

С.З.ЭЛЬ-САЛИМ

НПО «Прибор», Санкт-Петербург

И.Н.БЕЛОГЛАЗОВ, Д.С.КИРЕЕВ

Санкт-Петербургский государственный
горный институт (технический университет)

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОГО КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ В ФОТОМЕТРИИ ИСТИННЫХ РАСТВОРОВ И ДИСПЕРСНЫХ СРЕД

Статья посвящена проблеме контроля состава технологических растворов производственного цикла в горном производстве, описаны различные фотометрические методы определения их состава. Для повышения стабильности уравнений связи предлагается при производстве промышленных фотометрических анализаторов реализовать логометрический принцип с фиксированной разностью оптических баз и возможностью смены длин волн излучения. Приведена схема работы установки и результаты измерений.

The article dedicates to the problem of control of structure of technological solution of productions cycle in the mining factory, we described different photometrical methods of determination its structure. For rise and stability of equation of connection we can suggest to realize logometrical principle with fast difference of optical base in factory of photometrical analysators and the opportunity to change long of waves of emanation. You can see the scheme of work this factory and results of dimension.

Повышение требований к контролю качества технологических процессов в промышленности, связанное со стремлением к повышению эффективности производственных процессов, в настоящее время требует поиска новых прогрессивных методов и решений при разработке способов аналитического контроля на промышленных предприятиях. Проблема особенно актуальна для предприятий горной отрасли. Один из важных аспектов проблемы – контроль состава технологических растворов производственного цикла, зачастую представляющих собой полидисперсные системы.

Одним из путей решения задачи контроля замутненных растворов является оптическое измерение концентрации взвешенных частиц с помощью регистрации ослабленного раствором излучения по оптической оси (турбидиметрический метод) или под прямым углом к оптической оси (нефелометрический метод).

Относительность фотометрических методов создает определенные трудности для проведения промышленной (поточной) реали-

зации простых систем аналитического контроля технологических процессов. Стабильность уравнений связи определяется устойчивостью и степенью монохроматичности источников света, соответствием набора градуировочных проб реальному процессу и степенью загрязнения измерительной части аналитической системы.

Довольно перспективным решением в создании промышленных фотометрических анализаторов является реализация логометрического принципа с фиксированной разностью оптических баз и возможностью смены длин волн излучения.

Две оптические кюветы и четыре независимых оптических спектральных канала позволяют разделять исследуемый поток и проводить измерения в двух кюветах с разной толщиной на двух длинах волн. Согласованные монохроматические излучатели просвечивают две кюветы, длины которых обеспечивают разный оптический путь при постоянных прочих параметрах. Оптическая плотность подвижной жидкой среды и слоя отложений вычисляется по результатам измерений ослаб-

ления интенсивности падающего излучения в каждом из каналов. Ослабление интенсивности излучения при его прохождении через слой отложений описывается законом Бугера. Образование слоя отложений как на излучающей, так и на приемной частях каждой из оптических систем обоих каналов происходит практически равномерно, с одинаковой толщиной слоя, так как оптические системы обоих каналов расположены в проточном оптроне в непосредственной близости друг от друга, а также вследствие равномерного распределения загрязняющих веществ в потоке зондируемой жидкости. Поскольку толщина слоя загрязняющих отложений по сравнению с толщиной слоя (оптической базой) зондируемой жидкости пренебрежимо мала, то оптическая база измерителя практически является постоянной величиной. Приемники света связаны отрицательной обратной связью для установки общего нулевого уровня. Питание излучателей имеет общую точку для корректировки оптопар «излучатель – приемник». Исходный сигнал измеряется при пропускании воды через кюветы. Это позволяет учесть степень загрязнения рабочих поверхностей кювет. Выходные сигналы поступают на логарифмические усилители, имеющие согласованную коррекцию коэффициента усиления. Усиленный сигнал представляет логарифм напряжения на выходе с приемников, пропорционального интенсивности прошедшего света, т.е. соответствует оптической плотности.

Для кварцевого стекла КУ-13 степень загрязнения кювет при идентичности режимов протекания по ним исследуемой гетерогенной смеси можно принять одинаковой для всех оптических каналов с высокой степенью точности. Коэффициент молярного ослабления (экстинция) для линии поглощения постоянен и не зависит от концентрации и оптической длины раствора.

Концентрацию раствора C при таком способе измерения можно найти из отношения разности оптических плотностей ослабленного света в каждой из кювет к разности оптических путей по формуле

$$C = \frac{1}{\varepsilon} \frac{D_1 - D_2}{L_1 - L_2} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\Delta D}{\Delta L}, \quad (1)$$

где ε – коэффициент молярного ослабления раствора; D_1, D_2 – измеренные оптические плотности пропущенного излучения для 1-й и 2-й кювет соответственно, L_1, L_2 – длины кювет по оптической оси (оптические длины).

Таким образом, коэффициент молярного ослабления, градуируется по набору стандартных растворов. Кроме того, для двух кювет разность оптического пути есть величина, определяющаяся с высокой точностью, и погрешность определения концентрации раствора C в (1) вносит только погрешность измерения оптических плотностей.

