометре типа „Тангенс“ при 20°С на частоте 1 Мгц. Погрешность прибора при измерении ДП от 1 до 6 не превышает 0,03%. Диэлькометр позволяет проводить абсолютные измерения ДП и является одним из самых точных приборов отечественного производства.

Результаты измерений и их статистическая обработка приведены в табл. 2. Прежде всего проверяли гипотезу о нормальности распределения каждого ряда измерений. Определено, что для всех партий бензола результаты измерений ДП можно считать распределенными по нормальному закону. Для каждого

Таблица 2

ДП бензола ч. д. а.			ДП бензола х. ч. партия 768 1969 г.
партия 403 1970 г.	партия 866 1968 г.	партия 1178 1969 г.	
2,2816	2,2790	2,2824	2,2800
2,2840	2,2780	2,2825	2,2813
2,2841	2,2802	2,2844	2,2818
2,2843	2,2824	2,2874	2,2823
2,2847	2,2826	2,2888	2,2826
2,2857	2,2856	2,2912	2,2843
2,2862	2,2856	2,2913	2,2844
2,2865	2,2857	2,2926	2,2853
$\bar{\varepsilon}_1 = 2,2846$	$\bar{\varepsilon}_2 = 2,2825$	$\bar{\varepsilon}_3 = 2,2876$	$\bar{\varepsilon}_4 = 2,2828$
$S_1 = 15,60 \cdot 10^{-4}$	$S_2 = 29,97 \cdot 10^{-4}$	$S_3 = 40,10 \cdot 10^{-4}$	$S_4 = 17,90 \cdot 10^{-4}$
$t_1 S_1 = 36,82 \cdot 10^{-4}$	$t_2 S_2 = 70,73 \cdot 10^{-4}$	$t_3 S_3 = 94,64 \cdot 10^{-4}$	$t_4 S_4 = 42,24 \cdot 10^{-4}$

ряда измерений было подсчитано среднее значение ДП бензола, среднее квадратическое отклонение, доверительный интервал при доверительной вероятности $P=0,99$ и числе измерений $n=8$. Доказано, что средние значения ДП бензола марки ч. д. а. $\bar{\varepsilon}_1, \bar{\varepsilon}_2, \bar{\varepsilon}_3$ однородны с доверительной вероятностью $P=0,99$, следовательно, можно вычислить среднее значение для трех партий бензола ч. д. а.

$$\bar{\varepsilon} = 2,285.$$

Доверительный интервал единичного измерения ДП бензола ч. д. а. при доверительной вероятности $P=0,99$

$$tS = 0,008,$$

следовательно, предпочтительным является значение ДП бензола ч. д. а. ГОСТ 5955—68

$$\varepsilon_s = 2,285 \pm 0,008.$$

На основании проведенного анализа можно судить о значительной погрешности оценки числового значения ДП бензола, которую необходимо учитывать при поверке и градуировке емкостных преобразователей дизельметрических приборов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мелкумян В. Е., Кругман И. Ю., Ковылов Н. Б. „Измерительная техника“, 1969, № 8.
2. Гудков О. П., Рассиневич О. П., Подгорный Ю. В. В сб.: „Первая Всесоюзная научно-техническая конференция по метрологии и технике точных измерений“. Тезисы докладов. Ч. 1, Свердловск, 1968.
3. Mecke R., Joeskle R. Z. Elektrochem. 1962, 66, 255—260, 1962.
4. Mecke R., Rosswog K. Z. Elektrochem. 60, 47, 1956.

5. Petito I. A., Smyth C. P. J. Amer. Chem. Soc. 80, 73-76, 1958.
6. Mecke R., Klingenberg G., Mecke W. Z. Elektrochemie. 66, 514-519, 1962.
7. Hartschorn L., Parry J. V., Essen L. Proc. Physic. Soc. B 68, 422, 1955.
8. Hartschorn L. Oliver D. A. Proc. Roy. Soc. A 123, 664-685, 1929.
9. Astin A. Phys. Rev. 34, 300-309, 1929.
10. Paris A. Z. Phys. Chem. B 4, 227-233, 1929.
11. Ball A. O. J. Amer. Chem. Soc. 570-596, 1930.
12. Lunt R. W., Govinda Rau M. A. Roc. Roy. Soc. A 126, 213-230, 1930.
13. Chretien A. Compt. rend. 192, 1385-1387, 1931.
14. Puchalik M. Physik Z. 33, 341-345, 1935.
15. Linton E. P., Mass O. J. Amer. Soc., 54, 1836-1865, 1932.
16. Goss F. K. J. Chem. Soc. 1341-1345, 1933.
17. Errera I. Physik Z. Sow. Union. 443-468, 1933.
18. Müller H. Physik Z. 34, 689-710, 1933.
19. Gfews G. I. B., Lonsdale K. Proc. Roy. Soc. A 161, N 907, 483-504, 1937.
20. Bleany B., Loubser I. H. N. Penrose R. P. Proc., Phys. Soc. 59, 185, 1947.
21. Van der Maesen F. Physika. 15, N 5-6, 481-483, 1949.
22. Heston W. M., Smyth C. P. J. Amer. Chem. Soc. 72, 99-101, 1950.
23. Treiber E., Koren H., Schwarz J. Z. Naturforsch. 5a, 208, 1950.
24. Bergmann E. D., Weizmann A., Fischer F. J. Amer. Chem. Soc. 72, N 11, 5009-5012, 1950.

ВЫЯВЛЕНИЕ ЗНАЧИМОСТИ В РАЗЛИЧИИ ПРОБ, ОТОБРАННЫХ ИЗ РЕЗЕРВУАРА И ТРУБОПРОВОДА, И ВЫБОР ТРЕБУЕМОГО СООТНОШЕНИЯ СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

В целях количественного определения содержания воды в нефти отбирают пробы из трубопроводов и резервуаров (ГОСТ 2517—60) и проводят анализ по методу Дина — Старка (ГОСТ 2477—65). Так как отбор проб из резервуаров дает меньшее значение обводненности по сравнению с пробами, отобранными из трубопроводов, возникла необходимость пересмотра ГОСТ 2517—60.

Проект нового стандарта был разработан Уфимским институтом НИИТранснефть. В процессе составления новой редакции возникли разногласия между заинтересованными организациями. По разделу „Метод отбора проб нефти из резервуара“ сомнения вызвали принятые соотношения проб, входящие в состав средней пробы (1-6-1 или 1-3-1), а также уровень отбора нижней пробы (центр или нижний обрез приемо-раздаточного патрубка).

Разрешением этих вопросов, а также выявлением значимости в различии проб, отобранных из резервуара и трубопровода, занимался Казанский филиал ВНИИФТРИ.

Для количественного определения содержания воды в нефти, перекачиваемой по трубопроводу, периодически отбирали через пробоотборный кран через 500 м³, каждые 2 ч не менее трех порций в начале, середине и в конце перекачки. Среднюю пробу составляли из равных частей этих проб в количестве, необходимом для проведения пяти параллельных анализов.

В целях количественного определения содержания воды в нефти, находящейся в резервуарах, пробы отбирали стандартным ручным пробоотборником после отстоя нефти и удаления подтоварной воды.

Среднюю пробу составляли из проб, отобранных с трех уровней: верхнего — на уровне 0,9 высоты залива и на 200 мм ниже поверхности нефти, среднего — с середины высоты залива, нижнего — с центра приемо-раздаточного патрубка, с его нижнего обреза.

Пробы верхнего, среднего и нижнего уровня смешивали в соотношении 1:3:1 и 1:6:1 в количестве, необходимом для проведения пяти параллельных анализов.

В процессе отбора и анализа средних проб из каждого резервуара и трубопровода были получены результаты, которые можно представить следующим образом

$$\begin{aligned} & x_{11}, x_{12}, \dots, x_{1n_1}, \\ & x_{21}, x_{22}, \dots, x_{2n_2}, \\ & x_{r1}, x_{r2}, \dots, x_{rn_r}, \end{aligned}$$

где $x_{ij} - j_e$ параллельное измерение i -го соотношения средних проб из резервуара или определенного варианта средних проб из трубопровода ($j=1, 2, \dots, n_i$; $i=1, 2, \dots, r$); n_i — число параллельных измерений данных соотношений проб; r_i — общее число соотношений проб.

Для каждого соотношения проб вычисляли выборочное среднее

$$\bar{x}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij}$$

и выборочную дисперсию

$$S_i^2 = \frac{1}{n_i - 1} \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2,$$

которые являются, соответственно, оценками истинного содержания воды в i -м соотношении проб и дисперсии воспроизводимости параллельных наблюдений над этими пробами.

Задачу выявления систематического расхождения при определении содержания воды между разными соотношениями проб можно решить с помощью математического аппарата, которым является однофакторный дисперсионный анализ [1], позволяющий определить значимость этого расхождения. При выявлении значимости F -отношения была использована табл. 3.5 из работы [2]. Поскольку значения „внутригрупповых“ дисперсий отличаются друг от друга, то при выявлении одинаковой представительности проб был использован V -критерий Уэльча — Вальда — Пагуровой [3], который применим при любом соотношении „внутригрупповых“ дисперсий. Однородные группы отмечаются стрелками. Обработка экспериментальных данных была произведена на ЭВМ М-20.

В табл. 1 приведены расхождения между разными соотношениями проб при определении содержания воды на Азнакаевской нефтеперекачивающей станции. F -отношение по всем восьми вариантам соотношения проб указывает на большие

Таблица 1

№ пробы	Место отбора проб	Соотношения проб	X_i	S_i
1	Верхний уровень — 0,9 высоты влива нефти; нижний уровень — центр приемо-раздаточного патрубка	1:6:1	0,068	0,01304
2	Верхний уровень — 0,9 высоты влива нефти; нижний уровень на 100 мм ниже нижнего обреза приемо-раздаточного патрубка . . .	1:3:1	0,074	0,01516
3	Верхний уровень — 0,9 высоты влива нефти; нижний — нижний обрез приемо-раздаточного патрубка	1:3:1	0,080	0,02548
4	Верхний уровень — 0,9 высоты влива нефти; нижний — центр приемо-раздаточного патрубка . .	1:3:1	0,086	0,02302
5	Верхний уровень — 0,9 высоты влива нефти; нижний — 100 мм ниже центра приемо-раздаточного патрубка	1:6:1	0,086	0,01516
6	Верхний уровень — 0,9 высоты влива нефти; нижний — нижний обрез приемо-раздаточного патрубка	1:6:1	0,102	0,01543
7	Через 500 м ³ при откачке		0,730	0,02739
8	Через 2 ч при откачке		1,16	0,1673

расхождения между ними ($F_{7,32} = 224,00$, что соответствует критическому уровню значимости $p < 0,05\%$).

Анализ попарных сравнений по V -критерию показывает, что значимое различие не обнаруживается в соотношениях вариантов проб 1—5, соотношение 6 отстоит несколько в стороне от этой группы и незначительно отличается от соотношения, 3—5. Наконец, варианты проб, отобранные из трубопровода 7, 8, значительно отличаются как от соотношения 1—6, так и друг от друга. Таким образом, естественно выдвинуть гипотезу, что основной вклад в „межгрупповую“ дисперсию вносят варианты проб, отобранные из трубопровода. Подтверждение этой гипотезы можно получить, не принимая во внимание варианты проб из трубопровода 7 и 8 (после отбрасывания $F_{5,24} = 2,00$, что соответствует критическому уровню значимости $p = 23\%$).

Таблица 2

№ пробы	Место отбора проб	Соотношение проб	X_i	S_i
1	Верхний уровень — 0,9 высоты влива нефти; нижний — центр приемо-раздаточного патрубка . . .	1:6:1	0,0400	0,01224
2	Верхний уровень — 200 мм ниже поверхности нефти; нижний — центр приемо-раздаточного патрубка . .	1:6:1	0,0499	0,01581
3	Верхний уровень — 200 мм ниже поверхности нефти; нижний — центра приемо-раздаточного патрубка .	1:3:1	0,07000	0,01414
4	Верхний уровень — 200 мм ниже поверхности нефти; нижний — нижний обрез центра приемо-раздаточного патрубка	1:6:1	0,07200	0,01923
5	Верхний уровень — 0,9 высоты влива нефти; нижний — центр приемо-раздаточного патрубка . . .	1:3:1	0,07600	0,02508
6	Верхний уровень — 0,9 высоты влива нефти; нижний — нижний обрез приемо-раздаточного патрубка	1:6:1	0,07600	0,01949
7	Верхний уровень — 200 мм ниже поверхности нефти; нижний — центр приемо-раздаточного патрубка . .	1:1:1	0,08000	0,04472
8	Верхний уровень — 0,9 высоты влива нефти; нижний — донная проба	1:3:1	0,08600	0,00894
9	Верхний уровень — 200 мм ниже поверхности нефти; нижний — донная проба	1:6:1	0,09000	0,007071
10	Верхний уровень — 200 мм ниже поверхности нефти; нижний — нижний обрез приемо-раздаточного патрубка	1:3:1	0,09200	0,01483
11	Верхний уровень — 0,9 высоты влива нефти; нижний — ниже на 100 мм приемо-раздаточного патрубка	1:6:1	0,09600	0,00894
12	Верхний уровень — 0,9 высоты влива нефти; нижний — нижний обрез приемо-раздаточного патрубка	1:3:1	0,09600	0,008944
13	Ходовая проба при откачке из резервуара		0,09800	0,01304
14	Верхний уровень — 200 мм ниже поверхности нефти; нижний — ниже на 100 мм	1:3:1	0,09999	0,01225
15	Верхний уровень — 200 мм ниже поверхности нефти; нижний — ниже на 100 мм	1:6:1	0,10400	0,01513
16	Верхний уровень — 200 мм ниже поверхности нефти; нижний — донная проба	1:3:1	0,12000	0,00000

Все остальные соотношения проб следует считать одинаково представительными: если в действительности между ними и есть различие, то относительно большой разброс в параллельных измерениях не позволяет его выявить. Не большое, но значимое отличие варианта 6 от первых двух вариантов, по-видимому, следует объяснить случайными отклонениями в однородности водонефтяной эмульсии.

В табл. 2 приведены результаты Бавлинской НПС. F -отношение по всем 16 вариантам соотношений проб из резервуара и трубопровода указывает на большие расхождения между этими пробами ($F_{15,64} = 6,4$, что соответствует критическому уровню значимости $p < 0,05\%$).

Анализ попарных сравнений по V -критерию показывает, что общее количество соотношений проб можно разбить на четыре группы. В первую из наиболее представительных групп входят соотношения проб 2—7 из резервуара; во вторую — соотношения проб из резервуара и проб из трубопроводов 8—15; соотношения проб № 1 незначимо отличаются от соотношения проб № 2, но значимо — от № 3—12, 14—16 и от средней ходовой пробы № 13. Соотношения проб № 16 незначимо отличаются от соотношения проб № 15, но значимо — № 1—12, 14 и от средней пробы из трубопровода № 13.

Варианты проб с соотношением 1:6:1 при низком уровне отбора по нижнему обрезу приемо-раздаточного патрубка указывают на такое же содержание воды в пробе, как и пробы с соотношением 1:3:1 при уровне отбора нижней пробы по центру приемо-раздаточного патрубка.

Итак, на результаты определения содержания воды в нефти в основном влияет не соотношение проб, а уровень отбора нижней пробы, условной границей является нижний обрез приемо-раздаточного патрубка. Это видно по двум наиболее представительным группам № 2—7, 8—15.

Таким же образом обрабатывали результаты и других анализов средних проб, отобранных из резервуаров и трубопроводов.

Экспериментальные данные показали, что для уменьшения расхождений необходимо:

среднюю пробу из резервуара составлять из проб, отобранных с трех различных уровней:

верхнего — на 200 мм ниже поверхности нефти, среднего — с середины высоты влива, нижнего — на уровне нижнего обреза приемо-раздаточного патрубка.

Пробы, отобранные с верхнего, среднего и нижнего уровней, необходимо смешивать в соотношении 1:3:1.

В целях обеспечения единства измерений пробы отбирать в пунктах приема и сдачи нефти только из резервуара или только из трубопровода.

Однако наши рекомендации нельзя считать окончательными, так как все же сохраняются расхождения между значениями проб.

Поэтому необходимо дальнейшее изучение распределения содержания воды в зависимости от высоты налива нефти в резервуаре с целью построения математической модели этого распределения, что приведет к созданию более точного метода отбора проб.

ЛИТЕРАТУРА

1. Митропольский А. К. Техника статистических вычислений. М., Физматгиз, 1961.
2. Большев Л. Н., Смирнов Н. В. Таблицы математической статистики. М., ВЦ АН СССР, 1969.
3. Пагурова В. И. Критерий сравнения средних значений по двум нормальным выборкам. М., ВЦ АН СССР, 1968.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ВОДЫ
В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО
РЕЗОНАНСА**

Вопрос определения содержания воды в веществах весьма актуален. В литературе представлены различные варианты микрометода Фишера, а также кулонометрический метод с применением катализатора *N*-этилпиридина, с использованием автотитратора с применением реактива Фишера, титр которого 0,03 мг/мл и др. Однако все они сложны в выполнении, мало чувствительны и имеют высокую погрешность. Кроме того, методы применения тока не дают гарантии, что в электрометрической ячейке не идут побочные реакции, искажающие результаты измерений. Перечисленные методы являются контактными, т. е. в исследуемом объекте находятся два или более электрода.

Предлагаемый метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) относится к бесконтактным, причем исследуемый объект изолирован от внешней среды (используется запаянная стеклянная ампула), что чрезвычайно важно при измерении малых концентраций воды. Метод основан на специфическом поведении ионов ацетата меди в магнитном поле и применении высокочувствительного физического метода ЭПР [1].

В микрокристаллической ячейке ацетата меди два иона Cu^{2+} связаны в пары четырьмя ацетатными группами с двумя молекулами воды в крайних положениях [2]. Ион Cu^{2+} расположен на расстоянии 0,22 Å от плоскости четырех атомов кислорода. Главное отличие этого шестичленного комплекса от других комплексов Cu^{2+} — близкое расстояние между двумя ионами меди, равное 2,64 Å, которое лишь немного больше межатомного расстояния в кристаллической меди, равного 2,56 Å.

Вследствие сильного взаимодействия между ионами меди через обменные силы эти ионы ведут себя подобно одной молекуле [3]. Нижнее энергетическое состояние системы двух взаимодействующих ионов Cu^{2+} под влиянием обменного взаимодействия расщепляется на диамагнитный синглет ($S=0$) и

парамагнитный триплет ($S=1$). В магнитном поле происходит дальнейшее расщепление триплета с энергией расщепления $g\beta H$.

При наличии воды в органическом растворителе часть димерных молекул ацетата меди переходит в мономерную форму пропорционально содержанию воды. Мономер ацетата меди имеет спин $S=1/2$, его спектр ЭПР можно наблюдать, поскольку ширина линии ЭПР димера ацетата меди в растворе достаточно велика при комнатной температуре.

Следовательно, можно связать интенсивность сигнала ЭПР от мономера ацетата меди с концентрацией воды в растворителе.

Для образцов с различным содержанием воды наблюдается пропорциональная зависимость между относительной интенсивностью сигнала ЭПР (высотой dx''/dH) и содержанием воды (мономерной формой ацетата меди) в органическом растворителе. Это дает возможность определить количественное содержание воды в нефтепродуктах.

На основе сказанного предложена методика определения микроколичеств воды в органических растворителях.

Первый вариант метода. Берем пробу органического растворителя, содержащего воду менее какого-либо определенного количества. Находим необходимое количество ацетата меди (из расчета на мономер), которое было бы в избытке по отношению к воде. То же количество ацетата меди используем для построения градуировочного графика, отражающего зависимость высоты первой производной сигнала ЭПР от концентрации воды в растворителе. Имея тангенс угла наклона прямой неизвестной концентрации воды и предварительно построенный градуировочный график, находим содержание воды в органическом растворителе.

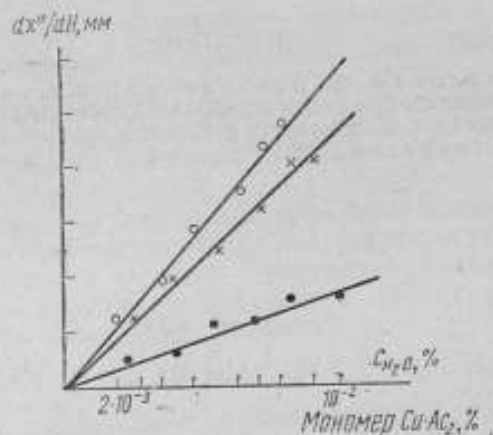


Рис. 1

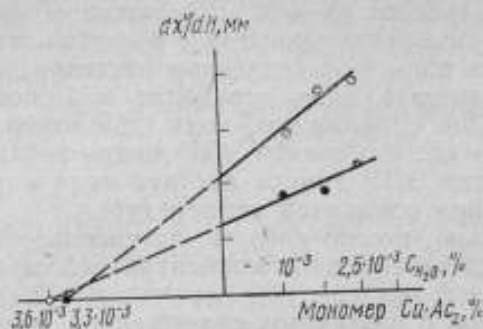


Рис. 2

На рис. 1 показаны экспериментальные зависимости высоты первой производной dx''/dH от содержания воды в ацетоне, диоксане, этиленгликоле, которые для данного диапазона концентрации носят линейный характер.

Второй вариант метода. К пробе, имеющей неизвестное влагосодержание, добавляем два определенных количества воды, вносим столько ацетата меди, чтобы получить двукратный избыток. Снимаем спектры ЭПР, строим график. Отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, показывает истинное содержание воды в органическом растворителе.

На рис. 2 показан второй вариант метода определения содержания воды в ацетоне и диоксане.

Предлагаемый метод определения микроколичеств воды в органических растворителях можно использовать при анализе и аттестации стандартных образцов на содержание воды в диапазоне концентраций 10^{-4} ÷ $5 \cdot 10^{-2}$ об. %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блюменфельд А. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г. „Применение ЭПР в химии“. Новосибирск, СО АН СССР, 1962.
2. Van Niekerk I. N., Shocning F. R. L. „Nature“, 173, 36, 1953.
3. Kato M., Jonassen H. B., Fanning I. C. „Chem. Rev.“, 64, № 2, 99, 1964.

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ АЦЕТАТА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СИГНАЛА ЭПР $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ В НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Экспериментально показано, что при увеличении концентрации воды в растворах ацетона, диоксана, этиленгликоля больше некоторой критической величины порядка 10^{-1} об.% интенсивность сигнала ЭПР от мономера ацетата меди практически остается постоянной (см. рисунок).

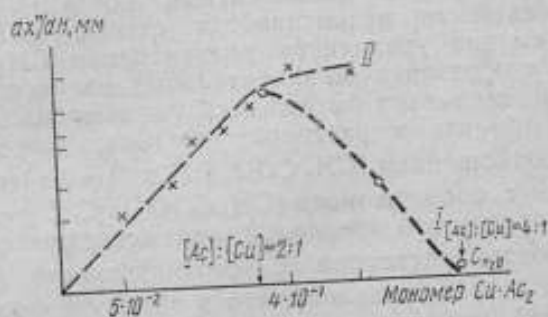
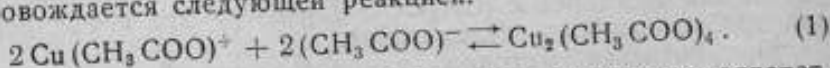


Рис. 1. Интенсивность сигнала ЭПР:

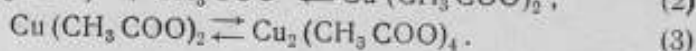
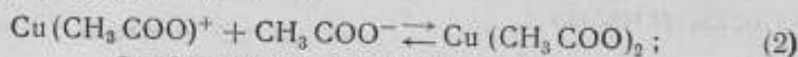
- I — зависимость $\frac{dX''}{dH}$ от концентрации ионов ацетата;
II — зависимость $\frac{dX''}{dH}$ мономера CuAc_2 от концентрации воды в диоксане.

Было найдено, что для предотвращения гидролиза необходимо небольшое количество свободной уксусной кислоты. Ацетат меди присутствует в ацетоне, диоксане и этиленгликоле в димерной форме, причем распределение между растворителями сопровождается следующей реакцией:



Уравнение (1) представляет собой полное равновесие, ответственное за форму констант распределения, но так как распреде-

ление между растворителями не может выполняться без соблюдения общего закона распределения между растворителями, образование димера, вероятно, происходит путем мономерного ацетата меди согласно схеме:



Уравнение (3) представляет собой стадию процесса, имеющего место в органической фазе.

При проведении экспериментальных исследований оказалось, что хотя добавление свободной уксусной кислоты или ацетата натрия и предотвращает гидролиз, но интенсивность сигнала ЭПР от мономера ацетата меди уменьшалась и оказывалась практически равной нулю при отношении $[\text{CH}_3\text{COO}^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 4:1$.

Одной из возможных причин отсутствия сигнала ЭПР в комплексах двухвалентной меди является образование димеров, в которых мономеры взаимодействуют по типу антиферромагнетиков, или даже образуют диамагнитный димер [1].

При уменьшении интенсивности сигнала ЭПР до нуля, происходящем при увеличении концентрации CH_3COO^- , если она связана с образованием значительных количеств диамагнитных димеров, следовало бы ожидать уменьшения эффективного магнитного момента в растворах ацетона, диаксана, этиленгликоля с соотношением $[\text{CH}_3\text{COO}^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 4:1$ по сравнению с растворами с соотношением $[\text{CH}_3\text{COO}^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 2:1$.

