УДК (669 + 54): 681. 518. 52

Д.С.КИРЕЕВ, И.Н.БЕЛОГЛАЗОВ
Санкт-Петербургский государственный горный институт (*технический университет*)
С.З. ЭЛЬ-САЛИМ
НПО «Прибор»

ЛОГОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА СОСТАВА СУСПЕНЗИЙ

Логометрический метод, рекомендованный металлургическим факультетом Санкт-Петербургского государственного горного института позволяет решить проблему анализа концентрации взвешенных частиц в дисперсных средах и концентрации истинных растворов и повысить эффективность контроля процессов в горной и металлургической промышленности без излишнего усложнения аналитической системы.

This report covers the problem of analysis of the concentration of suspension particles in dispersed mediums and the concentration of components in pure solutions. The logometric method recommended by the metallurgical department of Saint-Petersburg mining institute enables to solve this problem and to increase the efficiency of controlling processes in mining and metallurgical industry without complication of analytic system.

Относительность фотометрических методов создает определенные трудности для проведения промышленной (поточной) реализации 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.

Одним из перспективных решений в создании промышленных фотометрических анализаторов является реализация логометрического принципа с фиксированной разностью оптических баз и возможностью сменой длин волн излучения.

Рассмотрим преобразование основного закона поглощения света для истинных растворов с точки двух оптических баз и согласованных аналитических сигналов.

Пропуская свет с длиной волны λ через кюветы разной оптической длины, по закону ослабления света имеем

$$I_1 = kI_0 \exp(-\varepsilon_1 L_1 C);$$
$$I_2 = kI_0 \exp(-\varepsilon_2 L_2 C), \qquad (1)$$

где I_0 – интенсивность падающего света; I_1 и I_2 – аналитические сигналы на фотоприемниках; ε_1 и ε_2 – коэффициенты молекулярного ослабления кювет 1 и 2; C – концентрация растворов, моль/л; k – коэффициент оптической прозрачности кювет; L_1 и L_2 – оптическая длина кювет 1 и 2.

Для кварцевого стекла КУ-13 степень загрязнения кювет с высокой степенью точности можно принять одинаковой для всех оптических каналов. Тогда уравнения (1) можно преобразовать к виду

$$\ln \frac{I_1}{I_2} = C(\varepsilon_2 L_2 - \varepsilon_1 L_1)$$

и легко определить

$$C = \frac{\ln \frac{I_1}{I_2}}{\varepsilon_2 L_2 - \varepsilon_1 L_1}.$$

Так как $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ для фиксированной длины волны λ, то

$$C = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\ln \frac{I_1}{I_2}}{L_2 - L_1}. \qquad (2)$$

Коэффициент молекулярного ослабления (экстинция) для линии поглощения постоянен и не зависит от концентрации и оптической длины раствора.

Переходя к оптическим плотностям D, уравнение (2) можно записать в виде

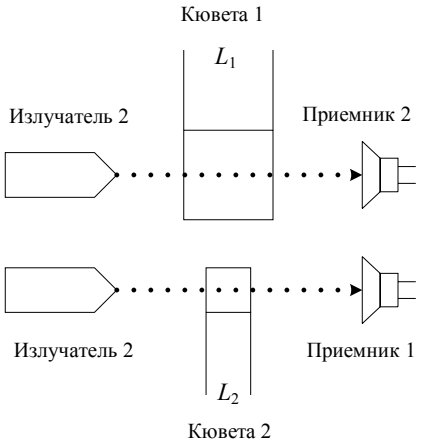
$$C = \frac{1}{\varepsilon}\frac{D_1 - D_2}{L_1 - L_2} = \frac{1}{\varepsilon}\frac{\Delta D}{\Delta L}. \qquad (3)$$

Таким образом, при известном коэффициенте молекулярного ослабления, необходимость в градуировке по набору стандартных растворов отпадает, тем более, что для двух кювет разность оптического пути – величина, определяющаяся с высокой точностью, и погрешность определения C по формуле (3) зависит только от точности измерения оптических плотностей.

