

**ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННО-ЧАСТОТНОГО МЕТОДА ДЛЯ  
ИЗМЕРЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ НЕПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ  
НА ПРИМЕРЕ БЕНЗОЛА**

© 2012 г. В.Г. МАЗУР, А.Д. ПУДАЛОВ

Ангарская государственная техническая академия  
e-mail: systems-ntfs@mail.ru

Современные приборы, предназначенные для измерения влажности жидкостей, в зависимости от возможностей методов, положенных в основу их работы, позволяют осуществлять измерения либо в диапазоне микро-, либо в диапазонах макроконцентраций. В области микроконцентрации в основном используются химические методы, в области макроконцентрации – оптический метод, метод ядерного магнитного резонанса и др. Для измерения влажности бензола существует несколько распространённых методов, такие как: кулонометрический, карбид-кальциевый, гидрид-кальциевый, и метод Карла Фишера. Достоинства и недостатки этих методов и приборов на их основе более подробно рассмотрены в [1, 2].

Наряду с указанными представляет интерес сорбционно-частотный метод (СЧМ), который широко используется для определения относительной влажности в газах. Суть его заключается в определении влажности вещества в соответствии с изменением частоты кварцевого пьезочувствительного элемента, на который нанесена влагопоглощающая пленка – сорбент. Так как сорбент избирательно присоединяет только влагу, то метод принципиально пригоден для измерения относительной влажности не только в газах, но и в неполярных органических жидкостях.

Целью данного исследования является определение возможности применения СЧМ для измерения влажности неполярных органических жидкостей на примере бензола.

Для этого необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать схему генератора, обеспечивающую устойчивые колебания пьезосорбционного чувствительного элемента (ПСЧЭ) в бензоле.
2. Приготовить образцы бензола с известной влажностью.
3. Собрать лабораторную установку для проведения экспериментальных работ.
4. Проанализировать результаты эксперимента и сделать заключение о возможностях СЧМ применительно к измерению влажности бензола.

Исследования проводились по следующим этапам.

1. Была разработана схема кварцевого генератора, которая поддерживает устойчивые колебания ПСЧЭ при его погружении в неполярную органическую жидкость.

Схема работает на частоте последовательного резонанса, обеспечивая необходимую амплитуду колебаний ПСЧЭ. При этом ПСЧЭ на данной частоте имеет минимальное эквивалентное активное сопротивление. Также критерием качественной работы генератора являлся минимум рассеиваемой мощности на ПСЧЭ, что было достигнуто максимальным приближением формы сигнала на нем к синусоидальной.

2. Для проведения эксперимента необходимо наличие нескольких образцов бензола с известной влажностью.

Существует несколько методов приготовления образцов органических жидкостей. Наиболее известные из них: двух температур, смешивания двух образцов с известной влажностью и барботирование газом с известной влажностью [3].

Представляет интерес метод с применением насыщенных растворов солей [5]. Данный метод в основном используется для контроля анализируемой среды при калибровке и настройке измерительной аппаратуры. Однако этот метод имеет существенный недостаток: он не позволяет получить произвольные значения влажности анализируемых образцов, в отличие, например, от метода смешивания. Но этот недостаток может быть успешно преодолён тем, что известными растворами солей можно создать достаточное количество точек измерения влажности, которых вполне хватит для определения с высокой степенью точности параметров математической модели, аппроксимирующей экспериментальные значения.

Известно, что над насыщенными растворами некоторых солей в диапазоне температур 5–10°C вблизи комнатной, относительная влажность газа постоянна и зависит от используемой соли. В ходе эксперимента использовались насыщенные растворы следующих солей:  $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaBr}$  и  $\text{KCl}$ , создающие при температуре 20°C относительную влажность 12 %, 33 %, 57,6 %, и 85 % соответственно [6]. В анализируемый бензол были добавлены эти растворы.

Методом пьезокварцевого микровзвешивания было подтверждено, что используемые соли не растворяются в анализируемых образцах бензола. Для этого на электрод кварцевого элемента в виде капли наносился бензол, который до этого находился над насыщенным раствором соли. После полного испарения капли измерялась частота кварцевого элемента. Методика повторялась три раза. Изменение частоты кварцевого элемента не превышало единиц герц.

В результате было установлено, что создаваемая насыщенными растворами солей относительная влажность в бензоле совпадает с той влажностью, которую создаёт этот же раствор в газе. Полученные результаты были подтверждены измерениями контрольным прибором АКВА-901. При помощи данного метода был приготовлены образцы бензола с влажностью 67 млн<sup>-1</sup>; 185 млн<sup>-1</sup>; 423 млн<sup>-1</sup>, 476 млн<sup>-1</sup>.

Бензол с влажностью 0,1–0,2 млн<sup>-1</sup> был приготовлен путём осушки его силикагелем.

Насыщенный раствор бензола при температуре 20°C (влажность 560 млн<sup>-1</sup>) был приготовлен путём добавления в него такого количества воды, чтобы на дне сосуда она находилась в свободном виде.