Для проверки этого предположения исследовали магнитную восприимчивость растворов с соотношениями $[\text{CH}_3\text{COO}^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 2:1$ и $4:1$. Оказалось, что в обеих системах эффективный магнитный момент меди одинаков (в предположении подчинения систем закону Кюри и при пренебрежении парамагнетизмом, независимым от температуры). Следовательно, при увеличении концентрации ионов ацетата, эффективный магнитный момент меди остается постоянным, а интенсивность сигнала ЭПР уменьшается до нуля. Это говорит о том, что образования диамагнитных димеров в растворах не происходит. Поэтому отсутствие сигнала ЭПР в растворах с отношением $[\text{CH}_3\text{COO}^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 4:1$ при комнатной температуре следует объяснить образованием мономерных ацетокупратных комплексов, обладающих чрезвычайно коротким временем парамагнитной релаксации, хотя вопрос о причинах столь резкого отличия времени релаксации для растворов с $[\text{CH}_3\text{COO}^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 2:1$ и $4:1$, вероятно, требует особого исследования.

Как показано методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [2], для других солей двухвалентной меди имеется значительная делокализация неспаренного электрона на орбиты

лигандов. Делокализация может приводить к уменьшению времени спи-решеточной релаксации T_1 и, следовательно, к увеличению ширины линии сигнала ЭПР. Поэтому время релаксации таких комплексов в растворах будет меньше, чем в твердой матрице, в связи с чем наблюдение сигнала ЭПР в растворе может оказаться невозможным. Отсутствие сигнала ЭПР в растворах ацетона, диоксана, этиленгликоля с $[\text{CH}_3\text{COO}^-]:[\text{Cu}^{2+}] = 4:1$ может быть также связано с низким временем жизни парамагнитного комплекса, которое должно быть меньше времени релаксации.

Таким образом, увеличение отношения $[\text{CH}_3\text{COO}^-]:[\text{Cu}^{2+}]$ от 2:1 до 4:1 в водных растворах ацетона, диоксана и этиленгликоля уменьшает интенсивность сигнала ЭПР до нуля.

Изменения эффективного магнитного момента меди при этом не происходит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кириичникова Н. П., Налбандян Р. М., ЖФХ, 1969, 43, 2256.
2. Schagnoff M., Reiman C. W. J. Chem. Phys., 1967, 46, 2634.

ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ АНАЛИЗЕ В ПОТОКЕ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Известно, что движущийся и, в частности, проточный образец позволяют существенно увеличить сигнал ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [1].

В технологическом контроле применение таких преобразователей, основанных на методе ЯМР, само по себе дает положительный эффект, заключающийся в отсутствии пробоотборника, дистанционности и экспрессности измерений. Эти преимущества могли бы быть использованы при точном количественном анализе изотопного состава жидкостей с низким естественным содержанием таких ядер, как C^{13} , Si^7 , B^{14} , Al^{10} , P^{31} , F^{19} , Li^4 и других, непосредственно в трубопроводе технологической линии. Однако очевидные на первый взгляд преимущества при их использовании для создания высокочувствительной аппаратуры встречают ряд трудностей, а созданная аппаратура не обладает чувствительностью большей, чем чувствительность существующих спектрометров [2]. Это объясняется тем, что обычно в спектрометрах с дифференциальным прохождением спектра для уменьшения влияния шумов сужают полосу пропускания приемника с помощью узкополосных фильтров и синхронных детекторов. Такой способ позволяет улучшить отношение сигнал/шум на один-два порядка. Применение же его в спектрометре с движущимся образцом ухудшает отношение сигнал/шум, так как фаза сигнала флуктуирует по отношению к фазе опорного напряжения из-за флуктуаций расхода.

Выражение для амплитуды сигнала в проточном измерительном преобразователе содержит члены, определяющие фазу сигнала ядерного резонанса в зависимости от времени протекания жидкости через него τ , а также от частоты модуляции Ω [3]

$$A_c = k A_0 \sin[\varphi + \Omega(\tau \pm \Delta\tau)], \quad (1)$$

где k — коэффициент, зависящий от параметров аппаратуры;
 A_0 — максимальная амплитуда сигнала, обусловленная изменением магнитного момента в преобразователе

$$\tau = V_n/q;$$

V_n — эффективный объем измерительного преобразователя;
 q — расход жидкости;
 φ — начальный сдвиг фазы.

Расход жидкости q , а следовательно, и время τ подвержены флуктуациям, природа которых может носить двойной характер. При ламинарном режиме флуктуации возникают только при неустановившемся течении. В случае турбулентных потоков флуктуации расхода могут появиться вследствие турбулентных пульсаций и при установившемся течении. В [4] получена экспериментальная зависимость

$$\sqrt{\overline{u'^2}} = 0,25 u^* \quad (2)$$

где $\overline{u'}$ — средняя пульсация скорости по сечению; u^* — динамическая скорость, которая приводит при гауссовском распределении случайной пульсации расхода к величине максимальной пульсации $\pm 3\%$ от среднего расхода. Из выражения (1) следует, что частота модуляции должна быть возможно меньше для того, чтобы устранить влияние случайных пульсаций расхода.

Несколько лучшие результаты дает способ модуляции суммарной намагниченности непосредственно перед измерительным преобразователем [5]. В этом способе (рис. 1) осуществляется модуляция магнитного момента меандром с изменением его от M^+ до M^- . Жидкость, проходя по трубопроводу 5, поляризуется в поле сильного магнита 4, на выходе из которого в области неоднородного поля для осуществления быстрого адиабатического поворота расположена инвертирующая катушка 6. Высокочастотное поле этой катушки для упрощения будем ме-

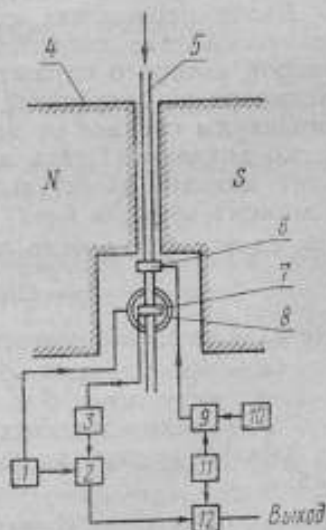


Рис. 1. Схема способа модуляции суммарной намагниченности непосредственно перед измерительным преобразователем.

нять по гармоническому, например, синусоидальному закону, что не изменит общность рассуждений. На выходе катушки 6 суммарный магнитный момент $M(t)$ будет также изменяться по гармоническому закону:

$$M(t) = M_{\text{снх}} \sin \Omega t, \quad (3)$$

где $M_{\text{снх}}$ — компонента намагниченности, приобретенная жидкостью в магните 4. Закон изменения задается генератором низкой частоты 11, который с помощью модулирующего устройства 9 изменяет амплитуду инвертирующего напряжения, создаваемого генератором 10. Затем изменяющийся магнитный момент подается на спидетектор (в данном случае собранный по схеме скрещенных катушек), где возбуждающая катушка 8 питается током генератора 1, а приемная катушка 7 подключена к усилителю высокой частоты 3. Сигнал резонанса в соответствующей фазе поступает на первый синхронный детектор 2, где отделяется не несущая информации постоянная составляющая A_c , обусловленная разбалансом катушек, и переменная $A_0 \sin(\Omega t + \varphi)$, обусловленная изменением магнитного момента во времени

$$A = A_c + A_0 \sin(\Omega t + \varphi). \quad (4)$$

Заметим, что амплитуда сигнала A_0 снимается с синхронного детектора, работающего на высокой частоте, а потому модуляционные эффекты, рассмотренные в работе [3], не имеют места.

Увеличение амплитуды сигнала достигается за счет высокочастотного поля, что также существенно увеличивает чувствительность спектрометра.

Далее переменная составляющая отделяется и в соответствующей фазе подается на второй синхронный детектор 12, опорой которого служит частота Ω , задаваемая генератором 11. Несмотря на отсутствие модуляционных эффектов, зависимость амплитуды сигнала от колебаний расхода все же остается, что легко доказать. Пусть в момент времени $t=0$ магнитный момент выходит из катушки 6 с некоторой начальной фазой φ_0 и в момент времени $t=t_1$ входит в приемную катушку 7. Тогда для сдвига фаз можно записать

$$\varphi = \Omega t_1 + \varphi_0 - \varphi_{01} = \Delta\varphi + \Omega t_1,$$

где φ_{01} — начальное значение фазы опорного напряжения; $t_1 = v/q$;

v — эффективный объем трубопровода, заключенный между катушками 6 и 8;

q — расход жидкости.

Амплитуда сигнала на втором синхронном детекторе будет равна

$$A_c = k A_0 \sin[\Delta\varphi + \Omega v/q], \quad (5)$$

где k — коэффициент, зависящий от параметров регистрирующей аппаратуры.

Из выражения (5) видно, что амплитуда сигнала колеблется при изменении расхода, что эквивалентно появлению шума, зависящего от расхода. Для амплитуд сигналов при колебаниях расхода на величину Δq можно записать:

$$\begin{aligned} A_c' &= kA_0 \sin(\Delta\varphi + \Omega v/q), \\ A_c'' &= kA_0 \sin(\Delta\varphi + \Omega v/q + \Delta q), \end{aligned} \quad (6)$$

откуда величину колебаний амплитуды (шума, зависящего от расхода) запишем в виде

$$\Delta A_c = kA_0 \left\{ \cos[\Delta\varphi + \Omega v/q] \sin \Omega v/q \frac{\Delta q}{q} + 2 \sin \left[\frac{\Omega v}{q} + \Delta\varphi \right] \sin^2 \frac{\Omega v \Delta q}{2q - q} \right\}. \quad (7)$$

Таким образом, для уменьшения колебаний амплитуды ΔA_c имеет-ся также две возможности: уменьшать частоту Ω или в ламинарном режиме течения стабилизировать с высокой точностью расход q .

Оценим, каким же должно быть изменение Δq , чтобы колеба-ния не влияли на точность измерения. Естественно, для этого необходимо выполнение условия $\Delta A_c \simeq A_{ш}$, где $A_{ш}$ — амплитуда шумов схемы на выходе синхронного детектора при $q = \text{const}$.

Из выражения (5) следует, что для получения максимально-го значения амплитуды сигнала A_c необходимо выполнение усло-вия

$$\Delta\varphi + \Omega \frac{v}{q} = n\pi/2, \quad n = 1, 2, 3... \quad (8)$$

Используя выражение (8), из уравнения (7) получаем

$$\frac{\Delta q}{q} = \frac{q}{2\Omega v} \arcsin \sqrt{\frac{1}{2\Psi}}, \quad (9)$$

где $\Psi = \frac{A_c}{A_{ш}}$ — максимальное отношение сигнал/шум на выходе синхронного детектора при $q = \text{const}$.

Если учесть, что $v/q < T_1$, то для наиболее удобных усло-вий наблюдения ЯМР описанным способом, например,

$$\Psi = 5 \cdot 10^2; \quad \Omega = 20_{\text{мг}}; \quad T_1 \approx 1 \text{ сек}; \quad v/q \approx 0,1 \text{ сек},$$

будем иметь:

$$\Delta q/q \% < 0,8.$$

Если условие (8) не выполняется, то отношение $\Delta q/q$ необходи-мо поддерживать с еще более высокой точностью. Для того чтобы применять метод в условиях, когда колебания расхода

будут порядка 5%, необходимо иметь частоты модуляции $\Omega \approx 3\omega_{\text{ст}}$. В заключение оценим реальное отношение сигнал/шум Ψ , если

$$A_c > A_{\text{ш}}.$$

В этом случае для максимального значения A_c имеем:

$$\Psi_p = \frac{A_c}{\Delta A_c} = \frac{1}{(\sqrt{2} \sin \Omega v/q \Delta q/q)^2}. \quad (10)$$

Из выражения (10) видно, что при тех же условиях наблюдения

$$\frac{A_c}{A_{\text{ш}}} = 5 \cdot 10^2; \quad \Omega = 20\omega_{\text{ст}}; \quad v/q = 0,1 \text{ сек}; \quad \tau \approx 1 \text{ сек}.$$

При колебаниях же расхода на 10% мы будем наблюдать сигнал/шум с отношением не более 50. Причем возможны условия, когда шум будет превышать сигнал в два раза.

Таким образом, применение описанного способа детектирования сигнала целесообразно только при очень высоком постоянстве расхода.

Убрать зависимость сигнала ядерного магнитного резонанса в движущемся образце при флуктуациях расхода и получить при этом выигрыш в чувствительности можно лишь за счет структурной избыточности. В ЯМР это свойство характерно только для движущегося образца, так как в принципе позволяет снять одну и ту же информацию на нескольких участках одного и того же трубопровода, где расположены измерительные преобразователи.

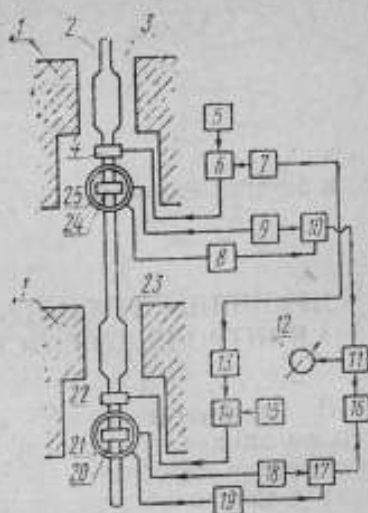
Функциональная схема устройства, использующего этот принцип, приведена на рис. 2. Схема состоит из двух аналогичных блоков. Работа каждого в отдельности ничем не отличается от работы схемы, приведенной на рис. 1. Инверсия магнитного момента в двух сечениях с помощью катушек 4 и 22 (рис. 2) осуществляется напряжением высокой частоты, поступающим от генераторов 5 и 15 в одно и то же время с помощью генератора прямоугольных импульсов низкой частоты 7. (Блок задержек 13 в данной реализации не играет существенной роли.)

Так как катушки 20 и 24 находятся на одинаковом расстоянии от катушек 4 и 22, низкочастотные сигналы, снимаемые с синхронных детекторов 10 и 17, будут синхронны и синфазны. В блоке 16 осуществляется формирование сигнала, принятого за опорный, а перемножение осуществляется в блоке 11. Блок 12 является самописец.

В качестве опорного сигнала в протонсодержащих растворах следует использовать сигнал протонов, как наиболее сильный. Сигнал же может регистрироваться и от других ядер.

Рис. 2. Функциональная схема дифференциального спиндетектора для проточного образца

1 — магниты поляризатора и анализатора;
 2 — трубопровод; 3, 23 — кюветы поляризатора;
 4, 22 — инвертирующие катушки; 5, 15 — генератор высокой частоты; 6, 14 — модулирующие устройства;
 7 — генератор низкой частоты; 8, 18 — приемник сигналов ЯМР с фазовращателем; 16 — усилитель-ограничитель; 9, 19 — генератор высокой частоты;
 10, 17 — синхронный детектор по высокой частоте;
 11 — перемагничивающее устройство; 20, 24 — приемные катушки спиндетектора; 21, 25 — возбуждающие катушки спиндетектора;
 12 — самодвиг, 13 — блок питания.



Таким образом, из рассмотренных схем детектирования нечувствительной к изменениям расхода является только последняя, которая, вероятно, и будет применяться в установках технологического контроля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жерновой А. И., Латмшев Г. Д. Ядерный магнитный резонанс в проточной жидкости. М., Атомиздат, 1964.
2. Жерновой А. И. Спектрометр ЯМР в слабом поле. Изв. АН КазССР. Серия физико-математических наук, № 2, 1963.
3. Поляков А. И., Яковлев Г. И. ЯМР — спектроскопия в движущихся образцах. В сб. «Ядерный магнитный резонанс в движущихся образцах», Алма-Ата, «Наука», 1968.
4. Поляков С. И. Исследование турбулентных пульсаций скорости потока в круглых трубах. «Водоснабжение и санитарная техника», № 12, 1966.
5. Екатеринбург В. В. Авт. свид. № 202572, Бюлл. изобр. № 19, 1967.

ПРИНЦИПЫ ГРАДУИРОВКИ И ЭКСПЛУАТАЦИОННОГО КОНТРОЛЯ ТОЧНОСТИ НЕФТЯНЫХ ВЛАГОМЕРОВ

В настоящее время на нефтедобывающих предприятиях страны внедряется единая схема автоматизации, основанная на применении поточных расходомеров, влагомеров и блочного промыслового оборудования.

Однако практика разработки различных анализаторов состава и свойств веществ показала, что их промышленное применение затрудняется, если эти приборы не обеспечить средствами поверки, особенно в случае применения для поверки новых, нестандартизованных методов. Поэтому параллельно с научно-исследовательскими и опытно-конструкторскими разработками нефтяных влагомеров была начата работа по стандартизации диэлькометрического метода измерения влажности нефти, а также по изучению способов градуировки и поверки нефтяных диэлькометрических влагомеров [1—2].

В основном эта работа проводится в Казанском филиале ВНИИФТРИ и Тбилисском филиале ВНИИМ им. Д. И. Менделеева.

Результатами работы является введенный в действие с 1 января 1970 г. ГОСТ 14203—69 „Нефть и нефтепродукты. Диэлькометрический метод определения содержания воды“. Кроме того, в 1970 г. Учеными Советами указанных институтов утверждены методические указания „По поверке диэлькометрических влагомеров для нефти“.

Конструкторским бюро нефтяной и газовой промышленности (НГП) г. Саратова накоплен определенный опыт по применению искусственных проб для проверки градуировки влагомеров и настройки их на требуемый сорт нефти [3]. Был спроектирован и изготовлен стенд СГ-1, позволяющий готовить искусственную водо-нефтяную эмульсию с заданным содержанием воды (рис. 1).

Стенд состоит из двух самостоятельных частей. Сосуд 3 с лопастной мешалкой 2, вращаемой электродвигателем 1 служит для перевода воды, добавляемой к безводной нефти в дисперсное состояние. Предварительно подготовленная та-

ким образом эмульсия через патрубок и вентиль 4 перепускается в циркуляционную систему, которая содержит центробежный насос 5, связанный короткими патрубками с проточным датчиком влагомера 6. Испытания влагомера производятся после закрытия перепускных кранов путем создания потока эмульсий через датчик. Показания прибора сравниваются с содержанием воды в приготовленной эмульсии, рассчитанным по исходным объемам безводной нефти и воды, взятых для опыта.

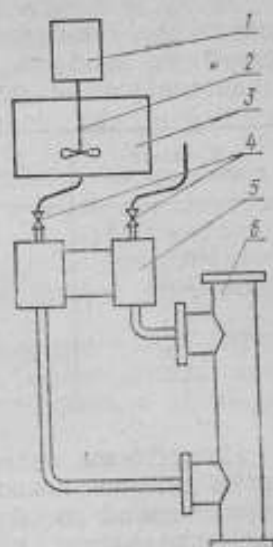


Рис. 1. Стенд СГ-1.

В процессе испытания стенда проверялась степень измельчения частиц воды в эмульсии и соответствие влажности расчетной. Преобладающий радиус частиц составлял, как и в естественных условиях, величину порядка 10–15 мкм. В условиях конструкторского бюро не было возможности проводить анализы на влажность методами повышенной точности, например, по Фишеру, поэтому пришлось применять косвенный метод контроля по емкости датчика с эмульсией. Для этого предварительно измерялись рабочие и паразитная емкости датчика, а по емкости датчика с эмульсией вычислялась ее влажность W в соответствии с выражением, справедливым до $W < 15\%$:

$$W = \frac{1}{3\epsilon_n C_p} (C_1 - C_n - \epsilon_n C_p),$$

где C_1 — емкость датчика с эмульсией; C_p , C_n — рабочая и паразитная емкости соответственно; ϵ_n — диэлектрическая проницаемость безводной нефти данного сорта.

Проверка стенда проведена на эмульсиях с содержанием воды до 3%. В результате проверки установлено, что стенд занижает содержание воды по сравнению с расчетным. Это можно объяснить неполным опорожнением стенда при переходе на новую влажность. Остаток эмульсии на стендах довольно стабилен и составляет около 5% от общего объема стенда. Для учета этого остатка при расчете исходных количеств воды и нефти каждого сорта была отработана специальная методика, имеющая то преимущество, что для приготовления последующих проб использовалась не безводная нефть, а в предыдущую пробу добавлялась расчетное количество воды. Этим значительно экономилось количество безводной нефти, требуемое для поверки или градуировки одного

влажмера. Опыты по проверке точности приготовления искусственных проб на стенде СГ-1 с учетом остатка эмульсии дали следующие результаты:

Расчетная влажность, %	Емкость C_d , пф	Измеренная влажность, %	Влажность по Дину и Старку, %
0	126,4	0	—
0,5	129,0	0,52	0,53
1,0	132,23	0,88	1,10
1,5	135,23	1,41	1,58
2,0	127,97	1,94	1,78
2,5	130,61	2,42	2,54
3,0	133,67	2,95	2,64

Из таблицы видно, что теоретически рассчитанная по емкости датчика влажность хорошо согласуется с влажностью, определенной по объему приготовленной эмульсии. Параллельное определение влажности по Дину и Старку показывает неприемлемость последнего метода для контроля влажности при градуировке и поверке влажмеров. Поправки на остаточный (несливаемый) объем жидкости в стенде следует учитывать и при пользовании методическими указаниями „По поверке дилькометрических влажмеров для нефти“.

Датчик от влажмера УВН-1 имел следующие параметры:

$$C_p = 44,0 \text{ пф},$$

$$C_n = 27,4 \text{ пф}.$$

Использовалась соколовогорская нефть с $\epsilon_n = 2,25$.

В практику эксплуатации нефтяных дилькометрических влажмеров [3] входят калибровочные приспособления (рис. 2), представляющие собой емкостные эквиваленты датчика, соответствующие оцифрованным точкам шкалы и подключаемые взамен датчика на вход измерительного блока.

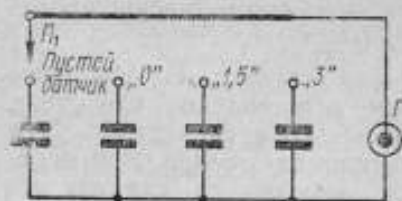


Рис. 2. Схема калибровочного приспособления, примененного в комплекте с поточным влажмером УВН-1.

Приспособление имеет одинаковое с емкостным датчиком соединительное гнездо, через которое к входу измерительного блока подключается один из четырех конденсаторов, выбираемых с помощью переключателя P_1 . Величина их подбирается такой, чтобы исправный и настроенный влажмер показывал соответственно 0, 1,5 и 3% влажности. Для сырой нефти реперными точками являются

0, 7,5 и 15% на первом диапазоне и 0,30 и 60% — на втором. Большое удобство создает установленный дополнительный конденсатор, соответствующий по емкости датчику с воздухом, не имеющему загрязнения электродов. Он дает возможность проверять чистоту датчика с помощью самого влагомера без его разборки. Очень важно, чтобы конструкция влагомера была выполнена с учетом операций по тарировке и эксплуатационному контролю точности влагомеров, о которых говорилось выше. Это означает, что должны быть предусмотрены возможно более простое подключение емкостных эквивалентов взамен датчика, приспособление для отбора проб и опорожнения датчика на стенде.

В разработанном унифицированном влагомере типа УВН-1 предусмотрены конструктивные элементы, облегчающие применение описанных приемов в процессе эксплуатации прибора.

Выводы

Применение искусственных проб для поверки и градуировки нефтяных влагомеров является той мерой, которая существенно ускоряет пуск этих приборов в эксплуатацию.

Для проверки исправности и контроля точности измерения в межповерочный период удобно пользоваться калибровочными приспособлениями на базе емкостных эквивалентов датчика влагомера.

С целью уточнения технологии приготовления аттестованных искусственных проб и операций по их применению целесообразно организовать, например, в Казанском филиале ВНИИФТРИ, пробную поверку приборов по методическим указаниям „По градуировке и поверке дизелькометрических влагомеров для нефти“.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мелкумян В. Е. „Измерительная техника“, 1968, № 6.
2. Мелкумян В. Е., Клузьман И. Ю., Ковылов Н. Б. „Измерительная техника“, 1969, № 8.
3. Клузьман И. Ю., Ковылов Н. Б. Дизелькометрические нефтяные влагомеры. М., ВНИИОЭНГ, 1969.

К СТАНДАРТИЗАЦИИ ДИЭЛЬКОДИНАМИЧЕСКОГО МЕТОДА ОБНАРУЖЕНИЯ СЛЕДОВ ВОДЫ В НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТАХ

В настоящее время для определения присутствия воды в нефти и нефтепродуктах существуют четыре стандартизованных метода: азеотропной дистилляции, называемый также методом Дина и Старка (ГОСТ 2477—65), гидридкальциевый (ГОСТ 7822—55 и ГОСТ 8287—57), диэлькометрический (ГОСТ 14203—69) и метод потрескивания (ГОСТ 1547—42 и ГОСТ 1548—42).

Первые три метода — количественные, а метод потрескивания — качественный.

Наиболее широкое распространение получил метод Дина и Старка, так как он является абсолютным методом и аппаратура его очень проста. К сожалению, в ГОСТ 2477—65 не указываются ни точность, ни чувствительность метода. В нем лишь дано указание на расхождение между двумя параллельными пробами, которое не должно превышать одного верхнего деления ловушки. С учетом делений ловушки (ГОСТ 1594—69) это означает, что при определении малых влажностей (от 0 до 0,3%) допустимое расхождение не должно превышать 0,03%, которое естественно принять за величину чувствительности метода. Однако опыты, проведенные в КБ нефтяной и газовой промышленности* (НГП) (г. Саратов), в Саратовском политехническом институте и Казанском филиале ВНИИФТРИ показывают, что реальная точность и чувствительность метода Дина и Старка в 5—8 раз превосходит допустимое по стандарту расхождение.

