

Список использованных источников

1. Чубаров Ю. Ф., Дмитриев В. Д. и др. а.с. №687411, БИ №35 от 25.09.79 г.
2. Дмитриев В. Д. Динамические элементы оптоэлектронных систем обработки информации. — В сб.: Устройства, элементы и методы комплексной микроминиатюризации РЭА. — Казань: КАИ, 1983 г.

АВТОМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР СОДЕРЖАНИЯ ВЛАГИ В ЖИДКОСТИ

Суркова Ю.А., Кудрявцев И.А.

Стандартным методом определения влагосодержания в жидкостях является метод Карла Фишера. Международная электротехническая комиссия (МЭК) приняла данный метод в качестве стандарта для определения содержания влаги в изоляционных жидкостях и бумажно-масляной изоляции. В классическом исполнении анализ заключается в титровании пробы реактивом Фишера с визуальным определением конечной точки. Максимально автоматизированным. Предлагаемый прибор позволяет производить оперативное определение концентрации влаги в жидкости методом Фишера с применением кулонометрического титрования и амперометрического определения конечной точки.

В основу работы анализатора положен кулонометрический метод определения содержания микроконцентраций воды в жидкостях, основанный на взаимодействии воды с реактивом К. Фишера /1, 2/. При титровании по методу Фишера проба исследуемой жидкости с примесью влаги смешивается с раствором йода и диоксида серы в пиридин-метанольной смеси. При этом свободный йод связывается с водой, что приводит к осветлению раствора, после чего начинается титрование путем добавления йода в раствор до восстановления первоначальной окраски. В предлагаемом устройстве генерация йода осуществляется электролитическим способом непосредственно в ячейке, а его количество определяется по величине заряда, израсходованного на электролиз. Для титрования 1 моля воды требуется 1 моль йода, концентрация воды может быть определена по закону Фарадея. Для связывания 1 мг воды необходим заряд в 10.72 Кл.

Таким образом, для определения количества воды в пробе необходимо измерить величину интервала времени, в течение которого производится электролиз. Важным моментом, определяющим точность анализа, является фиксация конечной точки титрования. Наиболее подходящим методом определения конечной точки является измерение проводимости электролита в анализаторе.

На рисунке 1 показана диаграмма, иллюстрирующая реакцию на введение йода в ячейку. Можно отметить, что после выключения тока проводимость раствора продолжает нарастать, что обусловлено, во-

первых, транспортным запаздыванием, а во-вторых, собственной инерционностью системы. Можно предположить, что увеличение интенсивности перемешивания раствора должно благоприятно сказаться на точности анализа.