Проверка справедливости уравнения (3) проводилась на растворах сульфатов меди, никеля, хлорида кобальта и окрашенных родонитом комплексов железа, помещенных в кюветы с оптической длиной 5, 3, 2 и 1 см.

Для реализации логометрической схемы использовали многолучевой фотометрический коррелятор (МФК) для поточных измерений. Оригинальная оптическая схема (вариация двух оптических каналов) позволяет реализовать логометрический метод для потоков в лабораторных и промышленных условиях.

Две оптические кюветы и четыре независимых оптических спектральных канала позволяют разделять исследуемый поток и проводить измерения в двух кюветах разной длины на двух длинах волн. Согласно принципиальной схеме логометрических измерений для двух кювет и двух длин волн (см. рисунок) согласованные излучатели просвечивают две кюветы длиной L_1 и L_2. 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 пред-



Оптическая схема для логометрических расчетов

ставляет собой логарифм напряжения пропорционального интенсивности прошедшего света, т.е. соответствует оптической плотности. Тогда уравнение (3) можно записать через напряжения с выходов усилителя:

$$C = \frac{1}{\varepsilon}\frac{D_1 - D_2}{L_1 - L_2} = \frac{1}{\varepsilon}\frac{\Delta D}{\Delta L} = k\frac{\Delta U}{\varepsilon}\frac{1}{\Delta L},$$

где k – коэффициент шкалы по напряжению.

По модельным растворам были установлены относительные погрешности определения концентраций по градуировочным уравнениям связи и по уравнению (3). Они представлены в табл.1. Из уравнения (3) получено выражение для коэффициента молекулярного ослабления (результаты расчетов см. в табл.2):

$$\varepsilon = \frac{1}{C}\frac{\Delta D}{\Delta L}. \qquad (4)$$

Таблица 1

Относительная погрешность расчетов по методу градуировки по набору стандартных образцов (в числителе) и логометрическим методом (в знаменателе), %

Диапазон изменения концентрации элемента, г/л	Элемент			
	Cu	Ni	Co	Fe
10^{-4}-10^{-3}	2,30 3,14	2,56 2,89	1,89 2,45	1,25 2,45
10^{-3}-10^{-2}	2,56 2,95	3,01 2,46	2,01 2,99	1,14 3,05
10^{-2}-10^{-1}	3,25 2,12	3,11 3,47	2,47 2,16	1,78 3,01
10^{-1}-10^{0}	1,56 2,07	1,48 2,11	1,24 2,09	1,01 2,12
10^{0}-10^{1}	1,48 2,11	1,35 2,14	1,12 1,89	1,02 1,96
10^{1}-10^{2}	2,56 0,99	3,87 1,06	1,89 2,03	1,45 1,05

Таблица 2

Коэффициент молекулярного ослабления

Элемент	λ, нм	Расчетные значения в опытах с кюветами разной оптической длины						Табличное значение
		L_1 = 5 см, L_2 = 1 см	L_1 = 5 см, L_2 = 2 см	L_1 = 5 см, L_2 = 3 см	L_1 = 3 см, L_2 = 2 см	L_1 = 3 см, L_2 = 1 см	L_1 = 2 см, L_2 = 1 см	
Cu	680	0,126	0,123	0,131	0,135	0,139	0,14	0,13
Ni	405	0,89	0,98	0,89	1,02	0,95	1,03	0,9
Co	525	0,124	0,119	0,13	0,135	0,132	0,14	0,125
Fe	430	0,447	0,435	0,462	0,425	0,435	0,421	0,45

Из табл.1 и 2 следует, что расчеты, проведенные по логометрическому методу, хорошо согласуются с традиционным способом фотометрических измерений окрашенных растворов. Рассчитанный по формуле (4) коэффициент массового поглощения совпадает с табличным с точностью до 7 % относительных, что может дать ошибку в расчетах концентраций не более 5 %. Кроме того, табл.2 показывает, что с ростом разности оптической длины рассчитанный логометрическим способом коэффициент ε стремится к табличному значению.

Таким образом, логометрическая схема фотометрии окрашенных растворов может использоваться для расчета концентраций и определения коэффициента ε для сложной смеси по уравнению (4).