В стандартах на гидридкальциевый метод также указываются только допустимые расхождения между параллельными определениями. Однако в литературе [1] приводятся результаты сопоставления данных этого метода с полученными по методу Фишера, из которых следует, что порог чувствительности гидридкальциевого метода не выше, чем 0,01% влажности даже без учета порога чувствительности метода Фишера.

В стандарте на метод потрескивания также не указан порог чувствительности, поэтому в КБ НГП проводились опыты, которые показали сильную зависимость порога чувствительности от размеров глобул воды в продукте. Например, при исследовании эмульсий с диаметром дисперсных частиц 5—10 мкм порог чувствительности для трансформаторного масла равен 1%, а для нефти — 2%.

При исследовании эмульсий диаметром частиц 20—30 мкм для трансформаторного масла установлен порог чувствительности 0,05%, а для нефти — 0,2%. Эти опыты показывают, что метод потрескивания нельзя применять в качестве чувствительного метода при анализе высокодисперсной эмульсии, которая часто встречается на практике, особенно при малых влагосодержаниях.

Диэлькометрический метод в области малых влагосодержаний также нельзя использовать, так как при измерении эмульсии с влажностью 0,1% изменение диэлектрической проницаемости продукта всего на 1% приводит к погрешности измерения, достигающей 300%.

Из сказанного видно, что все стандартизованные методы непригодны для определения следов влаги в нефти и нефтепродуктах.

В конструкторском бюро нефтяной и газовой промышленности (г. Саратов) был предложен и разработан диэлькодинамический метод обнаружения следов влаги в нефти и нефтепродуктах [2], основанный на зависимости диэлектрической проницаемости эмульсии от взаимного расположения частиц воды в ней.

Как известно [3], диэлектрическая проницаемость эмульсии при равномерном распределении сферических глобул воды описывается выражением:

$$\varepsilon = \varepsilon_n \left(1 + 3W \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_n}{\varepsilon_n + 2\varepsilon_n} \right), \quad (1)$$

где ε , ε_n , ε_n — диэлектрическая проницаемость эмульсии, воды и нефти соответственно; W — влажность эмульсии. Если глобулы воды в эмульсии сгруппируются в виде цепочек, расположенных вдоль силовых линий электрического поля, то диэлектрическая проницаемость эмульсии определится выражением [3]:

$$\varepsilon = \varepsilon_n \left(1 + \frac{W}{\frac{\varepsilon_n}{\varepsilon_n - \varepsilon_n} + n_x} \right), \quad (2)$$

где n_x — фактор формы, зависящий от вытянутости цепочки частиц вдоль силовой линии.

Величина n_x при группировке дисперсных частиц в цепочки, состоящие из m глобул, может быть выражена:

$$n_x = \frac{1-e^2}{2e^3} \left[\ln \frac{1+e}{1-e} - 2e \right], \quad (3)$$

где $e = \sqrt{1 - \frac{1}{m^2}}$ — эксцентриситет эквивалентного эллипсоида, описанного вокруг цепочки из частиц воды. Для случая $m \gg 1$ выражение (3) принимает более простой вид

$$n_x = \frac{\ln 2m - 1}{m^2}. \quad (4)$$

Разница между диэлектрической проницаемостью эмульсии до и после выстраивания глобул воды в соответствии с выражениями (1) и (2) определится выражением:

$$\Delta \epsilon = W \epsilon_n \frac{(1 - \epsilon_n / \epsilon_w)^2}{1 + 2\epsilon_n / \epsilon_w} \cdot \frac{1 - 3n_x}{1 + (\epsilon_w / \epsilon_n - 1)n_x}. \quad (5)$$

Учитывая, что $\epsilon_w \gg \epsilon_n$, выражение (5) можно записать в виде:

$$\Delta \epsilon = W \epsilon_n \left(1 - 4 \frac{\epsilon_n}{\epsilon_w} \right) \frac{1 - 3n_x}{1 + (\epsilon_w / \epsilon_n - 1)n_x} = K \epsilon_n W, \quad (6)$$

откуда следует, что приращение диэлектрической проницаемости за счет группировки частиц в цепочки пропорционально влажности W и поэтому может служить мерой для определения влажности. Важной особенностью является то обстоятельство, что $\Delta \epsilon$ слабо зависит от ϵ_n и пропорционально ϵ_w .

Зависимость коэффициента K , входящего в выражение (6), от m для двух граничных значений диэлектрической проницаемости нефти $\epsilon_n = 2,1$ и $\epsilon_n = 2,4$, приведена на рис. 1. Из ри-

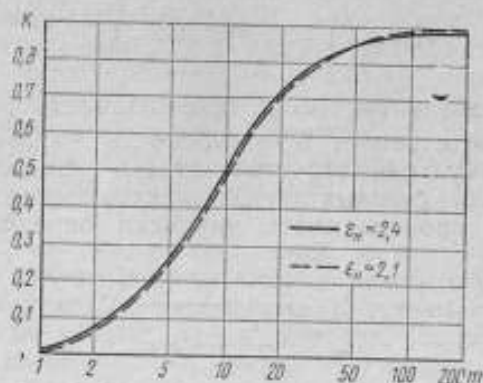


Рис. 1. Зависимость коэффициента пропорциональности от числа глобул воды в цепочке.

сунка видно, что значение K очень мало зависит от диэлектрической проницаемости нефтепродукта.

Выстраивание глобул воды в цепочку можно обеспечить, помещая эмульсию в сильное неоднородное электрическое поле, где они испытывают действие силы, направленной в сторону увеличения напряженности поля [4].

Приведенные ниже результаты получены с преобразователем, электрическое поле которого образовано системой квадрупольных линз. Напряженность поля в такой линзе в декартовой системе координат с центром на оси симметрии определяется выражением [5]:

$$E(x, y) = \frac{2U}{l} \sqrt{x^2 + y^2}, \quad (7)$$

где l — расстояние от центра линзы до электрода с потенциалом U . Если рассматривать глобулы воды радиуса a как диполь с моментом P , то сила, действующая на нее со стороны поля $E(x, y)$, может быть записана следующим образом:

$$f_x = 4\pi a^3 \epsilon E \frac{dE}{dx}. \quad (8)$$

Кроме того, глобула воды в нефти испытывает действие силы тяжести f_g

$$f_g = \frac{4}{3} \pi a^3 (\rho_w - \rho_n) g, \quad (9)$$

где ρ_w, ρ_n — плотности воды и нефти; g — ускорение силы тяжести.

Полагая, что при равенстве этих сил глобулы воды будут достигать электродов и образовывать цепочки, можно при учете выражения (7) записать условие группировки в виде

$$U = \sqrt{\frac{P}{12\epsilon} \cdot \frac{\rho_w - \rho_n}{a}} g. \quad (10)$$

В центре квадрупольной линзы напряженность поля равна нулю, и глобула, находящаяся там, движется только под действием силы тяжести. Поскольку это положение неустойчиво, глобула при малейшем отклонении от оси симметрии линзы начинает двигаться к электроду по кривой, приближающейся к горизонтальной линии по мере своего продвижения к электроду. Достигнув электрода, глобула изменяет первоначальную картину поля, т. е. увеличивает неоднородность поля. Находящиеся поблизости глобулы будут устремляться к ней, образуя цепочку.

Этот процесс группировки дисперсных частиц в бусиновые цепочки, располагающиеся вдоль силовых линий поля, описан в работах [6, 7].

При определенной влажности продукта количество дисперсных частиц m , сгруппированных в цепочку, будет тем больше, чем меньше их размеры. Можно показать, что при влажности эмульсии $W=0,005\%$ могут образоваться цепочки из 30 глобул воды, если их размеры не превосходят 8 $\mu\text{м}$. Из сказанного следует, что диспергированные частицы воды обнаруживают свое присутствие в нефтепродукте, если последний подвергнут действию сильного неоднородного электрического поля. Наличие частиц воды в нем может быть установлено по вызываемому группировкой частиц увеличению диэлектрической проницаемости продукта. Последнее легко измерить, используя установку, схематически показанную на рис. 2.

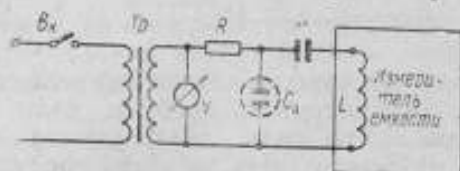


Рис. 2. Схема установки для измерения диэлектрической проницаемости.

Напряжение промышленной частоты через повышающий трансформатор T_r подается на емкостной преобразователь, электроды которого образуют неоднородное поле. Величина напряжения контролируется вольтметром V . Емкость преобразователя с продуктом определяется измерителем емкости, в качестве которого удобно использовать прибор типа Е12-1А.

При емкости преобразователя $C_n=300 \text{ пф}$, элементы развязки R и C_1 с номиналами $R=100 \text{ ком}$ и $C_1=3000 \text{ пф}$, обеспечивают защиту входной цепи измерителя Е12-1А от действия высокого напряжения промышленной частоты и не более, чем на 10% занижают измеряемую емкость.

Напряжение на электродах преобразователя U , рассчитанное по выражению (10) при $l=3$, $x=0,6 \text{ мм}$, $\rho_n=1$, $\rho_n=0,85 \text{ г/см}^3$ и $\epsilon_n=2,5$, равно примерно 800 в.

Первоначально определялась нестабильность показаний измерителя емкости, которая за 1–1,5 ч работы не превысила 0,05 пф .

При рабочей емкости преобразователя $C_p=100 \text{ пф}$, $\epsilon_n=80$, $K=0,8$ с помощью выражения (6) можно определить, какой влажности соответствует это приращение емкости:

$$W = \frac{\Delta C}{C_p \cdot \epsilon_n K} = \frac{0,05}{100 \cdot 80 \cdot 0,8} \approx 0,001\% \quad (11)$$

Поскольку чувствительность диэлектродинамического метода оценена в 0,005%, инструментальная погрешность, меньшая в 5 раз, представляется вполне допустимой.

Испытание безводных продуктов (нефть, керосин, бензин марок „Калоша“ и Б-70, трансформаторное масло, смесь бензин-мазут, соляровое масло, масло АС-8) показало, что при заполнении ими преобразователя емкость последнего меняется не более, чем на 0,05 пф за время от 40 до 200 мин.

Была проделана также серия опытов по определению приращения емкости преобразователя, заполненного эмульсиями с известным значением влажности. Эмульсии готовились из безводных продуктов и дозированных объемов воды перемешиванием на механических мешалках, режим работы которых обеспечивал основной массе глобул воды размеры 5—20 мкм. Контроль размеров проводился с помощью микроскопа.

Зависимость приращения емкости преобразователя приведена на рис. 3.

Из рис. 3а видно, что уже в первые несколько минут происходит существенное изменение емкости, поэтому продукт, содержащий диспергированную влагу в количестве 0,005—0,1%, достаточно испытывать в течение 10 мин для получения приращений емкости, в 2—3 раза превосходящих изменение емкости за счет нестабильности прибора.

Зависимость $\Delta C_{\max} = f(W)$ (рис. 3б), показывающая, что ΔC_{\max} практически линейно растет с влажностью, позволяет найти коэффициент K из экспериментальных данных. Из выражения (11) получим:

$$K = \frac{\Delta C_{\max}}{C_p \varepsilon_n W}$$

Подставляя $\Delta C_{\max} = 7,48$ пф для $W = 0,1\%$ и учитывая, что $C_p = 115$ пф, получим $K = 0,81$.

Из рис. 1 видно, что этому значению K соответствует $m = 32$, что близко к наблюдаемым размерам цепочек. Этот расчет подтверждает правильность основных теоретических предпосылок.

Аналогичные зависимости были получены на искусственных эмульсиях солярового и трансформаторного масел. Результаты испытаний некоторых консистентных смазок, разбавленных для уменьшения вязкости бензином, приведены ниже:

Продукт	ΔC за 10 мин, пф
Смазка „Нигрол“ + бензин в отношении 1:1	0,15
Смазка „Нигрол“ + 0,1% воды (эмульсия)	0,21
Эмульсия + бензин в отношении 1:2	0,53
Эмульсия + бензин в отношении 1:3	0,44
Масло АС-8 + 0,01% воды (эмульсия)	1,86
Эмульсия + бензин в отношении 1:2	0,12
Смазка „Солидол“ + 0,1% воды + бензин в отношении 1:1	0,22
Смазка „Солидол“ + 0,1% воды + бензин в отношении 1:2	0,10

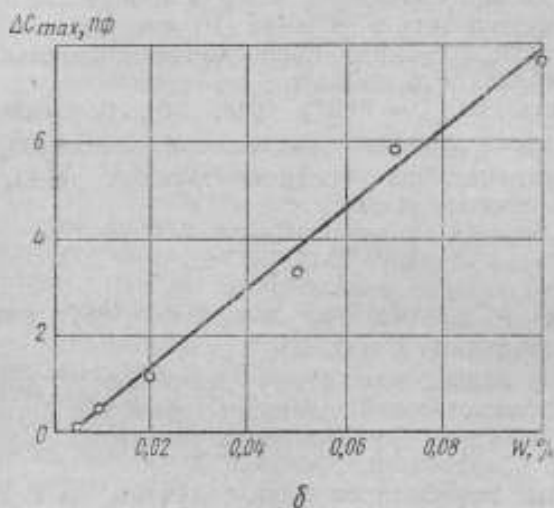
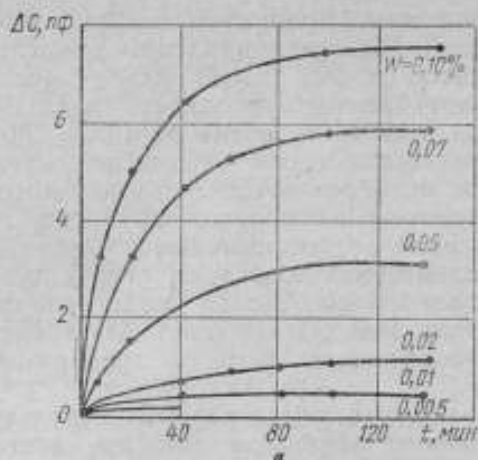


Рис. 3. Зависимость приращения емкости преобразователя:
 а — для нефтяной эмульсии с различным содержанием воды от времени;
 б — от влагистости нефтяной эмульсии.

Дизельдинамический метод может быть применен и для обнаружения влаги в консистентных смазках после разведения последних органическими безводными растворителями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Митчелл Дж., Смит Д. Акватметрия, М., ИИЛ, 1952.
2. Кругман И. Ю., Ковылов Н. Б., Соколов И. Л. Авт. свид. № 280992, Бюлл. изобр. № 28, 144, 1970.

3. Клугман И. Ю. Метрологическое обоснование диэлькометрического метода измерения влажности нефти. Автореферат канд. дисс., Куйбышев, 1966.

4. Стреттон Дж. А. Теория электромагнетизма, М.—Л., Гостехиздат, 1948.

5. Кельман В. М., Явор С. Я. „Электронная оптика“. М.—Л., АН СССР, 1963.

6. Гиндин Л. Г., Френкель Я. И., Шпанская О. А. ЖТФ, XX, 8, 1950, стр. 934—937.

7. W. Krasny-Ergen, Ann. Physik, 27, 1963, P. 459.

ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ОТ ЧАСТОТЫ

Изучению диэлектрической проницаемости нефтяных эмульсий посвящен ряд работ [1—4]. Однако в них не приводятся ни схема измерения, ни схема замещения диэлектрика. Известно [5], что при измерении ϵ необходимо учитывать схему измерения и схему замещения диэлектрика, если измерения проводятся в диапазоне частот с тангенсом угла потерь $> 0,1$. Если схема измерения последовательная, а схема замещения диэлектрика параллельная, то

$$C_{\text{пар}} = \frac{C_{\text{пос}}}{1 + \text{tg}^2 \delta} \quad (1)$$

Только для малых $\text{tg} \delta$ можно считать, что $C_{\text{пар}} = C_{\text{пос}}$. В настоящей работе приведены экспериментальные результаты измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь нефтяных эмульсий с большим влагосодержанием в диапазоне частот $2 \cdot 10^2 - 8 \cdot 10^7$ гц. При малых влажностях (до 6%) нефтяные эмульсии хорошо описываются формулой Вагнера

$$\epsilon = \epsilon_n (1 + 3W) \quad (2)$$

на низких частотах и

$$\epsilon = \epsilon_n \left(1 + 3W \frac{\epsilon_n - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_n + 2\epsilon_{\infty}} \right) \quad (3)$$

на высоких частотах.

Переход от выражения (3) к выражению (2) осуществляется при $\epsilon_{\infty} \rightarrow \infty$. При больших влажностях необходимо учитывать взаимодействие между глобулами воды, поэтому формула будет сложнее выражений (2) и (3).

Диэлектрическая проницаемость и $\text{tg} \delta$ нефтяных эмульсий измерялись на мостах с тесной индуктивной связью [6] (рис. 1) и измерителе добротности типа Е9—5А.

В диапазоне частот $2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^4$ гц в качестве сердечника моста использовалось трансформаторное железо, $10^5 - 10^6$ гц —

ферритовое кольцо с $\mu = 2000$, а при частотах $1,5 \cdot 10^7 - 8 \cdot 10^7$ ци — измеритель добротности Е9-5А. В диапазоне звуковых частот мост питался от звукового генератора типа ЗГ-10, а в диапазоне радиочастот — от генератора стандартных сигналов типа Г4-1А, в качестве индикатора использовался катодный вольтметр ВЗ-7 со шкалой 1 мв .

Для случая параллельной схемы замещения диэлектрика (рис. 2) емкость преобразователя с диэлектриком

$$C_x = \frac{C_{u_1}}{1 + \text{tg}^2 \delta_{u_1}} - C_{u_2} + \frac{C_0}{1 + \text{tg}^2 \delta_{u_1}} - C_0 \quad (4)$$

$$\text{tg} \delta_x = \frac{C_{u_1} - \frac{C_{u_1}}{1 + \text{tg}^2 \delta_{u_1}} + C_0 + C_x}{C_x} \text{tg} \delta_{u_1} - \frac{C_0}{C_x} \text{tg} \delta_{u_1} \quad (5)$$

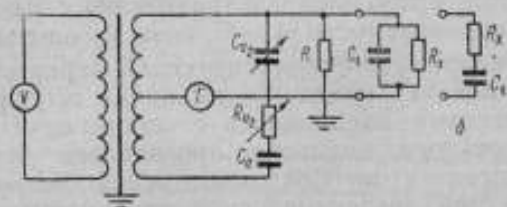


Рис. 2. Схема моста с подключенным диэлектриком:

а — параллельная, б — последовательная схемы замещения. C_{u_1} и R_{u_1} — емкость конденсатора и сопротивление при балансе моста с диэлектриком.

где

$$\begin{aligned} \text{tg} \delta_{u_1} &= 2\pi f C_0 R_{u_1}; \\ \text{tg} \delta_{u_2} &= 2\pi f C_0 R_{u_2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Если схема замещения диэлектрика последовательная, то в соответствии с выражением (1)

$$C_x = C'_x (1 + \text{tg}^2 \delta_x), \quad (7)$$

где C'_x — емкость, вычисленная по формуле (4).

Значение $\text{tg} \delta_x$ в этом случае вычисляется по формуле (5), так как величина $\text{tg} \delta_x$ не зависит от схем измерения и замеще-

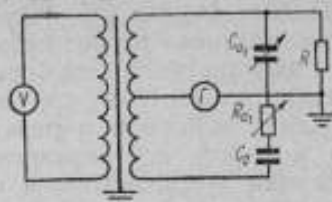


Рис. 1. Схема моста с тесной индуктивной связью:

C_0 — эталонный переменный воздушный конденсатор; R — сопротивление утечки, проявляющееся в основном на низких частотах; R_{u_1} — магазин сопротивлений; C_0 — конденсатор постоянной емкости; C_{u_1} и R_{u_1} — значения величин емкости конденсатора и сопротивления при балансе моста без диэлектрика.

ния диэлектрика [5]. При измерении диэлектрика на куметре пользовались расчетными формулами, взятыми из инструкции по эксплуатации прибора Е9-5А с учетом схемы замещения диэлектрика. Предварительно была проведена проверка установки с помощью образцовых конденсаторов и сопротивлений, из которых составлялись последовательные и параллельные цепочки с $\text{tg } \delta$, лежащим в пределах 0,1-1,5 и емкостью от 10 до 50 пф, что соответствовало ожидаемым значениям емкости и потерь.

В области звуковых частот $2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^4$ гц получена относительная погрешность измерения емкости до +6%, а измерения $\text{tg } \delta$ — до +15%.

В области радиочастот $10^5 - 10^6$ гц получена относительная погрешность измерения емкости (+3,5) — (-6)%, а измерения $\text{tg } \delta$ (+3,5) — (-10)%.

Измерения на куметре в диапазоне частот $1,5 \cdot 10^7 - 8 \cdot 10^7$ гц показали относительную погрешность измерения емкости $\pm 6\%$, а измерения $\text{tg } \delta$ — до 25%.

После проверки установки была проведена градуировка датчика. Датчик представлял собою плоский конденсатор, смонтированный в корпусе из оргстекла с расстоянием между электродами 1 см и площадью электродов 18 см².

При измерении нефтяных эмульсий наблюдаются коагуляционные явления, приводящие к временному увеличению диэлектрической проницаемости [6-8], поэтому опыты необходимо проводить при непрерывно циркулирующей через датчик эмульсии. В датчике имелись входной и выходной штуцеры, которые резиновыми шлангами соединялись с шестеренчатым насосом, с помощью которого эмульсия прогонялась через датчик. Датчик градуировался по Соколовогорской безводной нефти с хорошо известной диэлектрической проницаемостью, равной 2,25 при температуре 25° С. В результате градуировки получились следующие значения рабочей и паразитной емкости: $C_p = 1,38$ и $C_n = 8,7 - 6,38$ пф. Паразитная емкость имеет свое значение на каждой частоте и плавно уменьшается с увеличением частоты, что можно объяснить влиянием утечек. Проходя через установку, эмульсия нагревалась, для охлаждения ее применялась водяная баня и вентилятор. Температура опытов колебалась в пределах 25-33° С, причем от начала до конца каждого опыта температура менялась не более чем на 2° С.

Результаты измерений на Соколовогорской, Жирновской ($\epsilon_n = 2,44$) и Мартышинской ($\epsilon_n = 2,5$) эмульсии приведены на рис. 3 и в таблице.

Из рисунка видно, что все нефтяные эмульсии имеют две области дисперсии: на частотах до 10^3 гц и в диапазоне $10^6 - 2 \cdot 10^7$ гц. Очевидно дисперсию на низких частотах можно объяснить приэлектродной поляризацией [8]. Дисперсия на вы-

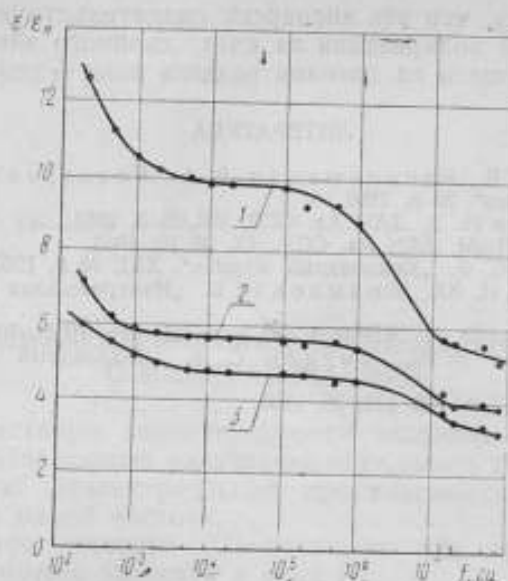


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости нефтяных эмульсий от частоты:

1 — Соколовогорская ($W = 50\%$); 2 — Жирновская ($W = 50\%$); 3 — Мартыновская ($W = 50\%$);

соких частотах зависит от сорта нефти и ее нельзя объяснить с помощью потерь (поверхностная поляризация), как это делается в [8].

Частота, гц	Эмульсия									
	Соколовогорская $W = 30\%$		Соколовогорская $W = 40\%$		Соколовогорская $W = 50\%$		Жирновская $W = 50\%$		Мартыновская $W = 50\%$	
	ϵ	$\text{tg } \delta$	ϵ	$\text{tg } \delta$	ϵ	$\text{tg } \delta$	ϵ	$\text{tg } \delta$	ϵ	$\text{tg } \delta$
$2 \cdot 10^2$	8,67	0,99	16,30	0,91	28,30	0,88	17,30	0,49	14,85	0,33
$5 \cdot 10^2$	7,30	0,75	12,30	0,59	25,20	0,49	15,10	0,31	13,65	0,33
10^3	7,43	0,46	12,65	0,37	23,70	0,29	14,35	0,25	12,90	0,22
$2 \cdot 10^3$	7,04	0,25	12,20	0,18	22,90	0,18	14,00	0,13	12,40	0,09
$5 \cdot 10^3$	7,05	0,13	12,30	0,11	22,70	0,11	13,95	0,08	12,05	0,05
10^4	7,12	0,07	12,16	0,07	22,35	0,06	13,90	0,06	12,02	0,04
$2 \cdot 10^4$	6,87	0	13,25	0	22,10	0	13,88	0	11,72	0
10^5	7,13	0,03	12,05	0,04	22,00	0,04	13,70	0,07	11,80	0,07
$2 \cdot 10^5$	7,19	0,03	13,30	0,05	20,70	0,06	13,40	0,06	11,85	0,06
$5 \cdot 10^5$	7,49	0,07	12,60	0,07	20,80	0,08	13,80	0,15	11,30	0,12
10^6	7,21	0,05	12,20	0,04	20,00	0,12	13,15	0,08	11,45	0,05
$1,5 \cdot 10^7$	6,57	0,04	9,54	0,06	12,90	0,10	10,50	0,05	9,48	0,04
$2 \cdot 10^7$	6,04	0,03	9,61	0,07	12,75	0,14	9,50	0,05	8,82	0,04
$5 \cdot 10^7$	6,02	0,02	8,45	0,07	12,60	0,07	9,90	0,03	8,38	0,02
$8 \cdot 10^7$	5,74	0,02	8,04	0,04	11,60	0,03	9,65	0,02	8,46	0,01

Нам кажется, что эта дисперсия свидетельствует о наличии дополнительной поляризации за счет двойного электрического слоя, возникающего на границе раздела вода — нефть.