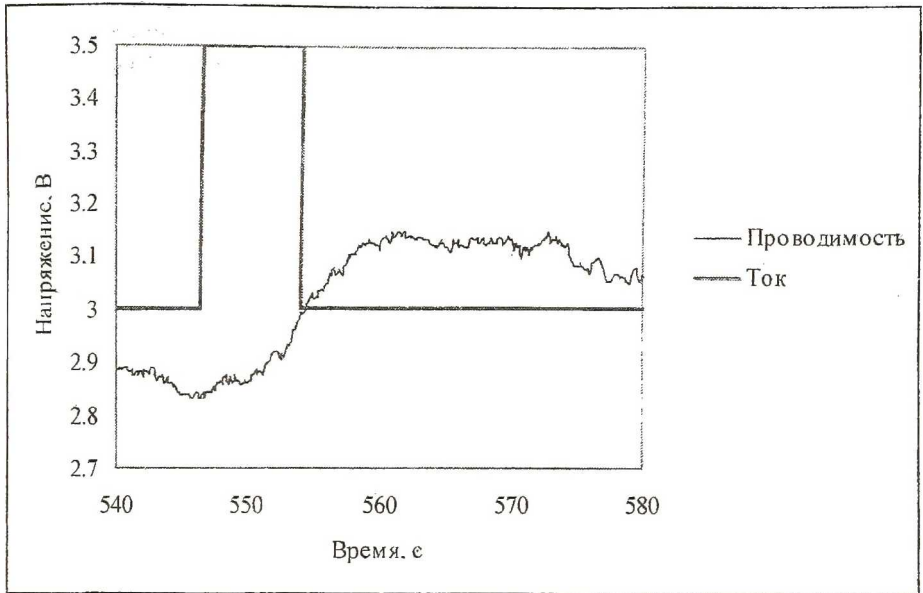


Рисунок 1 – Динамические свойства анализатора

С помощью рисунка 1 можно оценить влияние запаздывание момента выключения тока генераторных электродов на точность анализа. В эксперименте была установлена величина тока – 55мА. Включение тока осуществлялось при уровне напряжения (пропорционального проводимости раствора) – 2.85В, а выключение – при уровне 3В. Длительность включения тока составила примерно 7с, за это время на электролиз было израсходовано 0.385Кл электричества, что соответствует связыванию примерно 36мкг воды. Выключение было произведено в тот момент, когда напряжение достигло уровня 3В, однако эксперимент показывает, что проводимость продолжает нарастать еще примерно в течение 6с. Можно определить, что общее приращение напряжения составило примерно 300мВ, отсюда заключаем, что увеличение напряжения на 1мВ соответствует связыванию 0.12мкг воды. Следовательно, ошибка определения концентрации влаги составила примерно 18мкг. Можно предположить, что указанную погрешность можно снизить, уменьшая скорость генерации йода, однако, это приведет к увеличению продолжительности анализа.

Описанная методика расчета точности анализа позволяет также оценить влияние нестабильности выходного напряжения преобразователя тока индикаторных электродов. Эксперименты показывают, что амплиту-

да низкочастотной составляющей колебаний среднего уровня при частоте среза аналогового фильтра составляет примерно 100-150мВ. Это вызывает ошибку определения конечной точки титрования, соответствующую 12-18мкг воды.

Еще одной проблемой при реализации метода Фишера является то, что некоторые исследуемые жидкости медленно отдают связанную воду, что приводит к значительной ошибке определения конечной точки титрования. Очевидно, что повысить точность можно за счет удлинения цикла анализа и уменьшения величины тока генерации йода. При этом целесообразно определять конечную точку титрования не по восстановлению исходной проводимости, а по величине дрейфа, то есть скорости изменения проводимости. При таком способе определения конечной точки титрования большое значение играет собственный дрейф электрохимической ячейки. С целью повышения точности анализа необходимо, во-первых, минимизировать его величину, а во-вторых, предусмотреть возможность компенсации на этапе обработки результатов анализа. Целесообразно предусмотреть возможность переключения режимов анализа, позволяющую оператору выбирать метод в зависимости от типа и влагосодержания анализируемой жидкости.

Величина дрейфа в значительной степени зависит от самой ячейки, температурного режима, состояния реактива и интенсивности перемешивания раствора. Экспериментальные исследования показали следующие результаты:

Для данной ячейки средний интервал между включениями тока (снижение напряжения примерно на 300-400мВ) составил примерно 10 мин, что соответствует в пересчете на воду скорости дрейфа примерно 4-5 мкг/мин;

- Указанные данные достигаются после стабилизации режима ячейки в течение 30-40 мин;
- После проведения титрования пробы, содержащей примерно 1мг воды (водный раствор) величина дрейфа несколько возрастает, но возвращается к среднему значению в течение 10-15 мин;

Изменения режима перемешивания реактива приводят к значительным изменениям напряжения на выходе преобразователя (эквивалентной проводимости) и величины дрейфа, которая стабилизируется в течение 30-40 мин.

Проведенные исследования позволили разработать усовершенствованный алгоритм управления процессом анализа, который реализован на языке ассемблера микроконтроллера PIC16F874, обладающего возможностью многократного перепрограммирования памяти программ. Для удобства работы была разработана вспомогательная программа – загрузчик, расположенная в верхней части адресного пространства, и обеспечивающая перепрограммирование «на лету». Загрузчик записывается в память

программ при первичном программировании контроллера и далее не изменяется. В тело основной программы внедряется подпрограмма, анализирующая поток данных от внешнего компьютера на предмет поиска команды модификация управляющей программы микроконтроллера осуществляется посредством пересылки необходимого файла с внешнего компьютера. Процесс перепрограммирования занимает 2-3 минуты в зависимости от объема программы и скорости обмена.

Алгоритм первичной обработки реализует однородный цифровой фильтр, обеспечивающий максимальное подавление внеполосных помех. Порядок фильтра определяется объемом памяти данных микроконтроллера и выбран равным 16. Дополнительным достоинством программной реализации фильтра является легкость перестройки частоты среза путем изменения частоты дискретизации /3/.