Таким образом, в диапазоне влажности  $\phi$  от 0 до 560 млн<sup>-1</sup> были приготовлены 6 образцов бензола со следующим содержанием влаги: 0 млн<sup>-1</sup>; 67 млн<sup>-1</sup>; 185 млн<sup>-1</sup>; 423 млн<sup>-1</sup>, 476 млн<sup>-1</sup>; 560 млн<sup>-1</sup>. Указанные значения влажности были подтверждены контрольным прибором АКВА-901.

3. Была собрана лабораторная установка, включающая в себя следующее оборудование:

- кварцевый генератор;
- два ПСЧЭ с поли-ε-капроамидом;
- лабораторный термометр ТЛ-4 № 2;
- частотомер Gwinstek GFC-8010H;
- пассивный термостат;
- химическая посуда;
- химически чистый бензол;
- химически чистые соли:  $\text{LiCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ .

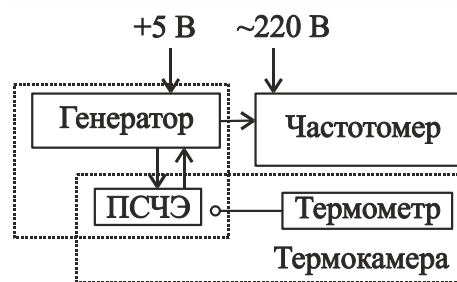


Рис. 1. Структурная схема лабораторной установки.

Структурная схема лабораторной установки показана на Рис. 1.

4. Эксперимент проводился по следующей схеме. Водяным термостатом ТС-16 задавалась температура исследуемой неполярной органической жидкости, равная  $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Контроль температуры осуществлялся лабораторным термометром ТЛ-4 № 2. ПСЧЭ погружались сначала в осушенный раствор органической жидкости, где фиксировались показания, затем последовательно в остальные растворы по мере повышения влажности. После измерения показаний в насыщенном растворе с относительной влажностью 100 % ПСЧЭ извлекали из исследуемого образца и оставляли некоторое время на воздухе при комнатной температуре. При наступлении динамического

равновесия между чувствительным элементом и окружающей средой измерения проводились повторно без какой-либо обработки датчиков.

По указанной выше схеме, эксперимент проводился тремя ПСЧЭ по 12 раз в каждой из исследуемых органических жидкостей. Продолжительность эксперимента составила 2 месяца.

Так как в качестве сорбента, нанесенного на ПСЧЭ, был использован поли-ε-капроамид, то СХ могут быть описаны уравнением Рунсли, которое выглядит следующим образом [7]:

$$\frac{\Delta F_{H_2O}}{\Delta F_C} = \frac{BC\varphi}{1 + (C - 1)\varphi} \left( \frac{1 - \varphi^n}{1 - \varphi} \right), \quad (1)$$

где  $\varphi$  – относительная влажность, выраженная в относительных долях;  $B, C, n$  – безразмерные коэффициенты, определяемые экспериментально и зависящие от технологии нанесения сорбента.

При помощи этого уравнения была произведена аппроксимация экспериментальных данных для всех ПСЧЭ в исследуемых органических жидкостях. По методу наименьших квадратов были вычислены значения коэффициентов уравнения (1).

Для каждого датчика в исследуемых жидкостях были вычислены погрешности аппроксимации, которые не превысили 3 %.

Для примера в Табл. 1 представлены результаты вычислений для трёх ПСЧЭ в бензоле.

Таблица 1

Образцы ПСЧЭ	Значения коэффициентов		
	$B$	$C$	$n$
№ 1	$2,2 \cdot 10^{-3}$	4,7	3,50
№ 2	$1,9 \cdot 10^{-3}$	4,8	3,48
№ 3	$1,8 \cdot 10^{-3}$	4,7	3,49