ЛИТЕРАТУРА

1. Губин В. Е., Качинашвили В. А., Бондаренко П. М. Изв вузов, „Нефть и газ“, № 8, 1968.
2. Мухтаров И. А. ДАН Аз. ССР, VII, № 3, 1951.
3. Иманов И. М. ДАН Аз. ССР, IX, № 10, 1953.
4. Хмуни С. Ф. „Коллоидный журнал“, XXI, № 6, 1959.
5. Клугман И. Ю., Ковылов Н. Б. „Измерительная техника“, 1970, № 5.
6. Фрадкина Э. М. ЖЭТФ, т. 20, вып. 11, стр. 1011—1018, 1950.
7. Фрадкина Э. М., Хмуни С. Ф. „Коллоидный журнал“, XVIII, № 5, 1956.
8. Нагаї Т., Коїл Z. 171, 23, 1960.

О СВЯЗИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ВОДЫ С МИНЕРАЛИЗАЦИЕЙ

Водные растворы характеризуются наличием значительных потерь, не позволяющих однозначно определить действительную составляющую диэлектрической проницаемости (ДП) путем измерения на одной частоте.

Комплексное значение ДП вещества при ориентационной поляризации можно записать в виде [1]:

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} - j \frac{\omega\tau(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} - j \frac{S\sigma}{\omega} \quad (1)$$

где ε_0 — ДП вещества на нулевой частоте;

ε_{∞} — ДП вещества на очень высоких частотах, где ориентационная поляризация перестает действовать из-за инерционности;

τ — время релаксации;

σ — удельная проводимость материала;

S — переводной коэффициент, зависящий от выбора системы единиц.

Для воды и водных растворов $\varepsilon_0 \gg \varepsilon_{\infty}$ и выражение (1) можно упростить:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_0}{1 + (\omega\tau)^2} - j \frac{\omega\tau\varepsilon_0}{1 + (\omega\tau)^2} - j \frac{S\sigma}{\omega} \quad (2)$$

Из рис. 1, где приведены значения выражений (1) и (2) для разных частот, видно, что упрощенную формулу (2) можно с успехом применять в диапазоне частот от 0 до 10^{11} гц, т. е. практически во всем радиодиапазоне.

Емкость конденсатора, заполненного веществом, ДП которого определяется по формуле (2), имеет комплексное значение:

$$\bar{C} = \bar{\varepsilon}C_p = \frac{\varepsilon_0 C_p}{1 + (\omega\tau)^2} - j \frac{\omega\tau\varepsilon_0 C_p}{1 + (\omega\tau)^2} - j \frac{S\sigma}{\omega}, \quad (3)$$

где C_p — рабочая емкость конденсатора.

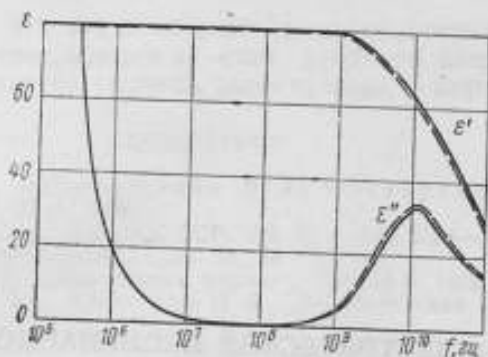


Рис. 1. Зависимость активной ϵ' и реактивной ϵ'' составляющих ДП воды от частоты:

— точная; - - - - приближенная.

Частотная характеристика, описываемая выражением (3), соответствует схеме, показанной на рис. 2. Действительно:

$$\bar{C} = \frac{y}{j\omega} = \frac{C}{1 + (\omega Cr)^2} - j \frac{\omega Cr^2}{1 + (\omega Cr)^2} - j \frac{1}{\omega R}. \quad (4)$$

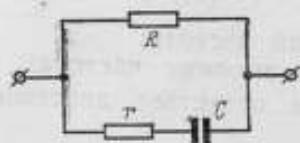


Рис. 2. Эквивалентная схема диэлектрика (воды).

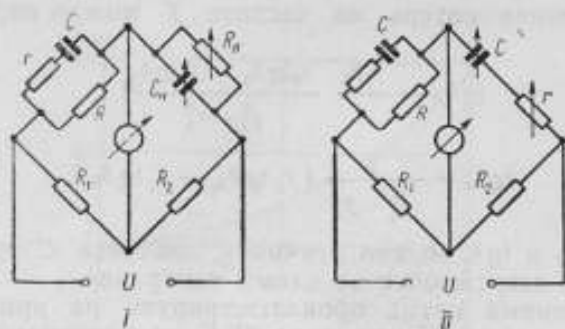
Следовательно,

$$\epsilon = \frac{C}{C_p}; \quad \tau = Cr; \quad \sigma = \frac{1}{C_p SR}. \quad (5)$$

Таким образом, диэлектрические параметры водных растворов можно определить, если известны значения C , r и R для схемы рис. 2, являющейся эквивалентной схемой диэлектрика. Измерительные схемы с точки зрения потерь могут быть разбиты на две группы [2]: с параллельным и последовательным включением потерь. Особенности работы каждой группы удобно проследить на примере мостовых схем (рис. 3). У первой группы баланс моста наступает при

$$C_n = \frac{C}{1 + (\omega Cr)^2} = \frac{C}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta_r}; \quad (6)$$

$$R_n = \frac{R}{1 + \frac{\operatorname{tg} \delta_r}{\operatorname{tg} \delta_R} \frac{1}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta_r}}$$



$$R_1 = R_2$$

Рис. 3. Два возможных варианта компенсации потерь в мостовых схемах при измерении емкости.

где $\operatorname{tg} \delta_r = \omega Cr$ — тангенс угла потерь последовательной цепи;

$\operatorname{tg} \delta_R = \frac{1}{\omega CR}$ — тангенс угла потерь параллельной цепи.

У второй группы баланс моста наступает при

$$C_n = C \frac{1 + \operatorname{tg}^2 \delta_{\Sigma}}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta_r},$$

$$r_n = r \frac{\operatorname{tg} \delta_{\Sigma}}{\operatorname{tg} \delta_r} \frac{1 + \operatorname{tg}^2 \delta_r}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta_{\Sigma}}, \quad (7)$$

где $\operatorname{tg} \delta_{\Sigma}$ — суммарный тангенс угла потерь.

Таким образом, ни в одной из схем измерений емкость по настройке C_n не равна измеряемой емкости C . Погрешность измерений для первой схемы будет

$$\delta_1 = - \frac{\operatorname{tg}^2 \delta_r}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta_r}, \quad (8)$$

а для второй

$$\delta_2 = \operatorname{tg} \delta_R \left[\frac{2 \operatorname{tg} \delta_r}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta_r} + \operatorname{tg} \delta_R (1 + \operatorname{tg}^2 \delta_r) \right]. \quad (9)$$

Очевидно, что первая схема не даст погрешности только при отсутствии потерь в последовательной цепи ($r = 0$), а вторая — при отсутствии потерь в параллельной цепи ($R = \infty$). Обе схемы дают одно значение $\operatorname{tg} \delta_{\Sigma}$.

Следовательно, для правильного определения ДП необходимо не только измерить емкость C_n , но и суметь разделить потери на последовательные и параллельные. Этого можно добиться, проводя измерения на двух различных частотах. При

этом разделение потерь на частоте f можно определить из выражений:

$$\operatorname{tg} \delta_R = \frac{f_1 f_2}{f} \frac{f_2 \operatorname{tg} \delta_{z_2} - f_1 \operatorname{tg} \delta_{z_1}}{f_2^2 - f_1^2}; \quad (10)$$

$$\operatorname{tg} \delta_r = \frac{f}{f_2^2 - f_1^2} (f_2 \operatorname{tg} \delta_{z_2} - f_1 \operatorname{tg} \delta_{z_1}).$$

Зная $\operatorname{tg} \delta_R$ и $\operatorname{tg} \delta_r$, можно уточнить значение C по формулам (6) или (7) в зависимости от схемы измерения.

Предложенный метод проиллюстрируем на примере измерения ДП воды при температуре 20°C , проведенного Е. Х. Грантом, Т. Ж. Бухнаном и Х. Ф. Куком [3]. Измерительная схема относится к первой группе, поскольку на СВЧ потери всегда учитываются в виде некоторой проводимости подключенной параллельно емкости. В таблице приведены значения действительной и мнимой составляющих, взятые из [3], на базе которых было проведено разделение потерь и пересчитано с учетом эквивалентной схемы.

$f \cdot 10^{-9}$ гц	0,577	1,75	3,00	3,66	9,30	23,8
ϵ'	80,3	79,3	77,2	76,3	61,5	30,8
ϵ''	2,75	7,9	13,1	15,6	31,4	35,2
$\operatorname{tg} \delta_r$	0,031	0,093	0,160	0,196	0,496	1,27
ϵ пересчитано	80,3	80,0	79,0	78,5	77,0	80,0
δ_x	0,0	0,9	2,3	2,8	7,1	61,6

Из таблицы видно, что погрешности при определении ϵ превосходят 60% и, следовательно, их необходимо учитывать. Когда в литературе приводятся результаты измерений только на одной частоте, в них невозможно ввести поправку, и возникает зона неопределенности, которую можно охарактеризовать только максимальной возможной погрешностью

$$-\frac{\operatorname{tg}^2 \delta_{z_1}}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta_{z_2}} \leq \delta_{\max} \leq \operatorname{tg}^2 \delta_{z_2}. \quad (11)$$

Из рис. 4, где приведено значение $\delta_{\max} = f(\operatorname{tg} \delta_{z_2})$ видно, что с ростом $\operatorname{tg} \delta_{z_2}$ погрешность сильно увеличивается. Особенно существенна эта погрешность при определении ДП электролитов. Например, если построить зависимость ДП от концентрации соли NaCl по работе [4], зона неопределенности займет области как выше, так и ниже ДП воды.

Трудности теоретического определения ДП электролитов связаны с наличием в них большого числа ионов, перемещение

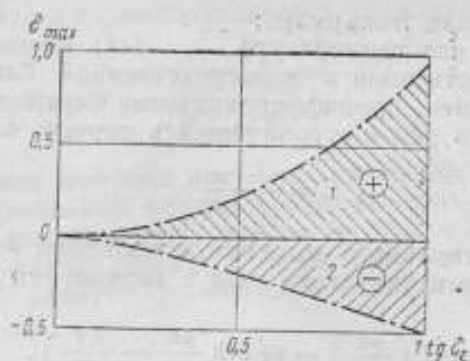


Рис. 4. Зависимость максимальной погрешности измерения от тангенса угла потерь:

1 — при схеме измерения второй группой; 2 — при схеме измерения первой группой.

которых и воздействие на соседние молекулы воды приводят к искажению поля, влияя этим на ДП и потери в электролите.

Г. Фалькенгаген [5], рассматривая перемещения ионов, пришел к выводу, что ДП электролитов увеличивается с ростом концентрации. В настоящее время этим же вопросом занимается группа ученых под руководством С. С. Духина [6].

Другой точки зрения придерживались Дебай [1] и Зак [7], полагая, что часть молекул воды, расположенная вблизи иона, ориентируется в направлении заряда иона, вследствие чего она не участвует в процессе ориентационной поляризации, и суммарное значение ДП уменьшается с ростом концентрации.

По-видимому, обе точки зрения справедливы, и следует учитывать оба фактора. Однако инерционность ионов, согласно расчетам Фалькенгагена, значительно больше инерционности ориентационной поляризации, и поэтому существует область частот, где действует только второй фактор. К такой области относятся СВЧ.

Как известно [1], потенциал на расстоянии a от центра иона

$$\varphi = \frac{z_i e}{\kappa a} \exp(-\kappa a), \quad (12)$$

где z_i — электровалентность иона сорта i ;

e — заряд электрона;

$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi}{KT\epsilon} \sum_{i=1}^m n_i z_i^2 e^2}$ — величина, обратно пропорциональная

дебаевскому радиусу;

n_i — число ионов сорта i в единице объема;

K — постоянная Больцмана;
 T — абсолютная температура.

Напряженность поля в непосредственной близости от иона можно определить, продифференцировав выражение (12), разложив результат в ряд и ограничившись первым членом ряда

$$E = -\frac{ze}{\epsilon a^2}. \quad (13)$$

Зависимость дипольного момента m полярной молекулы от напряженности электрического поля E выражается функцией Ланжевена:

$$m = \mu L\left(\frac{\mu E}{KT}\right) = \mu \left(\operatorname{cth} \frac{\mu E}{KT} - \frac{KT}{\mu E} \right), \quad (14)$$

где μ — дипольный момент диполя молекулы.
 Для малых E (вдали от иона)

$$m = \frac{\mu^2 E}{3KT} \quad (15)$$

поляризуемость α_g , а следовательно, и ДП не будет зависеть от напряженности поля

$$\alpha_g = \frac{m}{E} = \frac{\mu^2}{3KT}, \quad (16)$$

а ДП равна ϵ_0 .

В сильных полях $E \gg \frac{KT}{\mu}$, и функция Ланжевена стремится к единице, а дипольный момент молекулы

$$m = \mu. \quad (17)$$

Следовательно, ориентационная поляризуемость будет стремиться к нулю, а ДП вещества — к своему значению при отсутствии ориентационной поляризации, т. е. к ϵ_∞ .

Таким образом, вокруг каждого иона образуется сферическая зона, где ДП раствора плавно изменяется от ϵ_∞ до ϵ_0 ; очевидно, что это явление должно приводить к уменьшению ДП электролита с ростом концентрации.

Из электрохимии известно [8], что в электролитах ионы находятся не в свободном состоянии, а окружены сольватной оболочкой, состоящей из молекул растворителя, состояние которых отличается от их состояния в чистом растворителе, что вполне соответствует рассмотренному явлению.

Для числовой оценки влияния приведенной сферической зоны на ДП электролита воспользуемся упрощенной моделью, где ДП вокруг иона изменяется не плавно, а скачком, т. е. на некотором расстоянии a от центра иона ДП изменяется от ϵ_∞ до ϵ_0 . При этом модель электролита будет представляться непрерывной средой с ДП ϵ_0 , имеющей вкрапления радиуса a

с ДП ϵ_{∞} . Радиус a можно определить, подставляя E из формулы (13) в уравнение (14);

$$a = \sqrt{\frac{\mu z_i e}{KT \epsilon_{\infty} b}}, \quad (18)$$

где b — числовое значение аргумента функции Ланжевена, при котором в упрощенной модели предполагается скачок ДП.

Поскольку радиус a иона зависит от его электровалентности z_i , для определения общего объема сфер в единице объема электролита W следует суммировать объемы сфер вокруг всех ионов:

$$W = \frac{4\pi\alpha}{3} \sum_{i=1}^M a_i n_i, \quad (19)$$

где α — степень диссоциации n_i — числа ионов i -го сорта в единице объема электролита.

Число ионов n_i связано с концентрацией зависимостью

$$n_i = \frac{N \gamma v_i}{1000}, \quad (20)$$

где N — число Авогадро;

γ — концентрация электролита;

v_i — число ионов сорта i , на которые распадаются молекулы.

Подставляя в выражение (19) a_i из формулы (18) и n_i из формулы (20), получим:

$$W = \frac{4\pi}{3} 10^{-3} N \gamma \alpha \left(\frac{\mu e}{KT \epsilon_{\infty} b} \right)^{3/2} \sum_{i=1}^M v_i z_i^3. \quad (21)$$

Диэлектрическую проницаемость электролита можно определить, подставляя W (21) в формулу

$$\epsilon_s = \epsilon_0 \left[1 - \frac{3W}{\frac{2\epsilon_0 + \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} + W} \right]. \quad (22)$$

Таким образом, ДП электролита зависит от физических постоянных (N, e, K), параметров растворителя ($\epsilon_0, \epsilon_{\infty}, \mu$) и растворенного вещества (v_i, z_i) и концентрации электролита γ . Параметр b , который также входит в выражение (21), рассчитывался по экспериментальным данным, приведенным в формуле (4), и оказался равным 6,85. Подставляя выражение (21) в уравнение (22) с учетом значений физических постоянных в системе CGSE,

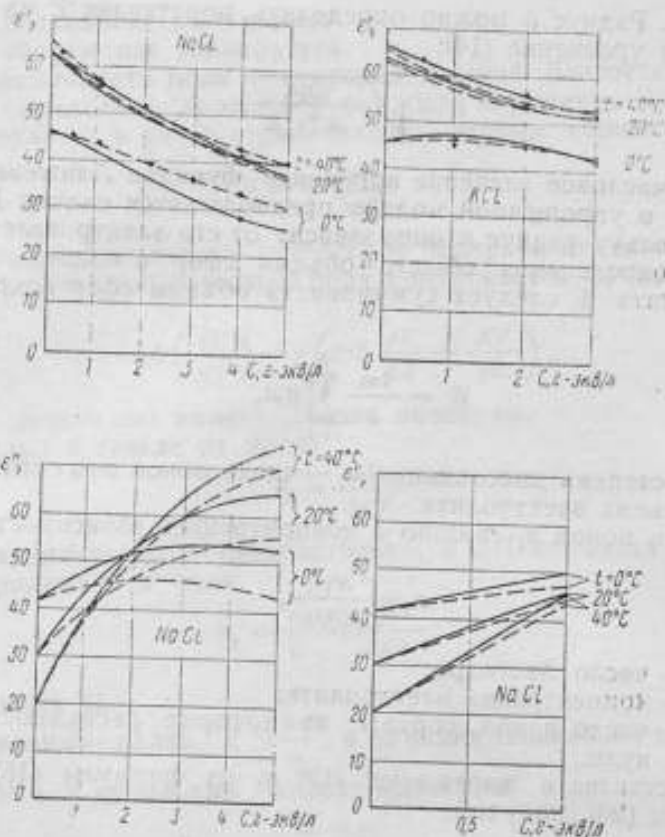


Рис. 5. Зависимость активной и реактивной составляющих ДП от концентрации раствора NaCl и KCl:
 ——— расчетная; - - - - - экспериментальная.

получим

$$\epsilon_s = \epsilon_0 \left[1 + \frac{2,78 \cdot 10^{20} \left(\frac{\mu}{T \epsilon_\infty} \right)^{3/2} \gamma^2 \sum_{i=1}^M \nu_i z_i^{3/2}}{\frac{2\epsilon_0 + \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} + 0,927 \cdot 10^{20} \left(\frac{\mu}{T \epsilon_\infty} \right)^{3/2} \gamma^2 \sum_{i=1}^M \nu_i z_i^{3/2}} \right]. \quad (23)$$

Выражение (24) дает искомую зависимость $\epsilon_s = f(\gamma)$. Чтобы сопоставить полученные результаты с экспериментальными данными, необходимо учесть характер изменения потерь, которые в электролитах отличаются от потерь в растворителе. Это

отличие вызвано изменением вязкости и уменьшением числа молекул, поляризуемых под влиянием внешнего поля. С учетом этих факторов тангенс угла диэлектрических потерь электролита равен

$$\operatorname{tg} \delta_{r_s} = \varphi (1 - W) \operatorname{tg} \delta_{r_p}, \quad (24)$$

где $\operatorname{tg} \delta_{r_p}$ — тангенс диэлектрических потерь растворителя;

φ — относительная вязкость раствора.

Комплексная составляющая электролита на СВЧ равна:

$$\begin{aligned} \epsilon_s = \epsilon_0 \left(1 + \frac{3W}{\frac{2\epsilon_0 + \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} + W} \right) \times \\ \times \left[\frac{1}{1 + (1 - W)^2 \varphi^2 \operatorname{tg}^2 \delta_{r_p}} - j \frac{(1 - W) \varphi \operatorname{tg} \delta_{r_p}}{1 + (1 - W)^2 \varphi^2 \operatorname{tg}^2 \delta_{r_p}} \right] - j \frac{S\sigma}{\omega}. \quad (25) \end{aligned}$$

Рис. 5, где сопоставляются результаты расчетов с экспериментальными данными [4], свидетельствует о хорошем их совпадении. Интересно отметить, что, несмотря на уменьшение ϵ_s с ростом концентрации, зависимость $\epsilon'_s = f(\gamma)$ вследствие изменения потерь может иметь даже подъем на некоторых участках, как например, у KCl при $t = 0^\circ \text{C}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дебай П. Полярные молекулы. М. — Л., ГНТИ, 1931.
2. Клузман И. Ю., Ковылов Н. Б. „Измерительная техника“, 1970, № 5.
3. Grant E. H., Buchanan T. J., Cook H. F., J. Chem. Phys., 26, № 1, 156, 1957.
4. Ястремский П. С. „Журнал структурной химии“, 2, 268, 1961.
5. Фалькенгаген Г. Электролиты. Л., ОНТИ, 1935.
6. Шиллов В. Н., Духин С. С. Коллоидный журнал. 32, 293, 1970.
7. Sack H. Physik Z. S., 1927, 28, 199.
8. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М., Высшая школа, 1969.

ОБ ОДНОМ СПОСОБЕ ИЗМЕРЕНИЯ РАСХОДА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ЖИДКОСТЕЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ МЕТОДОМ

При использовании простого и универсального электромагнитного способа измерения расхода для точных измерений возникают определенные трудности, связанные прежде всего с аддитивными помехами, налагающимися на полезный сигнал преобразователя расхода расходомера.

Для электромагнитного расходомера с постоянным магнитным полем электрическое напряжение, снимаемое с электродов преобразователя расхода

$$U = kBQ + U_{zx}, \quad (1)$$

где k — постоянный коэффициент; B — магнитная индукция в преобразователе расхода; Q — расход; U_{zx} — электрохимическая помеха (напряжение).

Для исключения влияния помехи U_{zx} на показания электромагнитного расходомера с постоянным магнитным полем предлагались разные методы, основные из которых: применение неполяризующихся электродов; уменьшение плотности тока, протекающего через электроды; деполяризация электродов с помощью обратных импульсов тока.

В Казанском филиале ВНИИФТРИ были испытаны неполяризующиеся электроды типа С — 15 — 684 — 05 в водном растворе хлористого калия.

Как показали эксперименты, ни один из приведенных методов устранения электрохимической помехи не дает удовлетворительных результатов в течение длительного времени измерения расхода при его постоянном значении. В табл. 1 приведены результаты испытаний дрейфа выходного сигнала преобразователя расхода с постоянным магнитным полем с неполяризующимися электродами типа С — 15 — 684 — 05 при двух постоянных значениях расхода; в качестве рабочей среды в эксперименте применялся водный раствор хлористого калия.

t — время измерений;

E_0 — первоначальное напряжение на электроде преобразователя расхода при $t = 0$;

Таблица 1

$E_0 \cdot 10^{-2}$	$\Delta E_{\max} \cdot 10^{-6}$	$t, \text{сек}$	$\frac{\Delta E}{\Delta t} \text{ в/сек} \cdot 10^{-8}$
$Q_1 = 0,0002777 \text{ м}^3/\text{сек}$			
11,58	50	7200	0,70
11,72	40	7200	0,55
11,94	30	7200	0,41
$Q_2 = 0,000211 \text{ м}^3/\text{сек}$			
8,76	20	10800	0,20
9,00	80	21600	0,36
9,00	80	25200	0,30

ΔE_{\max} — максимальное отклонение напряжения на электродах от первоначального значения E_0 за время измерений;

$\frac{\Delta E}{\Delta t}$ — средняя скорость изменения напряжения на электродах в процессе эксперимента.

Как видно из экспериментальных данных, электрохимический потенциал электродов преобразователя расхода испытывает дрейф, который с течением времени достигает значительной величины. Примечательным здесь является то, что электрохимический потенциал электродов меняется очень медленно, не превышая в минуту 0,004% от номинальной величины сигнала расхода 10 мв, т. е. для сравнительно небольших отрезков времени электрохимический потенциал электродов можно практически считать постоянным.

Это позволяет почти полностью устранить влияние на показания расходомера электрохимических процессов на границе электрод — жидкость преобразователя расхода с постоянным магнитным полем.