После включения питания анализатора последовательно выполняются инициализация служебных переменных, установка частоты вращения мешалки и определения состояния генераторных электродов и реактива в электрохимической ячейке.

Установка частоты вращения мешалки (как и последующие ее изменения) производится специальной подпрограммой, осуществляющей плавное изменение частоты управляющего сигнала. Поскольку необходимая частота вращения, скорее всего, лежит в области максимальных значений для конкретной ячейки, необходимо обеспечить плавный разгон, иначе якорь мешалки может оказаться в колебательном режиме. Кроме этого, значение выходного сигнала преобразователя сильно зависит от скорости перемешивания раствора, следовательно, необходимо, прежде всего, стабилизировать этот параметр. Далее управление передается программе определения проводимости. Если в ячейке находится избыточное количество йода, что имеет место при заполнении ячейки свежим реактивом, на дисплей будет выдано сообщение, требующее разбавить реактив, если проводимость недостаточна, управление передается программе стабилизации.

Стабилизация призвана поддерживать проводимость раствора в определенном диапазоне с тем, чтобы обеспечить линейную зависимость от концентрации йода. Уровень концентрации выбран стандартным для метода Фишера /2/. Поддержание заданного уровня проводимости заключается в периодической генерации небольших порций йода и постоянном контроле выходного напряжения преобразователя ток-напряжение, подключенного к индикаторным электродам. Динамика процесса была рассмотрена выше. На этом этапе используется максимальное значение тока генераторных электродов. При включении источника тока производится контроль его режима, нарушение режима означает загрязнение генераторных электродов или деградацию реактива.

В процессе стабилизации осуществляется постоянный контроль скорости изменения проводимости ячейки. Выход этой величины за допустимые пределы свидетельствует о деградации реактива или нарушении герметичности ячейки.

Для начала анализа необходимо нажать кнопку на передней панели анализатора и, после появления приглашения, ввести пробу. После нажатия кнопки происходит запоминание начального уровня проводимости и фиксация величины дрейфа. После ввода пробы начинается собственно титрование. На этом этапе величина тока титрования зависит от уровня проводимости раствора. Если во введенной пробе содержится много влаги, и она вызвала резкое падение проводимости, титрование идет с максимальной величиной тока (максимальной скоростью). Если влаги мало, или она медленно связывается имеющимся йодом, величина тока устанавливается меньшей. Решение о выборе тока принимается автоматически по уровню сигнала проводимости. В процессе титрования, по мере приближения к исходному уровню проводимости величина тока также уменьшается. В течение всего периода титрования происходит индикация текущего количества оттитрованной влаги.

После достижения нижней границы установленного коридора используется режим дискретного добавления йода небольшими порциями. В зависимости от выбранного режима определения конечной точки титрования возможно два варианта: при анализе уровня проводимости производится измерение уровня напряжения на выходе преобразователя и сравнение его с запомненным значением, если же критерием прекращения титрования служит дрейф проводимости, то определяется скорость изменения сигнала. Последний вариант рекомендуется для анализа жидкостей с небольшим влагосодержанием и низкой скоростью реакции с реактивом Фишера (например, вязкие масла). При этом варианте достигается более высокая точность, однако, увеличивается время анализа.

Обработка результатов измерения включает пересчет величины заряда, израсходованного на электролиз, в количество оттитрованной влаги, стандартную процедуру вывода на дисплей и компенсацию натекаания влаги извне. Идея компенсации состоит в определении общей продолжительности анализа, вычислении количества «посторонней» влаги исходя из измеренного ранее значения дрейфа и соответствующей коррекции результата анализа.

После завершения анализа управление вновь передается программе стабилизации режима. С помощью нажатия соответствующей кнопки, полученные результаты могут быть сохранены в энергонезависимой памяти анализатора. Содержимое памяти доступно через интерфейс с внешним компьютером.

Список использованных источников

1. ГОСТ 24614-81.
2. Худякова Т.А., Крешков А.П. Кондуктометрический метод анализа - М.: Высшая школа, 1975. - 207с.
3. Гольденберг Л.М., Матюшкин Б.Д., Поляк М.Н. Цифровая обработка сигналов М.: Радио и связь, 1990. - 256с.