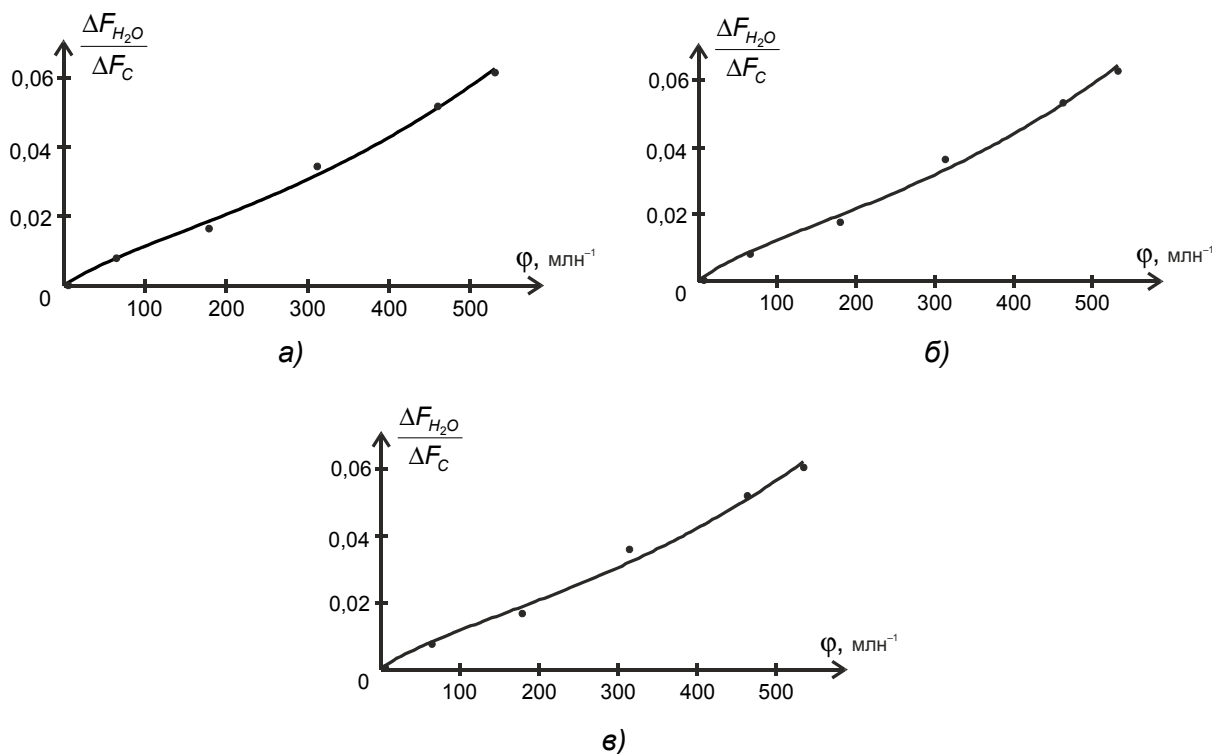


Рис. 2. Усредненные экспериментальные и аппроксимирующие статические характеристики: а) ПСЧЭ № 1, б) ПСЧЭ № 2, в) ПСЧЭ № 3.

Значения коэффициентов  $B$ ,  $C$  и  $n$ , указанные в Табл. 1, определяются технологией нанесения сорбента. Их различие для разных ПСЧЭ объясняется тем, что датчики изготавливались в лабораторных, а не в производственных условиях без строгого соблюдения технологии.

На Рис. 2 в виде точек представлены усредненные СХ ПСЧЭ, полученные в результате экспериментов на образцах бензола. Сплошной линией построены функции по уравнению (1) с коэффициентами, взятыми из Табл. 1.

Так как на практике наибольший интерес представляет не относительное, а абсолютное значение влажности органической жидкости, то по оси абсцисс отложены значения влажности в миллионных долях. Для бензола, приведенного в качестве примера, 100 % влажность соответствует  $560 \text{ млн}^{-1}$ .

Из Рис. 2 видно, что у ПСЧЭ № 1, № 2 и № 3 прирост частот для всего диапазона влажности примерно одинаков и составляет более 6 %.

В процессе выполнения представленной работы были решены следующие задачи:

1. Разработана схема генератора, обеспечивающего устойчивые колебания ПСЧЭ в бензоле.

2. Предложен способ приготовления образцов жидких органических соединений с известной относительной влажностью на основе насыщенных растворов солей.

3. Собрана лабораторная установка.

4. Обработаны и описаны результаты эксперимента.

В результате проведенных исследований на примере бензола была установлена возможность измерения влажности СЧМ неполярных жидких органических соединений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivashchenko V.E., Mazur V.G., Tomilin M.A.* Application of Sorption-Frequency Method in Comparison with Other Methods for Measurement of Humidity Nanoconcentration in Gases and Liquids // IEEE 2<sup>nd</sup> Russia School and Seminar MNST. – Novosibirsk, 2010. – p. 45–47.
2. BARTEC Company // Moisture Measurements in Hydrocarbon. 2012. URL: [http://www.bartec.de/homepage/eng/20\\_produkte/16\\_messtechnik/s\\_20\\_16\\_60\\_011.shtml](http://www.bartec.de/homepage/eng/20_produkte/16_messtechnik/s_20_16_60_011.shtml) (дата обращения: 26.01.2012).
3. РМГ 75-2004 ГСИ. Измерение влажности веществ. Термины и определения. 2005.
4. Ангарское ОКБА / Влагомер трансформаторного масла «ВТМ–МК». 2012. URL: <http://www.okba.ru/produce/ener-gy/vtm-mk.php> (дата обращения: 11.05.2012).
5. Аналитическая химия // Свойства органических растворителей. URL: <http://www.novedu.ru/solv1.htm> (дата обращения: 28.04.2012).
6. OIML R 121. The scale of relative humidity of air certified against saturated salt solutions // Organisation international de metrologie legale. International recommendation. Edition, 1996. – p. 11.
7. *Серебрякова З.Г., Михайлов Н.В.* Исследование сорбционных свойств полиамидных волокон в зависимости от их структуры. // Высокомолекулярные соединения, 1959, т. 1, № 2, с. 222–228.