Действительно, продифференцировав выражение (1), считая $Q = \text{const}$, получим

$$dU = kQdB. \quad (2)$$

Мы установили, что $dU_{\text{э.к}} = 0$. Тогда

$$\frac{dU}{dB} = kQ. \quad (3)$$

Таким образом, для исключения помехи $U_{\text{э.к}}$ в расходомере с постоянным магнитным полем нужно измерять не напряжение на электродах, а отношение $\frac{dU}{dB}$, задаваясь определенной ва-

риацией магнитного поля dB , причем время вариации должно быть таким, чтобы

$$U_{\text{вх}} = \text{const.}$$

Формула (3) является математическим выражением практического метода исключения $U_{\text{вх}}$. Если в течение δt изменять индукцию магнитного поля от B_1 до B_2 , то на электродах напряжение меняется от U_1 до U_2 . Отношение этих разностей будет пропорционально расходу жидкости через преобразователь расхода

$$\frac{U_2 - U_1}{B_2 - B_1} = kQ. \quad (4)$$

Метод определения расхода по формуле (3) или (4) был испытан в Казанском филиале ВНИИФТРИ. В экспериментах применялся макет электромагнитного расходомера, в котором возбуждение магнитного поля осуществлялось электромагнитом.

Сечение патрубка преобразователя расхода имело прямоугольную форму. Номинальная величина расхода составляла $1 \text{ м}^3/\text{ч}$, что обеспечивало сигнал на преобразователе расхода, равный 10 мв . В качестве рабочей среды в расходомерном стенде применялась водопроводная вода. В преобразователе расхода применялись неполяризующиеся электроды типа С-15-684-05 с электролитическим ключом. Изменение магнитного поля составляло около $0,3 \text{ тл}$ и с большой точностью определялось измерителем магнитной индукции Е 11-2. Изменение напряжения на электродах измерялось потенциометром Р 348 с абсолютной погрешностью 10 мкв . Таким образом, погрешность измерения отношения (4) составляла $\approx 0,1\%$. Расходомерный стенд обеспечивал стабильность интегрального расхода также в пределах $0,1\%$. Следовательно, при этих условиях результаты измерения не должны отличаться более, чем

Таблица 2

Расход, $\text{м}^3/\text{сек}$	Серия измерений	$\frac{\Delta U}{\Delta B}$, в/тл	Среднеквадратическое отклонение, %
0,000250175	1	0,03741	0,19
	2	0,03736	0,052
	3	0,03754	0,17
0,000273950	1	0,04092	0,13
	2	0,04095	0,15
0,000200810	1	0,02998	0,13
	2	0,02993	0,13

на 0,2% номинального результата. Результаты испытаний описанного метода приведены в табл. 2. Для проверки воспроизводимости измерения велись в разное время сериями по 20 измерений.

Разброс экспериментальных данных измерений $\frac{\Delta U}{\Delta B}$ не превышает 0,2%, что совпадает с ожидаемым значением 0,2%. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что описанный метод устраняет влияние $U_{\text{вх}}$ на измерение расхода.

Таким образом, при соответствующем аппаратном оформлении метод может быть применен для поверочных и производственных целей.

ПРИМЕНЕНИЕ КОЛЬЦЕВОГО ЛАЗЕРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОГО РАСХОДА ГАЗА

Оптические квантовые генераторы находят все более широкое применение во многих областях науки и техники. Лазерный гироскоп успешно конкурирует с гироскопами других типов, во многих случаях вытесняя их.

До недавнего времени лазерный гироскоп был единственным прибором, в котором использовался кольцевой лазер. В настоящее время кольцевой лазер применяется также для измерения средних скоростей потоков оптически прозрачных жидкостей и газов, причем при измерении потока газа одновременно это позволяет определять массовый расход. В основе прибора, принятого называть лазерным расходомером, лежит физическое явление, известное под названием "эффект Физо-Френеля". Оно заключается в том, что частота электромагнитной волны светового луча, проходящего через движущуюся среду, изменяется, причем изменение пропорционально средней скорости движения среды.

Одна из разновидностей лазерного расходомера рассматривается в настоящей работе.

Основой описываемого расходомера является кольцевой гелий-неоновый лазер, резонатор которого (рис. 1) состоит из системы зеркал 1, 5, 11, из системы зеркал 1, 5, 11, расположенных в вершинах

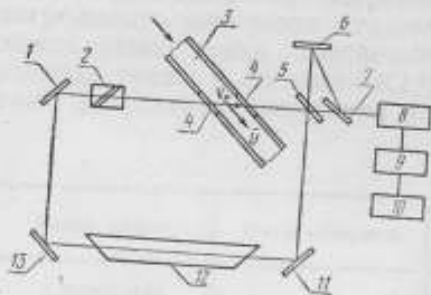


Рис. Схема лазерного расходомера.

13 с диэлектрическим покрытием, расположенных в вершинах прямоугольника.

В кольцевом лазере генерируются две волны, бегущие навстречу друг другу. Частоты электромагнитных колебаний этих волн f_1 и f_2 зависят от длин их оптических путей L_1 и L_2 . При отсутствии в резонаторе участков с невзаимными оптиче-

скими свойствами ($L_1 = L_2 = L$) частоты обеих волн одинаковы: $f_1 = f_2 = f$. В противном случае (если $L_1 = L + \Delta L$, $L_2 = L - \Delta L$) происходит „расщепление“ генерируемых частот, т. е. $f_1 = f - \Delta f$, $f_2 = f + \Delta f$, причем

$$\Delta f = f \frac{\Delta L}{L}. \quad (1)$$

Часть энергии двух лучей лазера (рис. 1) выводится из резонатора через частично прозрачное зеркало 5. С помощью зеркал 6 и 7 выведенные лучи коллинеаризуются и подаются на фотодетектор 8, на выходе которого выделяется разностная частота биений:

$$F_p = f_2 - f_1 = 2f \frac{\Delta L}{L}. \quad (2)$$

В расходомере оптическая невзаимность для двух встречных лучей лазера создается на одном из участков его резонатора длиной l движущимся по нему потоком.

Известно, что скорость света V_1 в среде, движущейся со скоростью V_e , меньше (или больше) скорости света в той же среде, но неподвижной (эффект Физо-Френеля), причем:

$$V_1 = \frac{C}{n} \pm \frac{V_e}{n^2} (n^2 - 1), \quad (3)$$

где C — скорость света в вакууме;

n — коэффициент преломления неподвижной среды;

$\pm V_e$ — составляющая вектора скорости \vec{V} вдоль лучей лазера. Знаки „+“ и „-“ соответствуют одинаковым или противоположным направлениям луча компоненты вектора скорости.

Отсюда коэффициент преломления движущейся жидкости или газа

$$n_1 = \frac{C}{V_1} = n \pm \frac{V_e}{C} (n^2 - 1), \quad (4)$$

а соответствующее приращение оптического пути на участке резонатора длиной l составит:

$$\Delta L = l(n_1 - n) = l \frac{V_e}{C} (n^2 - 1). \quad (5)$$

Это приведет к появлению на выходе фотодетектора разностной частоты

$$F_p = 2f \frac{V_e \cdot l}{C \cdot L} (n^2 - 1) \quad (6)$$

или, поскольку $\frac{l}{C} = 1/\lambda$ — исходная длина световой волны лазера,

$$F_p = 2 \frac{l \cdot V_e}{L \lambda} (n^2 - 1). \quad (6a)$$

Для всех газов, имеющих при нормальных условиях $n \approx 1$,

$$F_p = 2 \frac{l \cdot V_e}{\lambda \cdot L} (n + 1) (n - 1) \approx 4 \frac{l V_e}{\lambda L} (n - 1). \quad (66)$$

Так как множитель $(n - 1)$ прямо пропорционален плотности газа $\rho \left(\frac{n - 1}{\rho} = \text{const} \right)$ величина F_p будет пропорциональна скорости потока массы (расход массы). Произведя несложные преобразования, можно показать, что

$$F_p = \frac{8 (n - 1) \cdot d \cdot \text{ctg } \alpha \cdot V_{cp}}{\lambda \cdot L}, \quad (7)$$

откуда

$$V_{cp} = \frac{F_p \cdot \lambda \cdot L}{8 (n - 1) d \cdot \text{ctg } \alpha}. \quad (8)$$

А так как $m = \rho \cdot V_{cp} St \left(S = \frac{\pi d^2}{4} \right.$ — площадь поперечного сечения трубы), то

$$m = \frac{\pi \rho \cdot d \cdot \lambda L \cdot N}{32 (n - 1) \text{ctg } \alpha}, \quad (8a)$$

где

$$N = \int_0^t F_p(t) dt;$$

d — диаметр трубы;

α — угол между скоростью газового потока V и лучом лазера;

m — расход массы газа;

V_{cp} — средняя скорость потока газа.

Отсюда чувствительность лазерного расходомера по скорости потока газа

$$\frac{dF_p}{dV_{cp}} = \frac{8d(n-1)}{\lambda \cdot L \text{tg } \alpha}, \quad (9)$$

а чувствительность по расходу массы газа

$$\frac{dN}{dm} = \frac{32(n-1) \text{ctg } \alpha}{\pi \rho \cdot d \cdot \lambda \cdot L}. \quad (10)$$

При малой разности оптических путей ΔL , т. е. при малой скорости потока, происходит „захват частот“ одной волны лазера другой. В „зоне захвата“ разностная частота F_p на выходе прибора равна нулю. Минимальная разность частот $F_{p \text{ min}}$, необходимая для выхода из „зоны захвата“, определяет минимально измеряемую скорость потока $V_{cp \text{ min}}$. Величина $F_{p \text{ min}}$ в

газовом расходомере относительно велика — порядка 10^2 гц, что ограничивает порог чувствительности до $V_{cp\ min} \cong 10^{-1}$ м/сек. Однако лазер можно вывести из зоны захвата и измерять малые скорости. Для этого в резонатор помещают невзаимный элемент, так называемую ячейку Фарадея [1], которая создает необходимую начальную разностную частоту $F_{p\ min}$. Нестабильность «ячейки Фарадея» вносит в лазерный расходомер дополнительную погрешность, но его порог чувствительности снижается до величины порядка миллиметр в секунду.

В зарубежной печати приводится ряд статей [2, 3, 4, 5, 8], в которых описаны конструктивные особенности, достигнутые характеристики лазерных расходомеров и их преимущества перед расходомерами других типов.

Лазерные расходомеры обладают малой инерционностью, определяющейся измерительной схемой, большим динамическим диапазоном измерения скоростей (от 0,0003 м/сек до сверхзвуковых), высокой точностью (лучше 0,5%), линейностью шкалы, не вносят возмущений в измеряемый поток, имеют цифровой выход, удобный для дистанционных измерений и при работе в комплексе с ЭВМ, позволяют измерять скорости потоков агрессивных и ядовитых веществ.

Лазерный расходомер пригоден для измерения расходов всех оптически прозрачных газов, не содержащих примесей крупных размеров, а также ряда жидкостей (вода, фреон, CCl_4 — четыреххлористый углерод и другие). Он может быть также применен для измерения пульсаций газовых и жидкостных потоков.

В настоящей работе проведены исследования лазерного расходомера на основе прямоугольного кольцевого лазера (см. рис. 1). Периметр кольца L составлял 2 м. Использовали нестандартную трубку 12 длиной 680 мм, заполненную смесью He—Ne в пропорции 1:7. Питание трубки («накачка») осуществлялось постоянным током напряжением 3 кВ от блока питания СБП-3. Сигнал биений кольцевого лазера выделялся фотумножителем 8 (ФЭУ-28 или ФЭУ-68), выход которого через усилитель 9 (В2-4) подключали на вход цифрового частотомера 10 (ЧЗ-3) или осциллографа (ИО-4).

Изучали условия возбуждения генерации кольцевого лазера, способы юстировки, отработывали приемную систему и режим питания трубки для получения одномодового режима. Исследовали стабильность во времени, а также устойчивость кольцевого лазера под воздействием изменений температуры и вибраций, изучали его зону «захвата» и режим питания «ячейки Фарадея», при котором лазер выводится из «зоны захвата».

Воздух в трубопровод 3 нагнетался воздуходувкой от вентилятора «Буря». Расход газа меняли, изменяя напряжение питания воздуходувки.

Трубопровод с кварцевыми окнами для прохождения луча

лазера помещали в одну из сторон прямоугольника, образующего „кольцо“, под углом Брюстера ($55^{\circ}30'$), чтобы уменьшить потери на отражение от кварцевых окон.

При малом расходе газа сигнала биений без „ячейки Фарадея“ не наблюдалось. „Зона захвата“ оказалась порядка 500 *гц*. При подключении „ячейки Фарадея“ появлялся сигнал биений, частота которого увеличивалась с увеличением расхода газа.

Следует отметить, что конструкция кольцевого лазера с независимыми зеркалами довольно чувствительна к вибрациям и изменениям температуры окружающей среды: происходит „разъюстировка“ кольца, и генерация срывается. Для устранения этого недостатка конструкция кольцевого лазера должна быть изготовлена из материала с малым температурным коэффициентом расширения и изолирована от влияния вибраций. Можно изготовить кольцевой лазер из монолитного кварцевого блока. Внутри блока высверливают каналы для лучей, а один из каналов заполняют активной смесью. Конструкция такого лазера высоконадёжна и нечувствительна к вибрациям и изменениям температуры [7, 8].

Очень жесткие требования должны быть предъявлены к лазерной трубке и диэлектрическим зеркалам. От „запаса усиления“ трубки и величины коэффициента отражения зеркал зависит устойчивость работы кольцевого лазера. По нашей оценке общие потери в исследуемом резонаторе порядка 2,8%. Сюда входят потери при отражении от зеркал ($\approx 1,6\%$), потери в „ячейке Фарадея“ ($\approx 0,3\%$), потери в кварцевых окнах ($\approx 0,5\%$) и потери, вызванные неоптимальной юстировкой лазера ($\approx 0,4\%$). Поэтому для устойчивой работы лазера трубка должна иметь „запас усиления“ не менее 3%.

Так как „запас усиления“ зависит от количества активного элемента в трубке (т. е. от ее длины и диаметра), то для возмещения потерь в резонаторе пришлось использовать трубку сравнительно больших размеров (длина 680 *мм*, внутренний диаметр 4,5 *мм*). Применение зеркал с коэффициентом отражения порядка 99,8—99,9% позволяет уменьшить потери в резонаторе и применить лазерные трубки меньших размеров, тем самым повысить чувствительность расходомера и уменьшить его габаритные размеры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мазанько И. П. „Журнал прикладной спектроскопии“, 1964, 1, № 2.
2. „Spase/aeronautics“, 48, № 3, 94, 1967.
3. „Research techniques and Instrum“, 1967, February.
4. Ленгфорд Р. „Вопросы ракетной техники“, № 9, 1966.
5. „J. Appl. Phys“, 35, 1964, 25—56.
6. „Chemical Engineer“, 1965, February 15, 113.
7. Катерин, Десус. „Зарубежная радиоэлектроника“, № 10, 1968.
8. „Laser Focus“, 1966, 2, № 19—14.

ПЕРЕСЧЕТНЫЕ НОМОГРАММЫ ДЛЯ РОТАМЕТРОВ

В настоящее время ротаметры градуируют по воде и воздуху. Для определения расхода жидкости, отличной от воды, необходимо произвести пересчет показаний. В Казанском филиале ВНИИФТРИ разработана методика пересчета показаний ротаметров на основе коэффициента лобового сопротивления поплавка C_x .

Пересчет осуществляют по формуле:

$$Q_2 = Q_1 \sqrt{\frac{C_{x_1} (\rho - \rho_2) \rho_1}{C_{x_2} (\rho - \rho_1) \rho_2}}, \quad (1)$$

где Q_1, Q_2 — расход градуировочной и рабочей жидкостей;
 $\rho; \rho_1; \rho_2$ — плотность поплавка, градуировочной и рабочей жидкостей;

C_{x_1}, C_{x_2} — коэффициенты лобового сопротивления градуировочной и рабочей жидкостей.

Величины C_{x_1} и C_{x_2} находят из номограмм, построенных по результатам испытаний для серийно изготавливаемых ротаметров. Аргументами в номограммах служат следующие критерии подобия:

$$\Pi_1 = \frac{Q}{d^3 \nu} \text{ — величина, аналогичная числу Re;}$$

где ν — кинематическая вязкость;

$$\Pi_2 = \frac{\nu^2 \rho}{G} \text{ — величина, характерная для ротаметров;}$$

где G — вес поплавка в жидкости;

$$\Pi_3 = \frac{D_r}{d} = \frac{2h \operatorname{tg} \alpha}{d} \text{ — отношение гидравлического диаметра к диаметру поплавка;}$$

где d, h — диаметр и высота подъема поплавка;

α — угол конусности.

Номограмма первого типа $C_x = f(\Pi_2)_{\Pi_3}$ (рис. 1) представляет собой семейство зависимостей коэффициента лобового со-

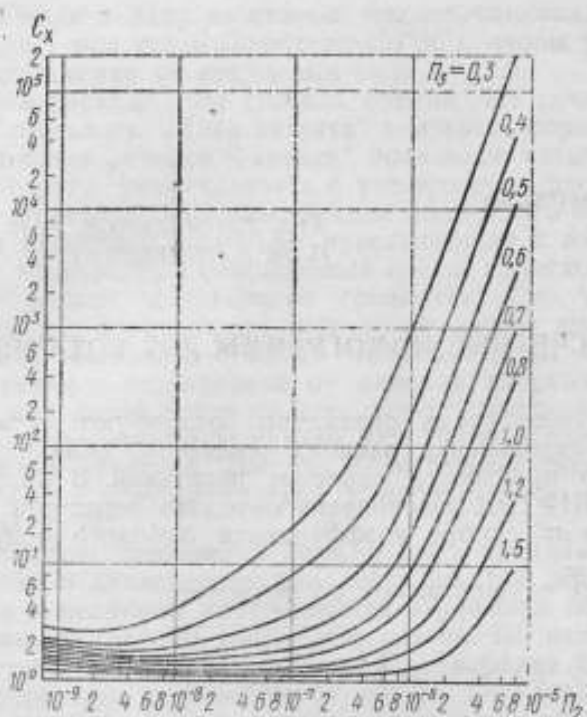


Рис. 1.

противления от Π_2 при переменном параметре Π_3 . Все построенные кривые получены по результатам аппроксимации экспериментальных данных на ЭВМ методом наименьших квадратов — способом ортогональных многочленов Чебышева.

Чтобы произвести пересчет, необходимо рассчитать $(\Pi_2)_1 = \frac{\sqrt{2} \rho_1}{G_1}$, $(\Pi_2)_2 = \frac{\sqrt{2} \rho_2}{G_2}$ по соответствующей кривой $\Pi_3 = \frac{2h \operatorname{tg} \alpha}{d}$, найти C_{x_1} и C_{x_2} и затем по формуле (1) вычислить Q_2 .

Величины C_{x_1} и C_{x_2} можно определить непосредственно по построечным уравнениям

$$y(m_i) = b_3 x^3 + b_2 x^2 + b_1 x + b_0, \quad (2)$$

где y — искомая функция (например, C_x);

x — соответствующий аргумент (например, Π_2);

m — параметр (например, Π_3).

Для нахождения $y(m)$ по данному параметру m , лежащему в пределах $m_i > m > m_{i+1}$, следует произвести интерполяцию по формуле:

$$y(m) = \frac{m_i - m}{m_i - m_{i+1}} y(m_{i+1}) + \frac{m - m_{i+1}}{m_i - m_{i+1}} y(m_i). \quad (3)$$

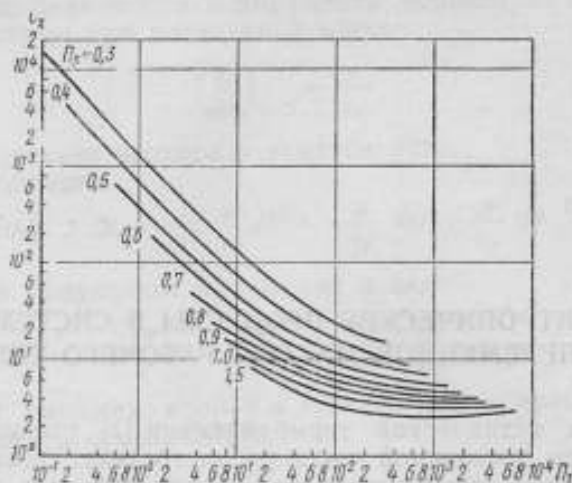


Рис. 2.

1.1 Номограмма второго типа $C_x = f(\Pi_1)_{\Pi_2}$ (рис. 2) представляет собой семейство зависимостей коэффициента лобового сопротивления C_x от Π_1 при переменном параметре Π_2 .

Пересчет производят методом итераций. Вычисляют Π_1 и по номограмме находят соответствующую кривую. Со шкалы прибора снимают показание Q_1 и вычисляют значения $(\Pi_1)_1 = \frac{Q_1}{d_1 v_1}$ и $(\Pi_1)'_2 = \frac{Q_1}{d_2 v_2}$. Затем по номограмме находят значения C_{x_1} и C'_{x_2} , а по формуле (1) Q'_2 . Процесс повторяется, т. е. вычисляют $(\Pi_1)''_2 = \frac{Q'_2}{d_2 v_2}$, по номограмме находят C''_{x_2} и по формуле (1) Q''_2 . Если разность $Q''_2 - Q'_2$ незначительна пересчет заканчивают, если значительна — продолжают.

Преимущество приведенной методики пересчета в том, что в основу положено определение коэффициента лобового сопротивления C_x — характерной величины при обтекании тел любой формы, учитывающего влияние всех физических свойств жидкостей.

ПОЛИТРОПИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМАХ С ПЕРЕМЕННОЙ МАССОЙ РАБОЧЕГО ТЕЛА

В курсах технической термодинамики [1] рассматриваются процессы при постоянной массе рабочего тела. Однако во многих технических приложениях количество рабочего тела в процессе меняется. В связи с этим представляет интерес получение основных зависимостей для процессов в системах с переменной массой рабочего тела.

Запишем выражение полного дифференциала давления для системы с переменным объемом V , массой G и удельной энтропией s :

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{s, G} dV + \left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_{V, s} dG + \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_{V, G} ds.$$

Очевидно, в процессах с переменной массой полная энтропия, равная $S = Gs$ меняется с изменением массы, поэтому в адиабатных условиях постоянна удельная энтропия. Нетрудно видеть, что в выражении полного дифференциала частная производная при дифференциале объема соответствует изменению давления по объему в адиабатном процессе при постоянной массе $pV^\kappa = \text{const}$, частная производная при дифференциале массы — изменению давления по массе в адиабатном процессе изменения массы в постоянном объеме $pG^{-\kappa} = \text{const}$ и, наконец, частная производная при дифференциале удельной энтропии — изменению давления по удельной энтропии в изохорном процессе при постоянной массе.

Дифференцируя соответствующие уравнения, получаем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{s, G} = -\kappa \frac{p}{V};$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_{s, V} = \kappa \frac{p}{G}.$$

Частная производная $(\partial p / \partial s)_{V, G}$ определяется из уравнения со-

стояния идеального газа и выражения первого начала для изохорной системы при постоянной массе:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_{V, G} = \frac{p}{c_v},$$

где c_v — удельная изохорная теплоемкость.

Таким образом,

$$dp = -\kappa \frac{p}{V} dV + \kappa \frac{p}{G} dG + \frac{p}{c_v} ds.$$

Перепишем полученное выражение в виде

$$\frac{dp}{p} = -\kappa \frac{dV}{V} + \kappa \frac{dG}{G} + \frac{ds}{c_v},$$

поделим и умножим второй и третий члены правой части на dV/V и введем обозначения:

$$\gamma = -\frac{dG/G}{dV/V}; \quad \vartheta = -\frac{ds/c_v}{dV/V}. \quad (1)$$

В результате получим

$$\frac{dp}{p} + [\kappa(1 + \gamma) + \vartheta] \frac{dV}{V} = 0$$

и после интегрирования

$$p V^{\kappa(1 + \gamma) + \vartheta} = \text{const.} \quad (2)$$

Физический смысл постоянных γ и ϑ ясен — они устанавливают темп изменения массы и энтропии по объему, обеспечивающий постоянство показателя процесса.

Аналогично получается уравнение, описывающее изменение температуры вдоль политропы:

$$TV^{(\kappa - 1)(1 + \gamma) + \vartheta} = \text{const.} \quad (3)$$

Анализ выражений (2) и (3) показывает, что в процессе с переменной массой идеального газа нарушается обычная связь между показателями процесса для давления и температуры, т. е. если $\kappa(1 + \gamma) + \vartheta = n_p$, $(\kappa - 1)(1 + \gamma) + \vartheta = n_T$, то $n_T \neq n_p - 1$.

Если известны параметры начала и конца процесса, то, интегрируя выражения (1), получим более удобный вид постоянных γ и ϑ :

$$\gamma = \frac{\ln(G_2/G_1)}{\ln(V_1/V_2)}; \quad \vartheta = \frac{\Delta s/c_v}{\ln(V_1/V_2)}.$$

Пример. Воздух, находящийся первоначально в объеме $0,5 \text{ м}^3$ при давлении $2 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ и температуре 346° К в количестве 1 кг , сжимается до объема $0,2 \text{ м}^3$. В процессе сжатия к

воздуху подводится 30 кдж тепла, а количество уменьшается до 0,8 кг. Определить параметры воздуха в конце сжатия.