Проверка справедливости уравнения (1) проводилась на растворах сульфатов меди, никеля, хлорида кобальта и окрашенных родонитом комплексов железа с кюветами 5, 3, 2 и 1 см. По модельным растворам определялись относительные погрешности определения концентраций по градуировочным уравнениям связи и по уравнению (1).

Результаты измерений оптической плотности, проведенных по логометрической схеме при помощи фотометра КФК-3 с использованием кювет длиной 5, 3, 2 и 1 см, приведены в табл.1. Расчеты, проведенные по логометрическому методу, хорошо согласуются с традиционным способом фотометрических измерений окрашенных растворов.

Таким образом, логометрическая схема фотометрии окрашенных растворов может использоваться для расчета концентраций и определения коэффициента массового поглощения сложной смеси по уравнению

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \frac{\Delta D}{\Delta L}.$$

Результаты расчета коэффициента массового поглощения среды (КМП), рассчитанные по описанной методике для истинных растворов, приведены в табл.2.

Из табл.2 видно, что метод обладает достаточной точностью в пределах рабочих концентраций фотометра, при этом увеличение разности оптических путей приводит к ее повышению.

Оригинальная оптическая схема (вариация двух оптических каналов) позволяет реализовать логометрический метод для потоков в лабораторных и промышленных условиях.

Таблица 1
Результаты измерений оптической плотности

| C, г/л | Длина кюветы, м | | | | D, моль/л |
|--------|-----------------|--------|--------|--------|-----------|
| | 5 | 3 | 2 | 1 | |
| 10,000 | 1,0473 | 0,6533 | 0,4373 | 0,2296 | 0,040816 |
| 5,000 | 0,5400 | 0,3580 | 0,2290 | 0,1150 | 0,020408 |
| 3,000 | 0,3240 | 0,1990 | 0,1310 | 0,0678 | 0,012245 |
| 1,000 | 0,1100 | 0,0710 | 0,0490 | 0,0240 | 0,004082 |
| 0,500 | 0,0550 | 0,0390 | 0,0220 | 0,0120 | 0,002041 |
| 0,100 | 0,0130 | 0,0070 | 0,0047 | 0,0025 | 0,000408 |
| 0,050 | 0,0060 | 0,0047 | 0,0023 | 0,0012 | 0,000204 |
| 0,010 | 0,0020 | 0,0014 | 0,0008 | 0,0003 | 0,000041 |

Таблица 2
Результаты расчета коэффициента массового поглощения среды

| C, г/л | Длина кюветы, м | | | | | | КМП | |
|--------|-----------------|--------|--------|--------|--------|-----------|--------|-------------|
| | 5-3 | 5-2 | 5-1 | 3-2 | 3-1 | 2-1 | | |
| 10,000 | 0,1970 | 0,2033 | 0,2044 | 0,2160 | 0,2118 | 0,2076364 | 0,2067 | 0,020669949 |
| 5,000 | 0,0910 | 0,1037 | 0,1063 | 0,1290 | 0,1215 | 0,114 | 0,1109 | 0,022180556 |
| 3,000 | 0,0625 | 0,0643 | 0,0641 | 0,0680 | 0,0656 | 0,0632 | 0,0646 | 0,021537963 |
| 1,000 | 0,0195 | 0,0203 | 0,0215 | 0,0220 | 0,0235 | 0,025 | 0,0220 | 0,021972222 |
| 0,500 | 0,0080 | 0,0110 | 0,0108 | 0,0170 | 0,0135 | 0,01 | 0,0117 | 0,023416667 |
| 0,100 | 0,0030 | 0,0028 | 0,0026 | 0,0023 | 0,0023 | 0,0022 | 0,0025 | 0,025236111 |
| 0,050 | 0,0007 | 0,0012 | 0,0012 | 0,0024 | 0,0018 | 0,0011 | 0,0014 | 0,027777778 |
| 0,010 | 0,0003 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0007 | 0,0006 | 0,00047 | 0,0005 | 0,047111111 |

Очевидно, что необходимым условием функционирования аналитической системы на основе логометрической схемы, является идентичность величин интенсивности падающего излучения по каждому каналу. Снаряжение прибора электронной схемой, обеспечивающей эквивалентность источников излучения, позволяет повысить точность контроля.

Применение логометрической схемы позволяет существенно расширить область применения фотометрического анализа для более концентрированных растворов. Измеренные по логометрической схеме концентрации растворов (табл.1,2) неприемлемы для традиционного фотометрического анализа. Как пра-

вило, для фотометрирования насыщенных растворов предварительно проводят их разбавление, что вносит большую погрешность определения концентрации и осложняет промышленную реализацию.

Кроме того, стоит отметить, что в случае поточного фотометрического анализа концентраций компонентов истинных растворов использование фиксированной логометрической схемы избавляет от необходимости градуировки по стандартному набору проб, что существенно упрощает процедуру анализа и уменьшает время рабочего цикла аналитической системы без потери точности анализа.