Решение. Определяем показатели процесса:

$$\gamma = \frac{\ln(0,8/1)}{\ln(0,5/0,2)} = -0,218.$$

Можно показать, что приращение удельной безразмерной энтропии равно отношению температур изохорного процесса при постоянной массе, вызванного тем же количеством тепла. Тогда

$$\vartheta = \frac{\ln(T_2/T_1)_{V, \sigma}}{\ln(V_1/V_2)} = \frac{\ln 1,124}{\ln(0,5/0,2)} = 0,123.$$

Здесь

$$(T_2/T_1)_{V, \sigma} = (T_1 + \Delta T)/T_1 = \frac{346 + 41,5}{346} = 1,12;$$

$$\Delta T = \frac{30}{1 \cdot 0,724} = 41,5^\circ \text{K}.$$

Уравнения процесса:

$$pV^{1,197} = \text{const};$$

$$TV^{0,436} = \text{const}.$$

Параметры конца процесса: \parallel

$$p_2 = p_1 (V_1/V_2)^{1,197} = 2 \cdot 10^5 (0,5/0,2)^{1,197} = 6 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2;$$

$$T_2 = T_1 (V_1/V_2)^{0,436} = 346 (0,5/0,2)^{0,436} = 516^\circ \text{K}.$$

Очевидно, если задача решена верно и уравнения (2) и (3) справедливы, то должно выполняться тождество

$$\frac{p_1 V_1}{G_1 T_1} = \frac{p_2 V_2}{G_2 T_2} = R;$$

проверяем:

$$\frac{2 \cdot 10^5 \cdot 0,5}{1 \cdot 346} = \frac{6 \cdot 10^5 \cdot 0,2}{0,8 \cdot 516} = 289 \text{ дж/кг} \cdot \text{град}$$

— результат в пределах точности логарифмической линейки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вукалович М. П., Новиков И. И. Техническая термодинамика. М., «Энергия», 1968.

АВТОМАТИЗАЦИЯ ПОВЕРКИ МЕР МАЛОЙ ВМЕСТИМОСТИ

В основу разработанной автоматизированной установки для поверки мер малой вместимости (микропипетки 1-го разряда, пипетки и бюретки 1 и 2 разрядов) был положен капельножидкостной метод с электростатическим управлением и автоматическим считыванием показаний со штриховых прозрачных шкал с водоотталкивающим покрытием.

Данная автоматизированная установка позволила поверять на дистиллированной воде образцовые бюретки 1-го разряда вместимостью 0,750 мл с допустимой погрешностью $\pm 0,001$ мл.

Ранее такая поверка осуществлялась весовым методом при помощи ртути в двух интервалах, соответствующих половинной и полной вместимости.

Анализ погрешностей такой схемы показывает, что не все ее элементы одинаково влияют на величину погрешности поверки мер.

Наиболее существенная погрешность возникает из-за наличия мениска на линии раздела стекла и жидкости, используемой для поверки. Наличие мениска создает некоторую неоднозначность отсчета, что понижает точность поверки. Ко второму виду существенной погрешности относится погрешность, возникающая от остающейся на стенках поверяемой меры (сосуда) жидкости. В сумме эти погрешности могут составлять до 50% полной погрешности поверки стеклянных мер вместимости малого объема.

С целью повышения точности данного вида поверки можно, как известно, использовать поправочные формулы, выведенные для приборов различных классов.

Применение этих формул усложняет обработку результатов поверки, а точность ее повышает незначительно. Последнее обстоятельство непосредственно связано с приближенным характером поправочных выражений, которые скорее имеют качественный, чем количественный характер.

В связи с этим очень важна разработка методов и способов поверки стеклянных мер вместимости, в которых погрешности

из-за наличия мениска и остающейся на стенках стеклянного сосуда жидкости сведены к минимуму. С этой целью нами была исследована возможность использования водоотталкивающих кремнийорганических соединений (силиконов).

Поскольку, на наш взгляд, данная методика представляет интерес не только для определения погрешностей измерения и аттестации мер малой вместимости, но и для определения погрешностей измерения и аттестации других приборов, то кратко остановимся на ней.

Погрешность градуировки и аттестации меры вместимости из-за наличия мениска определяют следующим образом. Берут меру вместимости с необработанной внутренней поверхностью и градуируют по обычной методике весовым способом. Взвешивание осуществляют не менее трех раз и вычисляют среднее значение. Затем по среднему весу определяют объем с учетом поправки на температуру.

Аналогичную процедуру проводят с мерой вместимости после нанесения на нее водоотталкивающего покрытия. Объем мениска можно найти из выражения:

$$\Delta q_{\text{ср}} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta q_i}{n}, \quad (1)$$

где $\Delta q_{\text{ср}}$ — среднее значение объема мениска;

Δq_i — разница между объемами до нанесения и после нанесения водоотталкивающего покрытия;

n — число опытов.

О стабильности полученных результатов можно судить по выражению

$$S_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta q_i - \Delta q_{\text{ср}})^2}{n-1}}, \quad (2)$$

где S_q — среднеквадратическое отклонение результатов измерений.

Поскольку по предложенной методике одновременно с ликвидацией мениска практически ликвидируется смачиваемость стекла, а следовательно, и жидкость, остающаяся при обычной методике измерения на стенках поверяемой меры вместимости, то в вышенаписанных формулах $\Delta q_{\text{ср}}$ определяет не только погрешность из-за наличия мениска при измерениях, но и ликвидацию влияния остаточной жидкости на стенках.

Таким образом, для практических измерений предложенная методика обработки стекла ликвидирует два основных источника погрешности. При использовании этой методики для опре-

деления объема мениска необходимо в выражение Δq_{cp} ввести поправку на оставшуюся на стенках сосуда жидкость. Для этого взвешивают сухую поверяемую меру вместимости. Затем через нее проливают воду еще раз. Разницу между результатами первого и второго взвешивания принимают за вес жидкости, остающейся на стенках. Среднее количество жидкости, остающейся на стенках меры вместимости, и среднеквадратическое отклонение рассчитывают по формулам, аналогичным (1) и (2).

Таким образом, окончательную погрешность измерения из-за наличия мениска определяют по формуле

$$\Delta Q_m = \Delta Q_{cp} - \Delta m_{cp} \quad (3)$$

Если сравнить результаты поверки, проведенной по данной методике, и результаты поверки весовым способом с помощью ртути при массовых поверках с применением автоматизированных средств, становится очевидным преимущество первой, когда объективным, производительным методом заменяется трудоемкий визуальный метод поверки мер вместимости малых объемов.

О ПРОЦЕССАХ РЕАЛЬНОГО ГАЗА

При низких температурах и высоких давлениях расчет процессов в газах с помощью соотношений для идеального газа приводит к существенным погрешностям и поэтому представляет интерес получение уравнений процессов для реального газа. Термическое поведение реального газа описывается уравнением:

$$pV = zRTG, \quad (1)$$

где p — давление;

V — объем;

G — масса;

R — газовая постоянная;

T — абсолютная температура;

z — коэффициент сжимаемости.

Вначале рассмотрим адиабатный процесс при постоянной массе. Запишем уравнение первого начала для адиабатной системы единичной массы:

$$du = pdv. \quad (2)$$

С другой стороны, полный дифференциал удельной внутренней энергии

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv.$$

С помощью известных соотношений [1] получим

$$du = c_v dT + \left[\frac{T}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - 1 \right] p dv. \quad (3)$$

Здесь $\frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \gamma_v$ известный температурный коэффициент давления [1], величина существенно переменная, равная для идеального газа $1/p$. С другой стороны [2], $\frac{T}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \phi$ известная функция сжимаемости, равная для идеального газа единице. Поскольку для наших целей удобнее иметь дело с вели-

чиной, показывающей отклонение свойств газа от идеального состояния, целесообразно использовать последнее выражение. Продифференцируем выражение (1) при $v = \text{const}$, после сложных преобразований получим значение Φ

$$\Phi = \frac{T}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = 1 + \frac{T}{z} \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_v.$$

Подставим Φ и значение du из выражения (2) в выражение (3):

$$c_v dT = \Phi p dv. \quad (4)$$

Далее продифференцируем уравнение состояния (1) для адиабатных условий

$$p dv + v dp = z R dT + R T dz,$$

подставим сюда значение dT из выражения (4) и после необходимых преобразований получим:

$$\frac{dp}{p} + \left(1 + \frac{z \Phi R}{c_v} \right) \frac{dv}{v} - \frac{dz}{z} = 0. \quad (5)$$

В этом выражении множитель при dv/v содержит переменные величины z , Φ и c_v и поэтому используем прием интегрирования по частям

$$\frac{p v^{1+z\Phi R/c_v}}{z} \cdot \exp - \int \ln v d(z\Phi/c_v) = \text{const}. \quad (6)$$

Подставив в уравнении (6) значения давления $p = zRT/v$, получим уравнение для температуры

$$T v^{z\Phi R/c_v} \cdot \exp - \int \ln v d(z\Phi/c_v) = \text{const}. \quad (7)$$

Рассмотрим далее процессы реального газа, сопровождающиеся изменением объема, массы и энтропии. Запишем выражение полного дифференциала давления

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{G,s} dV + \left(\frac{\partial p}{\partial G} \right)_{V,s} dG + \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_{V,G} ds.$$

Здесь нет частного дифференциала коэффициента сжимаемости, так как последний не является независимой переменной, и влияние его на давление учитывается через частные дифференциалы объема, массы и энтропии, которые берутся при переменном значении z .

Из уравнения (5) после подстановки значения удельного объема получаем два уравнения

$$\frac{dp}{p} + \left(1 + \frac{z\Phi R}{c_v} \right) \frac{dV}{V} - \frac{dz}{z} = 0$$

при $G = \text{const}$, и

$$\frac{dp}{p} + \left(1 + \frac{z\Phi R}{c_v}\right) \frac{dG}{G} - \frac{dz}{z} = 0$$

при $V = \text{const}$, которые позволяют найти искомые частные производные

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{G,s} = -\left(1 + \frac{z\Phi R}{c_v}\right) \frac{p}{V} + \frac{p}{z} \left(\frac{\partial z}{\partial V}\right)_{G,s};$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_{V,s} = \left(1 + \frac{z\Phi R}{c_v}\right) \frac{p}{G} + \frac{p}{z} \left(\frac{\partial z}{\partial G}\right)_{V,s}.$$

Далее из уравнения первого начала для изохорной системы

$$dT = \frac{T ds}{c_v}.$$

Подставим это в уравнение состояния реального газа, продифференцированное при $V = \text{const}$, $G = \text{const}$, и после необходимых преобразований получим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_{V,G} = \frac{p}{c_v} + \frac{p}{z} \left(\frac{\partial z}{\partial s}\right)_{V,G}.$$

Соберем полученные частные производные в выражение полного дифференциала

$$dp = -\left[\left(1 + \frac{z\Phi R}{c_v}\right) \frac{p}{V} - \frac{p}{z} \left(\frac{\partial z}{\partial V}\right)_{G,s}\right] dV + \\ + \left[\left(1 + \frac{z\Phi R}{c_v}\right) \frac{p}{G} + \frac{p}{z} \left(\frac{\partial z}{\partial G}\right)_{V,s}\right] dG + \left[\frac{p}{c_v} + \frac{p}{z} \left(\frac{\partial z}{\partial s}\right)_{V,G}\right] ds.$$

Заметим, что

$$\left(\frac{\partial z}{\partial V}\right)_{G,s} dV + \left(\frac{\partial z}{\partial s}\right)_{V,G} ds + \left(\frac{\partial z}{\partial G}\right)_{V,s} dG = dz.$$

Тогда

$$\frac{dp}{p} = -\left(1 + \frac{z\Phi R}{c_v}\right) \frac{dV}{V} + \left(1 + \frac{z\Phi R}{c_v}\right) \frac{dG}{G} + \frac{ds}{c_v} + \frac{dz}{z}.$$

Поделим второй и третий члены правой части полученного выражения на dV/V и обозначим (см. статью "Политропические процессы в системах с переменной массой рабочего тела" в настоящем сборнике)

$$\tau = -\frac{dG/G}{dV/V}; \quad \vartheta = -\frac{ds/c_v}{dV/V}.$$

После необходимых преобразований получим

$$\frac{pV^{(1+\gamma R/c_p)(1+\gamma)+\theta}}{z} \cdot \exp - (1 + \gamma) \int \ln V d(z\Phi/c_p) = \text{const.} \quad (8)$$

Для температуры аналогично получается следующее выражение

$$TV^{\frac{R}{c_p}(1+\gamma)+\theta} \cdot \exp - (1 + \gamma) \int \ln V d(z\Phi/c_p) = \text{const.} \quad (9)$$

Уравнения (8), (9) описывают термодинамический процесс реального газа в системе с переменным объемом и массой и при наличии теплообмена с окружающей средой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вукалович М. П., Новиков И. И. Техническая термодинамика. М., Энергия*, 1968.
2. Шульц И. М. Политропический анализ центробежного компрессора. Труды ASME (пер. с англ.), Т-84, сер. А, № 1, 1962.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ МЕСТНЫХ СОПРОТИВЛЕНИЙ СТАНДАРТНЫХ СУЖАЮЩИХ УСТРОЙСТВ

Один из наиболее важных вопросов в практике измерения расхода по методу переменного перепада давления — вопрос о потере удельной энергии в сужающих устройствах. Наибольшее распространение сейчас получили диафрагмы благодаря своей дешевизне и простоте изготовления. Нормальные сопла и сопла Вентури, хотя и обладают рядом преимуществ по сравнению с диафрагмами, — меньшим гидравлическим сопротивлением, большей стабильностью показаний, более широким диапазоном измерений, — почти не применяется. Однако они незаменимы в тех случаях, когда требуется минимальная потеря энергии в общем балансе затрат энергии на преодоление сопротивлений.

Местные потери напора, вызываемые различными запорными и регулирующими устройствами (задвижками, диафрагмами, клапанами, дросселями и т. д.), часто составляют значительную часть от общих потерь напора в системе. Однако имеющиеся в настоящее время данные об определении потерь напора недостаточны и часто не согласуются между собой.

Приведенные в различных справочниках опытные данные для определения величины коэффициента местного сопротивления относятся, в основном, к середине прошлого века и получены на экспериментальных установках с трубами малого диаметра и при малых скоростях течения. Полученные данные обрабатывались также при помощи весьма несовершенной методики [1].

Естественно, что использование имеющихся в литературе величин коэффициентов местного сопротивления приводит к довольно ощутимым погрешностям.

Опытное исследование потерь напора в нормальных сужающих устройствах проводили на экспериментальной установке для гидродинамических исследований, созданной в Казанском филиале ВНИИФТРИ. ~~_____~~

В процессе исследования в качестве местных сопротивлений использовали нормальные сужающие устройства — стандартные

диафрагмы, нормальные сопла и сопла Вентури (длинные и короткие) — с модулями сужения $m = 0,15; 0,30; 0,45$ и $0,60$.

Коэффициент местного сопротивления определяли в интервале чисел $Re = 2,1 \cdot 10^4 - 3,34 \cdot 10^5$ в зависимости от модуля сужения и типа сужающего устройства.

Коэффициент местного сопротивления определяли по формуле

$$\zeta = \frac{19,6 d^5 T^2 \Delta P_{об} - 1,62 \lambda_{ср} V^2 l}{1,62 V^2 d}$$

где ζ — коэффициент местного сопротивления;

γ — удельный вес жидкости;

d — диаметр отверстия сужающего устройства;

l — длина участка, на котором происходит деформация потока;

V — объем мерного бака;

T — время заполнения мерного бака;

$\lambda_{ср}$ — средняя величина коэффициента гидравлического трения на рабочем участке;

$\Delta P_{об}$ — общая потеря напора на преодоление местного сопротивления на участке деформации потока.

На рис. 1, 2, 3, 4 представлены результаты экспериментальных исследований — графики зависимости $\zeta = f(Re)$ для различных модулей сужения. Из анализа графиков видно, что наибольший коэффициент местного сопротивления — у диафрагм, наименьший — у удлиненных сопел Вентури. Причем с увеличением модуля сужения преобразователей расхода для одного и того же сужающего устройства величина ζ падает. Наибольший коэффициент местного сопротивления наблюдается у сужающих устройств с наименьшим модулем сужения — $0,15$ (рис. 1), наименьший — при наибольшем модуле — $0,60$ (рис. 4).

После обработки всех экспериментальных результатов можно прийти к выводу, что потери энергии при установке нормальных сужающих устройств в среднем распределяются таким образом: нормальная диафрагма — 52% ; нормальное сопло — $33,5\%$; сопло Вентури короткое — 8% ; сопло Вентури длинное — $5,5\%$.

Это распределение потерь энергии наглядно показано на графике $\zeta = f(m)$ (рис. 5). Как видно, резкое возрастание величины ζ наблюдается у сужающих устройств с наименьшим модулем сужения.

Необходимо отметить, что границы предельных Re , т. е. зоны автомодельности, для всех исследованных сужающих устройств достаточно согласуются со значениями $Re_{пр}$, полученными для $\tau = f(Re)$ [2].

По результатам проведенных исследований можно сделать следующий вывод.

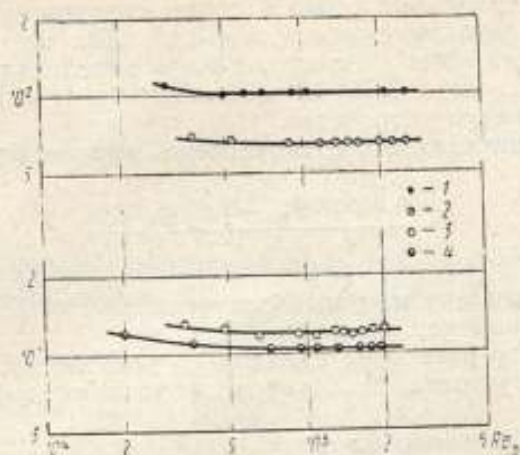


Рис. 1 — Зависимость коэффициента местного сопротивления от числа Re при $m = 0,15$ (точки — данные авторов):

1 — диафрагма; 2 — нормальное сопло; 3 — сопло Вентури короткое; 4 — сопло Вентури длинное.

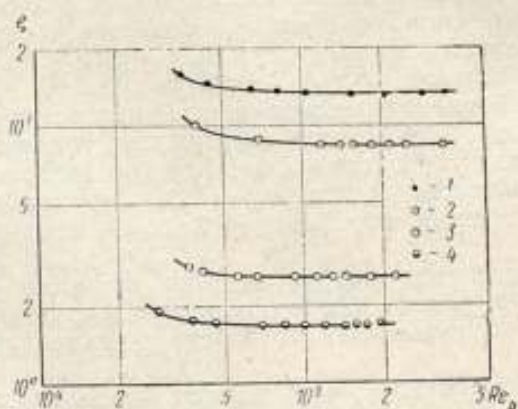


Рис. 2 — Зависимость коэффициента местного сопротивления от числа Re при $m = 0,30$ (точки — данные авторов):

1 — диафрагма; 2 — нормальное сопло; 3 — сопло Вентури короткое; 4 — сопло Вентури длинное.

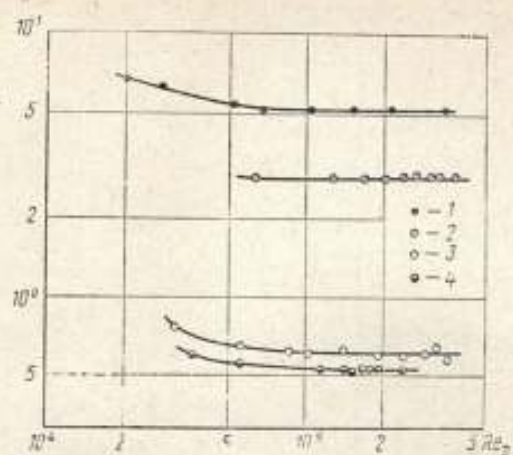


Рис. 3 — Зависимость коэффициента местного сопротивления от числа Re при $m = 0,45$ (точки — данные авторов):

1 — диафрагма; 2 — нормальное сопло; 3 — сопло Вентури короткое; 4 — сопло Вентури длинное.

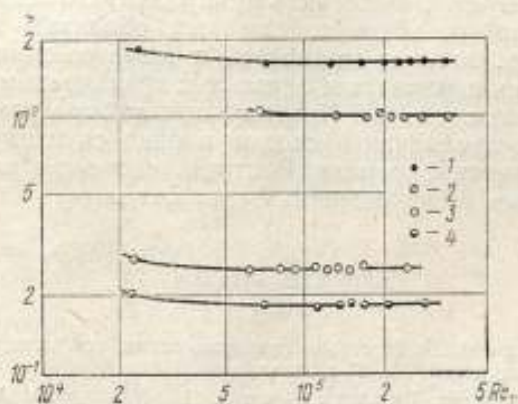


Рис. 4 — Зависимость коэффициента местного сопротивления от числа Re при $m = 0,60$ (точки — данные авторов):

1 — диафрагма; 2 — нормальное сопло; 3 — сопло Вентури короткое; 4 — сопло Вентури длинное.

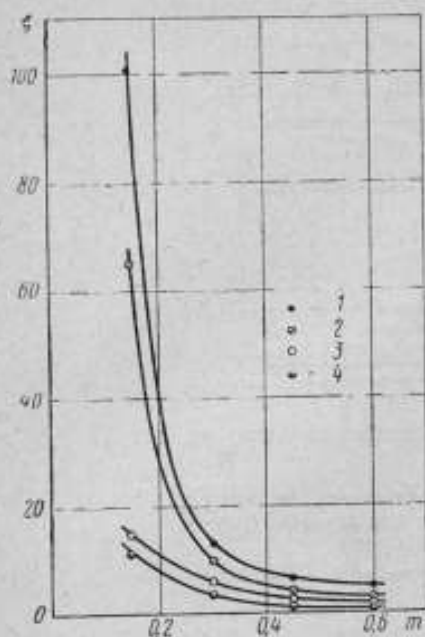


Рис. 5 — Зависимость коэффициента местного сопротивления от модуля сужения. Точки — эксперимент авторов:

1 — диафрагма; 2 — нормальное сопло; 3 — сопло Вентури короткое; 4 — сопло Вентури длинное.

Исследование опытных данных показывает, что из всех нормальных сужающих устройств наиболее энергоемкими являются диафрагмы, а наименьшими гидравлическими сопротивлениями обладают сопла Вентури. Это делает их незаменимыми в тех случаях, когда требуется обеспечить минимальную потерю энергии — при низконапорных потоках, сложных обвязках технологических установок, потоках жидкостей и газов со значениями термодинамических параметров, близких к критическим (сниженные газы, хладагенты и т. д.). Поэтому при выборе типа сужающих устройств для измерения расходов в ряде случаев следует отдавать предпочтение соплам Вентури, несмотря на сложность их изготовления по сравнению с диафрагмами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альтшуль А. Д. Местные гидравлические сопротивления при движении вязких жидкостей. М., Гостехиздат, 1962.
2. Смирнов Р. Е., Тупиченков А. А., Фафури А. А. Некоторые результаты исследования гидравлических параметров стандартных диафрагм и нормальных сопел. В сб. трудов „Метрологические исследования в области измерения расхода и количества вещества“, вып. 135 (195), М. — Казань, Изд-во стандартов, 1971.

О ПЕРЕСЧЕТЕ ГРАДУИРОВОК РОТАМЕТРОВ

В настоящее время существует довольно разнообразное количество номограмм и методов для пересчета показаний ротаметров с градуировочной жидкостью на рабочие с разным успехом применяемые на практике [1]. Однако самым точным и удобным до сих пор является метод прямой градуировки и его разновидность — градуировка ротаметров на жидкостях с переменной вязкостью. Номограмма, составленная по результатам такой градуировки, не совсем удобна, так как кривые $Q = f_1(h)$ получают в зависимости не только от разности вязкости, но и плотности.

Можно в некоторой степени усовершенствовать номограмму, если воспользоваться основной формулой пересчета ротаметров:

$$Q_2 = Q_1 \sqrt{\frac{C_{x_1}(\rho - \rho_2)\rho_1}{C_{x_2}(\rho - \rho_1)\rho_2}} \quad (1)$$

где Q_1, Q_2 — расход градуировочной и пересчетной жидкостей;
 ρ, ρ_1, ρ_2 — плотность поплавок градуировочной и рабочей жидкостей;

C_{x_1}, C_{x_2} — коэффициенты лобового сопротивления поплавок при протекании градуировочной и рабочей жидкостей.

Для приведения кривых к одной и той же плотности рассмотрим величины, входящие в формулу (1). Величины ρ, ρ_1, ρ_2 нам известны. Величину Q_1 можно определить по соответствующей кривой $Q = f_1(h)$.

Найдем закон изменения отношения C_{x_1}/C_{x_2} от плотности ρ при $\nu = \text{const}$ и $h = \text{const}$. Для этого разложим коэффициент лобового сопротивления поплавок:

$$C_x = \varphi(\Pi_1, \Pi_2, \Pi_3) = \frac{\pi}{2} (\Pi_3^2 + 2\Pi_3)^2 \frac{1}{\Pi_1^2 \Pi_2} \quad (2)$$

в ряд Тейлора по приращению $\Delta\Pi_3$,

где $\Pi_1 = Q/dv$ — величина, аналогичная Re;
 $\Pi_2 = v^2 \rho_{ж}/G$ — величина, характерная для ротаметров;
 $\Pi_3 = D_r/d$ — отношение гидравлического диаметра сечения потока D_r к диаметру поплавка d ;
 v — кинематическая вязкость;
 G — вес поплавка в жидкости;
 $\rho_{ж}$ — плотность жидкости;

$R_3 \cong \frac{1}{4!} \frac{\partial^4 \varphi}{\partial \Pi_2^4} \Delta \Pi_2^4$ — остаточный член разложения.

Вычисляя и подставляя в формулу (3) величины

$$\Delta \Pi_2 = \Pi_2 \frac{(\rho_1 - \rho_2)}{(\rho - \rho_1)} \frac{\rho}{\rho_2} = \Pi_2 \frac{\rho}{\rho_2} \frac{\Delta \rho}{(\rho - \rho_1)};$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \Pi_2} = -\frac{C_x}{\Pi_2};$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Pi_2^2} = \frac{2C_x}{\Pi_2^2};$$

$$\frac{\partial^3 \varphi}{\partial \Pi_2^3} = -\frac{3! C_x}{\Pi_2^3};$$

$$\frac{\partial^4 \varphi}{\partial \Pi_2^4} = \frac{4! C_x}{\Pi_2^4};$$

получим для C_x :

$$C_{x_1} = C_{x_2} \left[1 + \frac{\rho}{\rho_2} \frac{\Delta \rho}{(\rho - \rho_1)} + \frac{\rho^2}{\rho_2^2} \frac{\Delta \rho^2}{(\rho - \rho_1)^2} + \frac{\rho^3}{\rho_2^3} \frac{\Delta \rho^3}{(\rho - \rho_1)^3} + R_3 \right]. \quad (4)$$

Пересчетная формула (1) преобразуется к виду

$$Q_2 = Q_1 \sqrt{1 + \frac{\rho}{\rho_2} \frac{(\rho_1 - \rho_2)}{(\rho - \rho_1)} + \frac{\rho^2}{\rho_2^2} \frac{(\rho_1 - \rho_2)^2}{(\rho - \rho_1)^2} + \frac{\rho^3}{\rho_2^3} \frac{(\rho_1 - \rho_2)^3}{(\rho - \rho_1)^3}}$$

$$\sqrt{\frac{(\rho - \rho_2) \rho_1}{(\rho - \rho_1) \rho_2}} \quad (5)$$

или

$$Q_2 = Q_1 \left[1 + \frac{1}{2} \frac{\rho}{\rho_2} \frac{(\rho_1 - \rho_2)}{(\rho - \rho_1)} + \frac{3}{8} \frac{\rho^2}{\rho_2^2} \frac{(\rho_1 - \rho_2)^2}{(\rho - \rho_1)^2} + \frac{5}{16} \frac{\rho^3}{\rho_2^3} \frac{(\rho_1 - \rho_2)^3}{(\rho - \rho_1)^3} \right]$$

$$\sqrt{\frac{(\rho - \rho_2) \rho_1}{(\rho - \rho_1) \rho_2}} \quad (6)$$

с относительной погрешностью

$$\nu = 27 \frac{\rho^4}{\rho_2^4} \left(\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho - \rho_1} \right)^4 \% \quad (7)$$

По полученным формулам (6) или (7) пересчитывают кривые $Q_i = f_i(h)$ и строят номограмму для определенного значения плотности.

Номограммой пользуются следующим образом. По высоте подъема поплавка находится кривая для данной вязкости ν и по нему определяется Q_1 . По одной из пересчетных формул для данной погрешности ν вычисляют Q_2 :

$$Q_2 = Q_1 \left[1 + \frac{\rho}{\rho_2} \frac{(\rho_1 - \rho_2)}{2(\rho - \rho_1)} \right] \sqrt{\frac{(\rho - \rho_2) \rho_1}{(\rho - \rho_1) \rho_2}}; \quad (8)$$

$$\nu = 38 \frac{\rho^2}{\rho_2^2} \left(\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho - \rho_1} \right)^2 \% ; \quad (9)$$

$$Q_2 = Q_1 \left[1 + \frac{\rho}{\rho_2} \frac{(\rho_1 - \rho_2)}{2(\rho - \rho_1)} + \frac{3 \frac{\rho^2}{\rho_2^2} (\rho_1 - \rho_2)}{8(\rho - \rho_1)} \right] \sqrt{\frac{(\rho - \rho_2) \rho_1}{(\rho - \rho_1) \rho_2}}; \quad (10)$$

$$\nu = 31 \left| \frac{\rho^3}{\rho_2^3} \left(\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho - \rho_1} \right)^3 \right| \% . \quad (11)$$

Преимущество данного метода в простоте построения градуировочной номограммы пересчета метрологических характеристик и оценки погрешности пересчета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров А. И. „Измерительная техника“, 1955, № 4.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Урманчеев Ф. А. Основные направления физико-химического анализа при аттестации стандартных образцов нефти и нефтепродуктов	5
Бахтиаров В. С., Володин И. Н., Челябинна Р. Н. О некоторых экономических показателях последствий межлабораторного разброса результатов испытаний нефтепродуктов	8
Бахтиаров В. С., Володин И. Н., Челябинна Р. Н. Характеристики точности и надежности опытной партии стандартных образцов нефтепродуктов	18
Железцов А. В. Погрешность и предельная чувствительность метода переменноточковой полярографии	22
Иванов В. П., Фишман И. И., Галаутдинов Н. Г. Дуга переменного тока в качестве атомизатора для атомно-абсорбционного анализа	29
Белоглазова А. Д., Будников Г. К., Пастернак И. И. Определение микроэлементов в битумах	33
Немиров М. С., Сапожников А. А. Оценка погрешности определения воды в нефти методом азеотропной перегонки	38
Немиров М. С., Силкина Т. Г. Определение содержания воды в нефти методом электрометрического титрования	44
Старшов И. М., Иванова Г. Я. Определение малых количеств влаги (5 — 30 ppm) в этилене и пропилене	50
Немиров М. С., Каримов В. А. Погрешность приготовления искусственных эмульсий, применяемых при проверке влагомеров для анализа нефти и нефтепродуктов	55
Немиров М. С., Каримов В. А. Измерение диэлектрической проницаемости бензола	63
Сапожников А. А., Володин И. Н., Белов А. А. Выявление значимости в различных проб, отобранных из резервуара и трубопровода, и выбор требуемого соотношения средней пробы	68
Радушнов Ю. Б., Тишков П. Г., Галеев А. М. Определение микроколичеств воды в органических растворителях методом электронного парамагнитного резонанса	74
Радушнов Ю. Б., Тишков П. Г., Николаев В. И. Влияние ионов ацетата на интенсивность сигнала ЭПР $\text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в некоторых органических растворителях	77
Егоров Н. Л., Екатериныч В. В., Подиков А. И. Повышение точности измерений при анализе в потоке методом ядерного-магнитного резонанса	80
Ковылов Н. Б. Принципы градуировки и эксплуатационного контроля точности нефтяных влагомеров	86
Клугман И. Ю., Соколов И. Л. К стандартизации диэлектрического метода обнаружения следов воды в нефти и нефтепродуктах	90
Ерохин В. В. Зависимость диэлектрической проницаемости нефтяных эмульсий от частоты	98
Клугман И. Ю. О связи диэлектрической проницаемости воды с минерализацией	103
Тишков П. Г., Кавинов А. К., Павлов А. В. Об одном способе измерения расхода электропроводящих жидкостей электромагнитным методом	112

Баширов Б. И., Глебова Н. Н., Меламуд Г. Б., Тишков П. Г. Применение кольцевого лазера для измерения массового расхода газа . . .	116
Тупиченков А. А., Каратаев Р. Н., Вишневецкий П. М. Пересчетные номограммы для ротаметров	121
Хайрутдинов К. А. Политропические процессы в системах с переменной массой рабочего тела	124
Федотов С. И. Автоматизация поверки мер малой вместимости	127
Хайрутдинов К. А. О процессах реального газа	130
Смирнов Р. Е., Тупиченков А. А., Гаршин П. А. Экспериментальное определение коэффициентов местных сопротивлений стандартных сужающих устройств	134
Каратаев Р. Н. О пересчете градуировок ротаметров	139

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ НЕФТЕЙ
И НЕФТЕПРОДУКТОВ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ**

Труды метрологических институтов СССР

Выпуск 136 (196)

Технический редактор С. Ф. Проворовская

Корректор А. П. Якуничкина

Т — ПФ 12047. Сдано в наб. 10/IX 1971 г. Подп. в печ. 30/III 1972 г. Формат 60×90^{1/16}. Бумага
типографская № 1 10,5 в. л. 8,54 уч. изд. л. Тир. 100. Цена 85 коп.

Издательство стандартов Москва, Д-22, Новопресненский пер., д. 3.
Типография „Татполиграф“ Управление по печати при Совете Министров ТАССР
Казань, ул. Миславского, 9.

УДК 543.4./5 : 665.61/7 (083.76)

Основные направления физико-химического анализа при аттестации стандартных образцов нефти и нефтепродуктов

Урманцев Ф. А.

Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва—Казань, 1972, стр. 5—7.

Дан краткий обзор основных направлений исследований в области физико-химического анализа при аттестации стандартных образцов (СО) нефтей и нефтепродуктов, проводимых в Казанском филиале ВНИИФТРИ.

УДК 543.4.088.3 : 665.7

О некоторых экономических показателях последствий межлабораторного разброса результатов испытаний нефтепродуктов

Бахтияров В. С., Володин И. Н., Челябинка Р. Н.

Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва—Казань, 1972, стр. 8—17.

Показаны экономические последствия значительного разброса результатов анализа одних и тех же проб некоторых нефтепродуктов, выполненного в 57 лабораториях различных ведомств. Исходный экспериментальный материал подвергнут статистической обработке. Разработаны предложения по введению в стандарты вероятностно обоснованных ограничений, учитывающих ошибки межлабораторной воспроизводимости, что, как правило, значительно ужесточает нормы стандартов. На примере содержания серы в дизельном топливе ДЛ подсчитаны потери, которые несет народное хозяйство из-за неблагоприятия в области испытаний нефтепродуктов. Табл. 3. Библ. 7 назв.

THE HISTORY OF THE

REIGN OF KING CHARLES THE FIRST

BY JOHN BURNET

IN TWO VOLUMES

THE FIRST

FROM THE YEAR 1625 TO 1642

УДК 665.7.089.5 (083.76)

Характеристики точности и надежности опытной партии стандартных образцов нефтепродуктов

Бахтияров В. С., Володин И. Н., Челябинка Р. Н.

Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва — Казань, 1972, стр. 18—21.

Дана оценка опытной партии СО нефтепродуктов, аттестованной в 1969 г. Свердловским филиалом ВНИИМ. Охарактеризованы точность аттестации, надежность аттестации, допустимое отклонение показаний проверяемого объекта от аттестованной величины, вероятности ошибок первого и второго рода. Табл. 2. Библ. 4 назв.

УДК 543.253.088

Погрешность и предельная чувствительность метода переменноточковой полярографии

Железцов А. В.

Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва — Казань, 1972, стр. 22—28.

Определена предельная чувствительность метода, исходя из условия равенства абсолютных погрешностей емкостного тока и тока полярограммы на границе чувствительности. Библ. 8 назв.

УДК 543.422

Дуга переменного тока в качестве атомизатора для атомно-абсорбционного анализа

Иванов В. П., Фишман И. И., Галлутдинов Н. Г.

Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва — Казань, 1972, стр. 29—32.

Авторами создан атомизатор, основанный на использовании дуги переменного тока. Область работы выделяется механическим стробоскопом.

Проведены исследования с металлическими и угольными электродами. Многократные измерения показали, что абсорбционный сигнал хорошо воспроизводится, установка устойчива к электрическим помехам.

Показано отрицательное действие окиси азота, образующейся при работе с угольными электродами на воздухе. Составлена сводная таблица молекулярных полос NO в данной области исследования. Указаны пути уменьшения влияния молекулярного поглощения. Табл. 1. Илл. 4. Библ. 3 назв.

THE STATE OF NEW YORK

IN SENATE

JANUARY 15, 1870

REPORT

OF THE

COMMISSIONERS OF THE LAND OFFICE

FOR THE YEAR 1869

ALBANY:

WHELAN & COMPANY, PRINTERS.

ALBANY: WHELAN & COMPANY, PRINTERS.

ALBANY: WHELAN & COMPANY, PRINTERS.

ALBANY: WHELAN & COMPANY, PRINTERS.

ALBANY: WHELAN & COMPANY, PRINTERS.

ALBANY: WHELAN & COMPANY, PRINTERS.

ALBANY: WHELAN & COMPANY, PRINTERS.

ALBANY: WHELAN & COMPANY, PRINTERS.

ALBANY: WHELAN & COMPANY, PRINTERS.

ALBANY: WHELAN & COMPANY, PRINTERS.

ALBANY: WHELAN & COMPANY, PRINTERS.

ALBANY: WHELAN & COMPANY, PRINTERS.

ALBANY: WHELAN & COMPANY, PRINTERS.

Определение микроэлементов в битумах

Белоглазова А. Д., Будников Г. К., Пастернак И. И.

Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва — Казань, 1972, стр. 33—37.

Приведены результаты анализа большого количества образцов битума с помощью эмиссионной спектроскопии. В качестве буфера использовали смесь угольного порошка с хлористым натрием. Образцами служили природные битумы, обогащенные определяемыми микроэлементами.

Методику проверяли на искусственных смесях и использовали при анализе природных битумов. Результаты сравнивали с данными осциллографической полярографии для образцов. Была проведена статистическая обработка результатов. Табл. 4. Библ. 14 назв.

Оценка погрешности определения воды в нефти методом азеотропной перегонки

Немиров М. С., Сапожников А. А.

Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва — Казань, 1972, стр. 38—43.

Оценена предельная погрешность анализа, проводимого по ГОСТ 2477-65 в диапазоне 0—60% влажности. Для наиболее полной информации об изменении погрешности анализируется 19 проб искусственных эмульсий, имеющих разную влажность.

Предельную погрешность анализа оценивали, используя распределение Стьюдента при малой выборке.

Обнаружено влияние объема анализируемой эмульсии на погрешность метода. Определена нечувствительность метода определения влажности эмульсии. Вычислена предельная систематическая погрешность метода, имеющая отрицательное значение. Табл. 1. Илл. 1. Библ. 5 назв.

THE HISTORY OF THE UNITED STATES

CHAPTER I
THE EARLY HISTORY OF THE UNITED STATES
The first European settlement in North America was established by the English in 1607 at Jamestown, Virginia. This was followed by the Pilgrims in 1620 at Plymouth, Massachusetts. The French established settlements in the Mississippi Valley and the Great Lakes region. The Spanish established settlements in the Southwest and Florida. The Dutch established settlements in the Hudson River Valley and the Delaware Bay area. The Swedish established a settlement in the Delaware Bay area. The Dutch and Swedish settlements were eventually absorbed into the English colonies.

CHAPTER II
THE REVOLUTIONARY WAR

The American Revolutionary War began in 1775 and ended in 1783. It was fought between the thirteen original colonies and the Kingdom of Great Britain. The war resulted in the colonies gaining independence and the formation of the United States of America. The war was fought primarily in the Eastern United States, with major battles at Lexington, Concord, Bunker's Hill, the Clouds of Meridian, Brandywine, Germantown, Red Bank, the Clouds of Meridian, and York. The war ended with the signing of the Treaty of Paris in 1783, which recognized the independence of the United States.

Определение содержания воды в нефти методом
электрометрического титрования

Немиров М. С., Силкина Т. Г.

Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва — Казань, 1972, стр. 44—49.

Оценена предельная относительная погрешность определения воды в нефти в диапазоне 0,02—0,1% влажности. Определены частные предельные погрешности, из которых основными являются погрешность определения эквивалентной точки и титра.

Найдена систематическая погрешность метода определения содержания воды в нефти, на которую необходимо вводить поправку. Табл. 2. Библ. 5 назв.

Определение малых количеств влаги (5—30 *ppm*) в этиле
и пропилене

Старшов И. М., Иванова Г. Я.

Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва — Казань, 1972, стр. 50—54.

Приведены сравнительные данные результатов анализа влажности этилена прямым методом Фишера и методом реакционной газовой хроматографии.

Авторами изучен механизм взаимодействия карбида кальция с водой и установлено, что при влажности до 25 *ppm* реакция воды с карбидом кальция протекает с образованием CaO , а при влажности выше 25 *ppm* с образованием Ca(OH)_2 .

Экспериментально найден оптимальный режим работы карбидного реактора: длина 200 мм, диаметр 15 мм, скорость этилена через реактор 60 мл/мин. Содержание влаги в этилене определяли по количеству выделявшегося ацетилена на карбидном реакторе.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о возможности применения метода реакционной газовой хроматографии для анализа влажности этилена с содержанием влаги от 5 *ppm* и выше. Табл. 2. Илл. 4. Библ. 6 назв.

REPUBLIC OF THE UNITED STATES OF AMERICA

BY

WILLIAM BRADEN BENTLEY
Author of "The History of the Republic of the United States of America"
and "The History of the Republic of the United States of America"
New York: The History of the Republic of the United States of America
Publishing Company, 1900

Copyright, 1900, by

THE HISTORY OF THE REPUBLIC OF THE UNITED STATES OF AMERICA
PUBLISHING COMPANY

NEW YORK

100 NASSAU ST. N. Y. C.

100 NASSAU ST. N. Y. C.

100 NASSAU ST. N. Y. C.

100 NASSAU ST. N. Y. C.

100 NASSAU ST. N. Y. C.

100 NASSAU ST. N. Y. C.

100 NASSAU ST. N. Y. C.

100 NASSAU ST. N. Y. C.

УДК 543.812.2.089.6 : 665.61/7

**Погрешность приготовления искусственных эмульсий,
применяемых при поверке влагомеров для анализа нефти
и нефтепродуктов**

Немиров М. С., Каримов В. А.

Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва — Казань, 1972, стр. 55—62.

Рассмотрены наиболее целесообразные пути приготовления искусственных эмульсий, предназначенных для градуировки и поверки влагомеров для анализа нефти и нефтепродуктов.

Оценены частные погрешности расчета, связанные с осушкой нефти, дозированием сухой нефти и воды, диспергированием воды в сухой нефти, неустойчивостью приготовления эмульсии, а также температурная погрешность.

Показано, что числовые значения частных погрешностей могут быть определены в каждом конкретном случае и на них можно ввести поправку. Табл. 1. Илл. 2. Библ. 10 назв.

УДК 621.317.738 : 547.53.082

Измерение диэлектрической проницаемости бензола

Немиров М. С., Каримов В. А.

Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва — Казань, 1972, стр. 63—67.

Собраны числовые данные значений ДП бензола и его температурных коэффициентов, взятые из литературных источников.

Исследована возможность применения в качестве калибровочной жидкости бензола, приготовленного по ГОСТ 5955—68 без специальной очистки, а лишь глубоко осушенного с помощью цеолитов.

Оценена погрешность числового значения ДП бензола, которую необходимо учитывать при калибровке емкостных преобразователей. Табл. 2. Библ. 24 назв.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
CHICAGO, ILLINOIS

REPORT OF THE

COMMISSIONERS OF THE
SOUTH-WESTERN
SCHOOL OF
MINES AND
METALLURGY
AT
DENVER, COLORADO
FOR THE YEAR
1900

CHICAGO: PUBLISHED BY THE
UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

1901

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
CHICAGO, ILLINOIS

УДК 543.812.2.052 : 621.642.3

Выявление значимости в различии проб, отобранных из резервуара и трубопровода, и выбор требуемого соотношения средней пробы

Саложников А. А., Володин И. Н., Белов А. А.

Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва — Казань, 1972, стр. 68—73.

Статья посвящена нахождению правильного соотношения проб, отобранных с верхнего, среднего и нижнего уровней при составлении средней пробы и уточнению места отбора нижней пробы.

Дана методика выявления значимости различия проб, отобранных из резервуара и трубопровода, и выбора требуемого соотношения средней пробы из резервуара.

Экспериментальные данные обработаны на ЭВМ М-20. Табл. 2. Библ. 3 назв.

УДК 543.39 : 539.124.143

Определение микроколичества воды в органических растворителях методом электронного парамагнитного резонанса

Радушинов Ю. Б., Тишков П. Г., Галеев А. М.

Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва — Казань, 1972, стр. 74—76.

В статье приведен новый метод определения микроколичества воды в органических растворителях, основанный на методе электронного парамагнитного резонанса.

Зависимость высоты первой производной $d\chi''/dH$ от содержания воды носит линейный характер при концентрации воды 10^{-4} — $5 \cdot 10^{-2}$ об.%. Илл. 2. Библ. 3 назв.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

УДК 539.124.143 : 543.8

Влияние ионов ацетата на интенсивность сигнала ЭПР $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в некоторых органических растворителях

Радушинов Ю. Б., Тишков П. Г., Николаев В. И.

Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва — Казань, 1972, стр. 77—79.

Приведены результаты изменения интенсивности сигнала ЭПР в зависимости от концентрации ионов ацетата. При этом показано отсутствие изменения эффективного магнитного момента меди. Илл. 1. Библ. 2 назв.

УДК 543.422.23 : 532.51

Повышение точности измерений при анализе в потоке методом ядерного магнитного резонанса

Егоров Н. Л., Екатеринбург В. В., Поляков А. И.

Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва — Казань, 1972, стр. 80—85.

Рассмотрены различные способы повышения точности измерений при использовании ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в текущей жидкости, проанализированы погрешности, возникающие из-за модуляции, и предложен способ, основанный на модуляции Z — компоненты ядерной намагниченности. Показаны возможности корреляционного приема сигналов от двух спин-детекторов. Илл. 2. Библ. 5 назв.

УДК 543.812.2.089.6 : 665.61

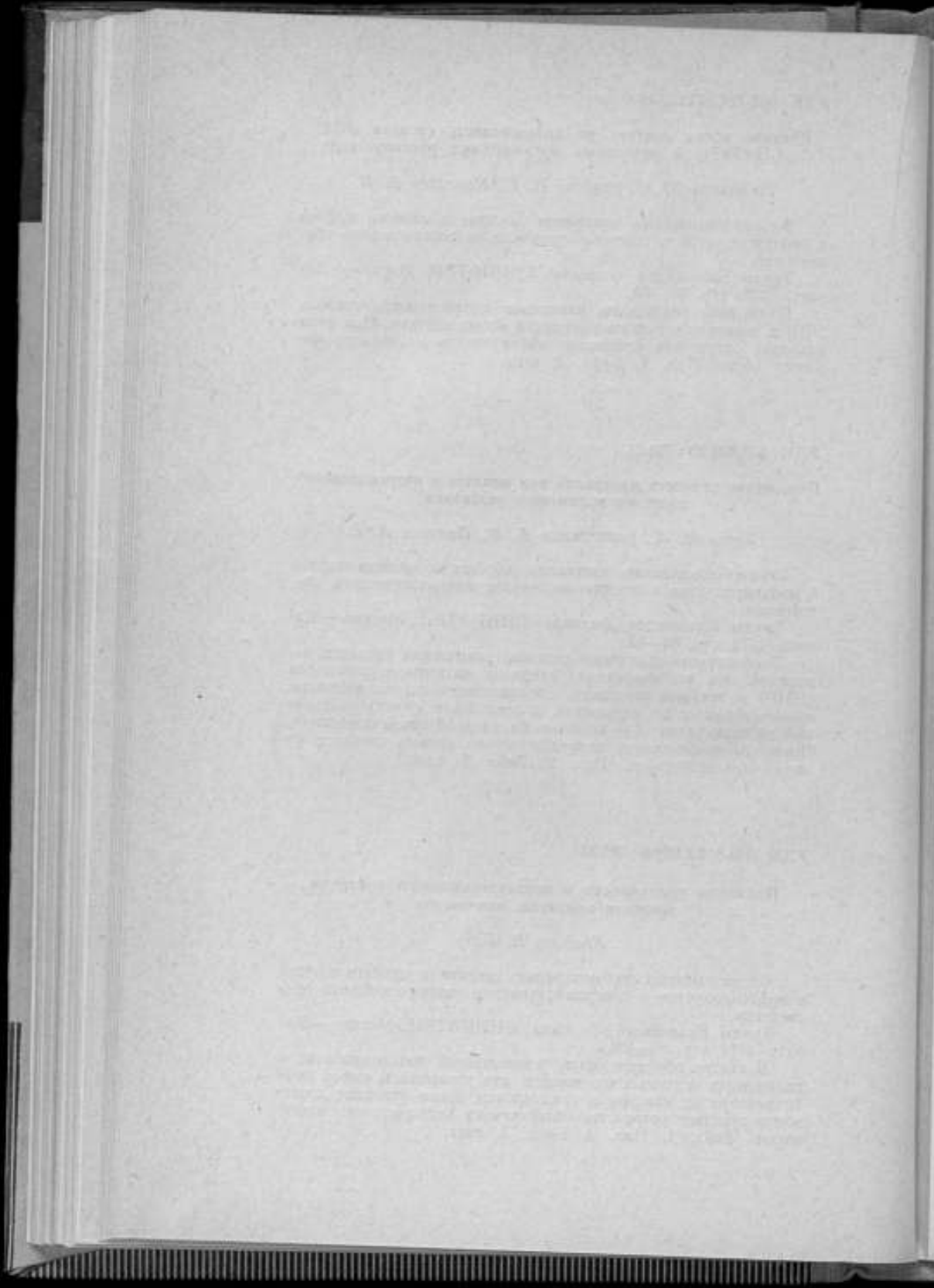
Принципы градуировки и эксплуатационного контроля точности нефтяных влагомеров

Ковылов Н. Б.

Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва — Казань, 1972, стр. 86—89.

В статье обобщен опыт, накопленный при разработке и испытаниях поточных влагомеров для товарной и сырой нефти в части их поверки и градуировки. Дано описание достаточно простых устройств, облегчающих эксплуатацию влагомеров. Табл. 1. Илл. 2. Библ. 3 назв.



УДК 543.812.2 : 665.61/7

К стандартизации диэлькодинамического метода обнаружения следов воды в нефти и нефтепродуктах

Клузман И. Ю., Соколов И. Л.

Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва — Казань, 1972, стр. 90—97.

Теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены основные положения диэлькодинамического метода обнаружения следов воды в нефти и нефтепродуктах. Илл. 3. Библи. 7 назв.

УДК 621.317.738 : 665.61—911.48

Зависимость диэлектрической проницаемости нефтяных эмульсий от частоты

Ерохин В. В.

Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва — Казань, 1972, стр. 98—102.

Приведены экспериментальные данные по диэлектрической проницаемости и $\lg \sigma$ различных нефтяных эмульсий в зависимости от частоты. При вычислении ϵ и $\lg \sigma$ использовали схемы измерения и замещения диэлектрика. Табл. 1. Илл. 3. Библи. 8 назв.

УДК 621.317.738 : 54—145.2

О связи диэлектрической проницаемости воды с минерализацией

Клузман И. Ю.

Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва — Казань, 1972, стр. 103—111.

Рассмотрены трудности, возникающие при измерении диэлектрической проницаемости водных растворов из-за увеличения потерь с ростом минерализации. Показано, что измерения активной и реактивной составляющих ДП на одной частоте недостаточно для определения параметров раствора.

Показана также теоретическая зависимость ДП водных растворов от минерализации на СВЧ в диапазоне, где отсутствует смещение свободных ионов, вследствие инерционности этого процесса, рассмотренное Фалькенгагеном, Духиным и др. Определена теоретическая зависимость ДП от концентрации, исследовано изменение потерь с ростом концентрации. Табл. 1. Илл. 5. Библи. 8 назв.

THE HISTORY OF THE
CITY OF BOSTON

FROM THE FIRST SETTLEMENT
TO THE PRESENT TIME

BY
NATHAN OSGOOD

VOLUME I
FROM THE FIRST SETTLEMENT
TO THE YEAR 1780

BOSTON
PUBLISHED BY
D. D. LITTLE, JAMES R. LITTLE & CO.,
128 NASSAU ST., N. Y.

1880

Об одном способе измерения расхода электропроводящих жидкостей электромагнитным методом

Тишков П. Г., Кавицв А. К., Павлов А. В.

Физико-химические измерения состава и свойства нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва—Казань, 1972, стр. 112—115.

Изучен способ измерения расхода на преобразователе расхода расходомера с постоянным магнитом, сущность которого в том, что о величине расхода через преобразователь судят не по величине электрического сигнала на электродах преобразователя, а по отношению $\delta U/\delta B$, где δB — вариация магнитного поля в преобразователе, а δU — соответствующая вариация электрического сигнала на электродах.

Как показал эксперимент, этот способ позволяет практически полностью устранить погрешности от гальванической, поляризационной ЭДС и от нестабильности магнитного поля, а также значительно повысить точность измерения расхода электропроводящих жидкостей электромагнитным методом. Табл. 2.

Применение кольцевого лазера для измерения массового расхода газа

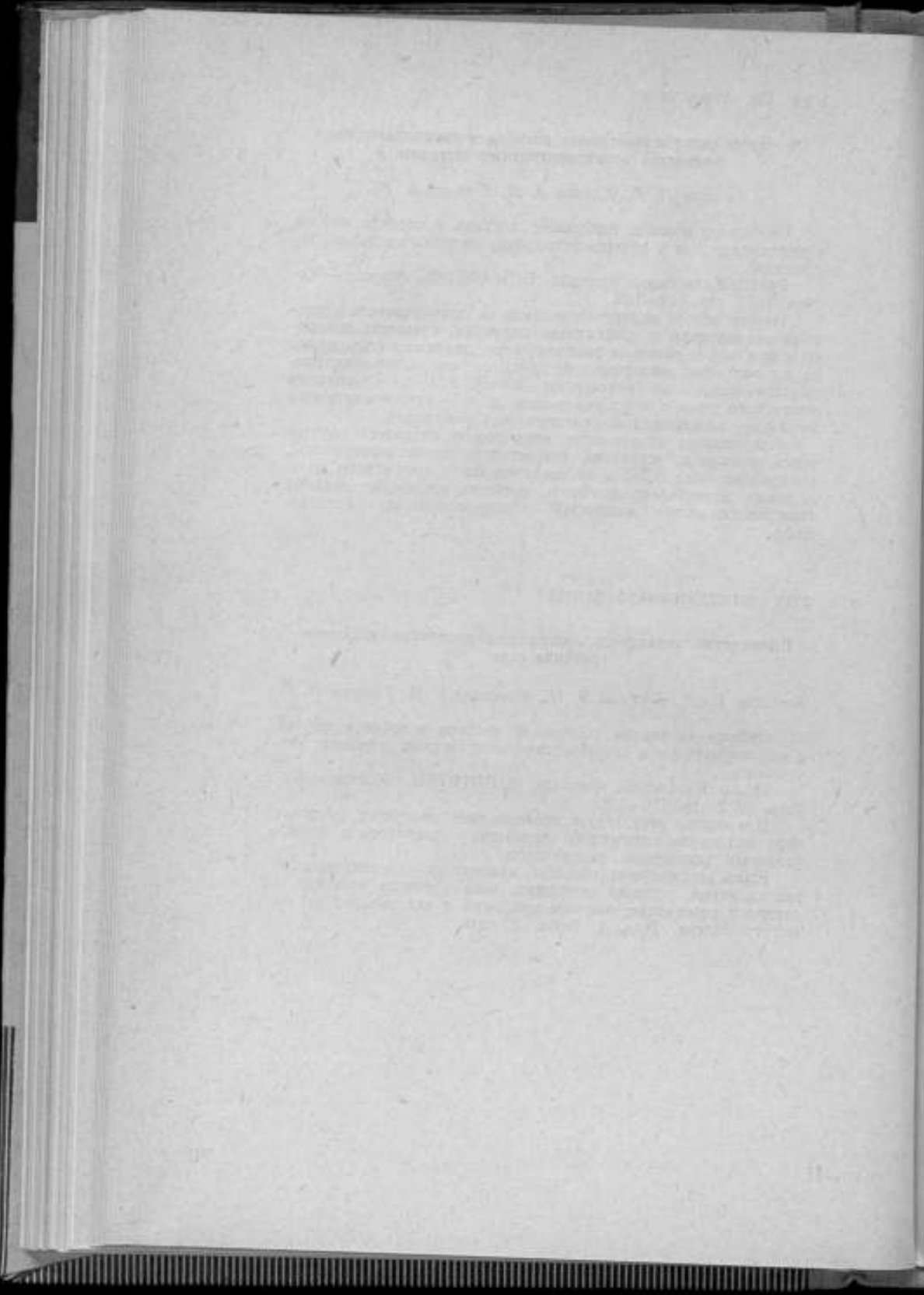
Баширов Б. И., Глебова Н. Н., Меламуд Г. Б., Тишков П. Г.

Физико-химические измерения состава и свойства нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва—Казань, 1972, стр. 116—120.

Приведены результаты исследования лазерного расходомера на основе оптического квантового генератора с прямоугольным кольцевым резонатором.

Были рассмотрены способы повышения чувствительности расходомеров, условия генерации, зона «захвата частоты» и потери в резонаторе, влияние вибраций и телеаппаратуры на работу лазера. Илл. 1. Библ. 8 назв.



УДК 681.121.84(083.57)

Пересчетные номограммы для ротаметров

Тупицкинов А. А., Карагаев Р. Н., Вишневский П. М.

Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва — Казань, 1972, стр. 121—123.

Рассмотрена методика пересчета показаний ротаметров при определении расхода жидкости, отличной от воды, на основе коэффициента лобового сопротивления поплавка C_x .

Приведены два типа номограмм для нахождения C_x , аргументами в которых служат критерии подобия. Илл. 2.

УДК 536.7—35

Политропические процессы в системах с переменной массой рабочего тела

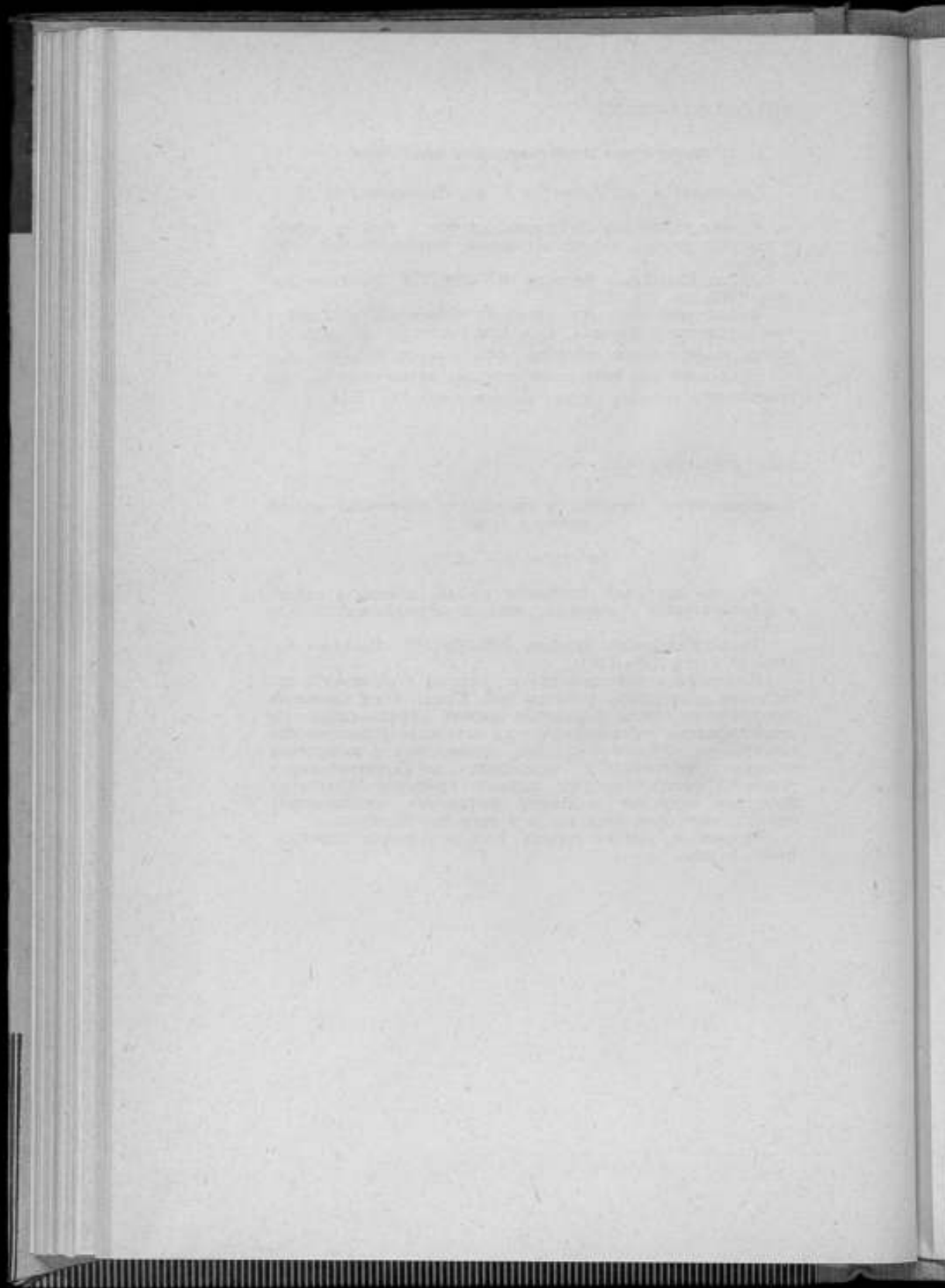
Хайрутдинов К. А.

Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва — Казань, 1972, стр. 124—126.

Рассмотрены политропические процессы в системах с переменным количеством рабочего тела. Предложены уравнения политропы на основе выражения полного дифференциала соответствующего термодинамического параметра (давления или температуры). Значения частных производных в выражении полного дифференциала определяют дифференцированием уравнений соответствующих частных процессов. Уравнения политропы получают введением постоянных, связывающих относительные изменения массы и энтропии по объему.

Рассмотрен пример расчета политропического процесса. Библ. 1 назв.



УДК 542.3.088.7.

Автоматизация поверки мер малой вместимости

Федотов С. И.

Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва—Казань, 1972, стр. 127—129.

Оценены погрешности, образующиеся при автоматизации поверки мер малой вместимости и предложена методика предварительной обработки мер вместимостей с целью создания водоотталкивающего покрытия, сводящего к минимуму влияние погрешностей, возникающих из-за наличия смачиваемости и мениска.

УДК 536.7—35.

О процессах реального газа

Хайрутдинов К. А.

Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва—Казань, 1972, стр. 130—133.

Рассмотрены термодинамические процессы реального газа. Предложены уравнения адиабатного процесса на основе термического уравнения состояния и уравнения первого начала для адиабатной системы. Далее, на основе выражения полного дифференциала давления в системе с переменным объемом, массой и энтропией с помощью уравнений частных процессов — адиабатного и изохорного — предложено уравнение процесса реального газа в произвольной системе. Библ. 2 назв.

THE HISTORY OF THE

... of the ...
... of the ...
... of the ...

THE HISTORY OF THE

... of the ...
... of the ...
... of the ...

УДК 681.121.842

Экспериментальное определение коэффициентов местных сопротивлений стандартных сужающих устройств

Смирнов Р. Е., Тупиченков А. А., Гаршин П. А.

Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва — Казань, 1972, стр. 134—138.

Приведены результаты экспериментального определения коэффициентов местного сопротивления нормальных диафрагм, нормальных сопел, длинных и коротких сопел Вентури с различными модулями сужения в широком диапазоне чисел Re .

Показано, что из всех исследованных сужающих устройств наименьшими гидравлическими сопротивлениями обладают сопла Вентури.

Приведены графики зависимостей $\zeta = f(Re)$ и $\zeta = f(m)$ для исследованных преобразователей расхода. Илл. 5. Библ. 3 назв.

УДК 681.121.84.089.6

О пересчете градуировок ротаметров

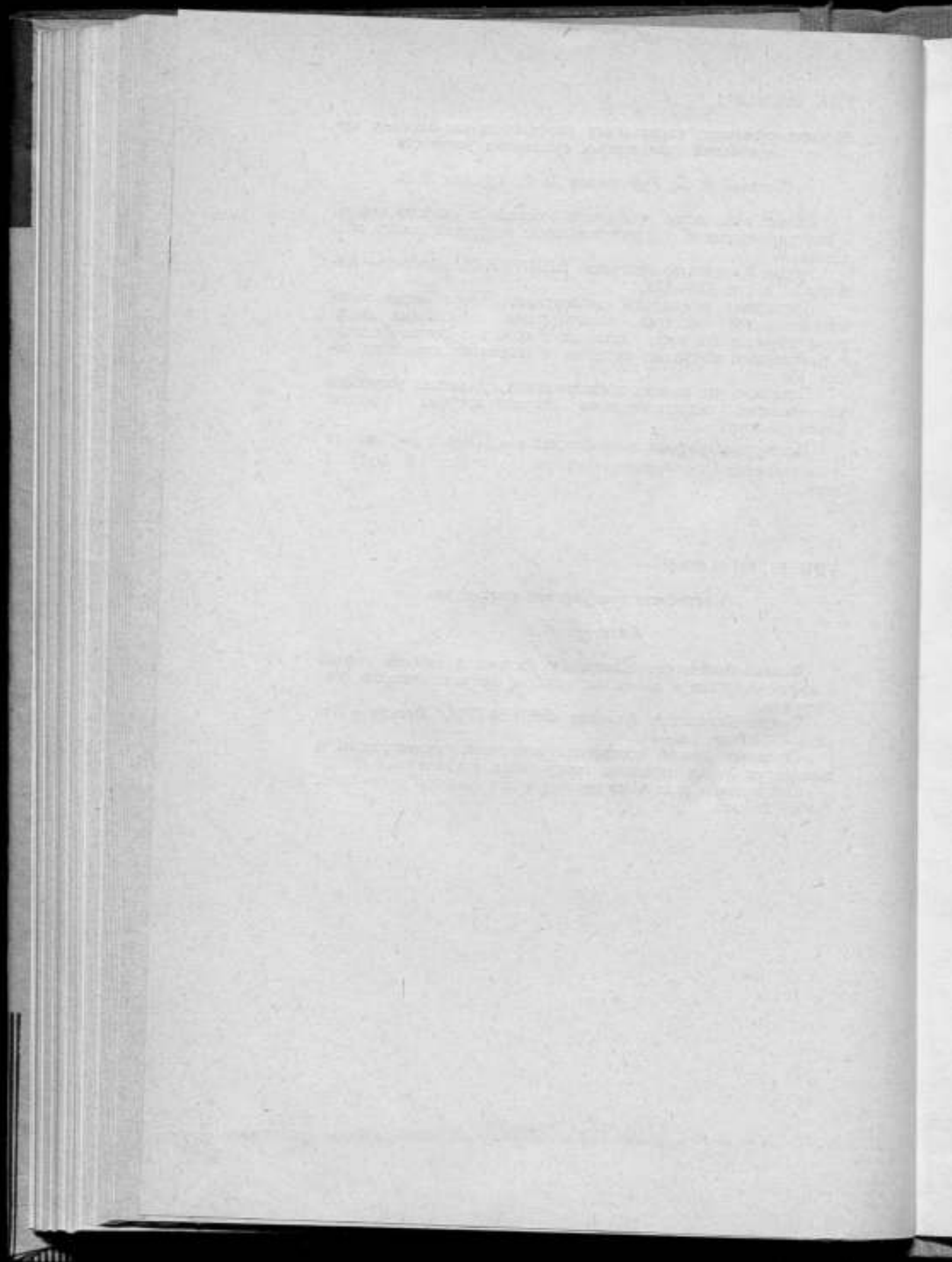
Каратаев Р. Н.

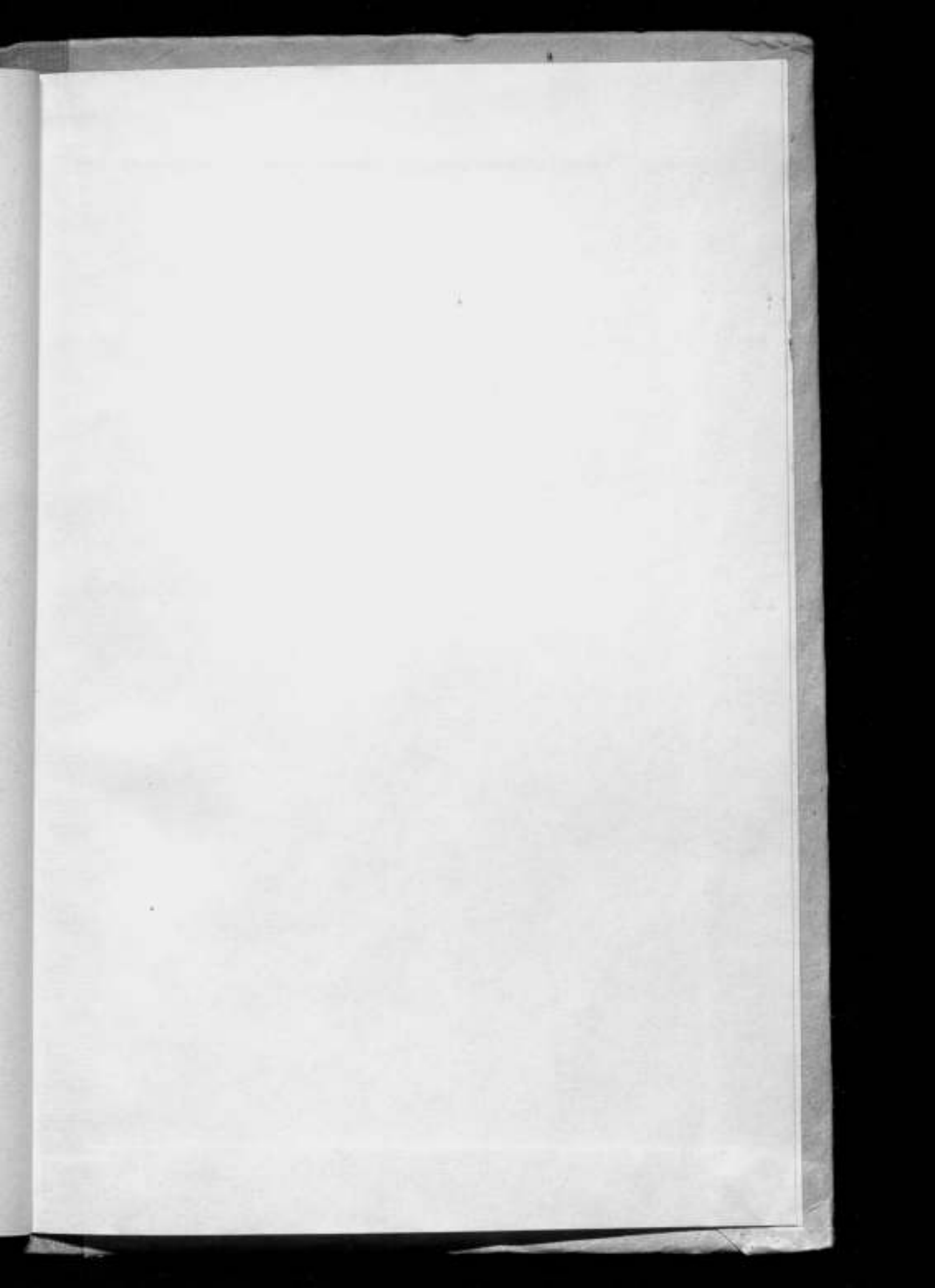
Физико-химические измерения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов и совершенствование метрологического обеспечения.

Труды Казанского филиала ВНИИФТРИ, Москва — Казань, 1972, стр. 139—141.

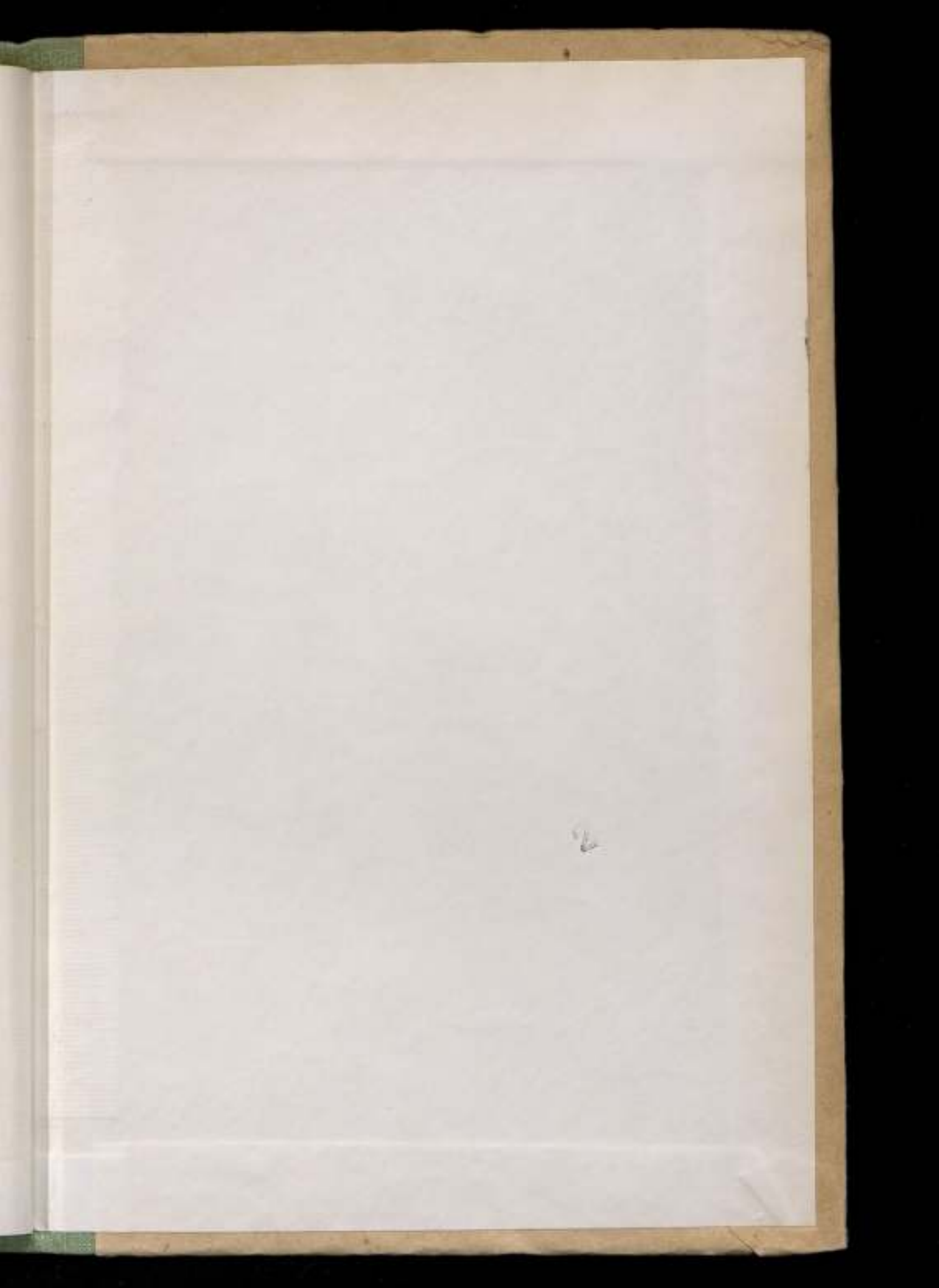
Приведен способ построения пересчетной номограммы и рассмотрен метод пересчета градуировок ротаметров.

Предложено уравнение пересчета при $k = \text{const}$ и $v = \text{const}$. Библ. 2 назв.









85 коп.