



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **71993**

(13) **U**

(51) МПК

G01N 9/02 (2006.01)

G01N 27/407 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2011 11632	(72) Винахідник(и): Валякін Віктор Миколайович (UA), Троценко Олександр Володимирович (UA), Валякіна Ганна Вікторівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 03.10.2011	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.08.2012	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.08.2012, Бюл.№ 15	(73) Власник(и): ОДЕСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ ХОЛОДУ, вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, 65082 (UA)

(54) ГРАВИМЕТРИЧНИЙ СТАТИЧНИЙ СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ДВОКОМПОНЕНТНИХ ГАЗОВИХ СУМІШЕЙ

(57) Реферат:

Гравіметричний статичний спосіб визначення концентрації двокомпонентних газових сумішей об'ємним методом за середньою молекулярною масою, яка адитивно залежить від молекулярних мас компонентів та обчислюється за рівнянням стану ідеального газу та вимірними термічними властивостями. Згідно зі способом, замість середньої молекулярної маси суміші і молекулярних мас складових чистих речовин використовується пропорційна їм величина відношення маси до тиску суміші.

UA 71993 U

Корисна модель належить до області газового аналізу і характеризується можливістю швидкого і надійного визначення концентрації бінарних сумішей розріджених газів відносно їх чистих компонентів, досить малим об'ємом проб (2-20 мл), можливістю вимірювань при низьких тисках ($p \approx 0,1$ Мпа). Даний спосіб об'ємного методу визначення концентрації може застосовуватись спільно з аналітичними методами для розширення можливостей обох. Можливе застосування способу вимірювань в низькотемпературній техніці, фізико-хімічних дослідженнях, хімічній і нафтогазовій промисловості для визначення концентрацій бінарних сумішей речовин з різними молекулярними масами і для оперативного спостереження за зміною складу робочого тіла у виробничих процесах. При реалізації способу газова суміш подається у вакуумований термостатований постійний мірний об'єм до деякого значення тиску. За зміною маси мірного об'єму визначається кількість суміші, що надійшла. Мольна концентрація обчислюється за значеннями мас суміші і чистих компонентів, що знаходяться в однакових умовах з сумішшю.

Відомий спосіб розпізнавання газів [Киселев И.В., Сысоев В.В., Мусатов В.Ю. Способ анализа состава газовой смеси и определения концентрации входящих в нее компонентов и устройство для его осуществления. RU 2392614, 03.06.2009, МПК G01N 27/12] шляхом зміни сигналів мультисенсорних систем, що складаються з компактного набору смугових електродів, виготовлених з матеріалів з відповідними властивостями і нанесених на газочутливий металооксидний шар. Він нагрівається до 100-400 °C і піддається впливу електричної напруги вздовж його поверхні після розміщення в газовому середовищі, що вимірюється. Розглянутий спосіб є розвитком способів аналізу газів за допомогою сигналів мультисенсорних систем, що склалися спочатку з набору хімічних сенсорів, а пізніше з набору металевих смугових електродів на газочутливому металооксидному шарі, схильному до нерівномірного нагрівання. Мультисенсорний сигнал обробляється, використовуючи методи розпізнавання образів. Процес ідентифікації газової суміші включає калібрування вимірювальних сигналів (по чистих компонентах або, в широкому інтервалі складів, по газових сумішах) і формування "бази даних". Схожою ознакою є те, що за результатами порівняння вимірювальних сигналів з попередньо отриманими калібрувальними даними для відомих газів робиться висновок про концентрацію компонентів, що входять в суміш, не змінюючи її концентрацію у вимірювальному процесі. Загальними недоліками способів можна вважати необхідність повірочної суміші при вимірюванні в широкому діапазоні складів та значне подорожчання спільномірне з вартістю аналітичного обладнання при збільшенні селективності мультисенсорного сигналу і відтворюваності функціональних властивостей мультисенсорної системи. Відомий спосіб визначення складу газових і рідких сумішей (Фомкин А.А., Школин А. В. Способ определения состава газовых и жидких смесей. RU 2381499, 18.03.2008, МПК G01 N30/00, B82B1/00.), який полягає в тому, що чутливий елемент у вигляді нанопористого селективного адсорбенту витримують до постійної механічної напруги. Потім вводять аналізовану суміш і по зміні в часі величини адсорбційної деформації, що залежить від адсорбції і коефіцієнтів дифузії індивідуальних речовин, реєструють хвилі з відповідним числом максимумів. Кількість компонента визначають за площею максимуму з допомогою калібрувальних кривих відповідних компонентів. Схожою ознакою є відсутність необхідності використання калібрувальних сумішей. Недоліком є те, що адсорбент повинен мати пори співмірні з розмірами молекул, які сорбуються. Відомий спосіб газового аналізу суміші компонентів [Беднов СМ., Лукоянов Ю.М., Петров В.Н., Котельников В.Н. Способ газового анализа смеси компонентов. RU 2206081, 10.06.2003, G 01 N 25/00, G 01 N 25/04, B01D1/00] коли суміш, що знаходиться в камері, виморожують до твердої фази одного з компонентів. Частину газів, що не конденсуються відводять в попередньо вакуумовану і охолоджену до температури виморожування другу камеру, потім нагрівають її і вимірюють тиск газів, що не конденсуються. Твердий компонент, який перебуває в першій камері, вакуумують, нагрівають і перепускають у відвакуумовану ємність, об'єм якої забезпечує перехід цього компонента в газову фазу, після чого вимірюють тиск отриманого газу. Використовуючи далі рівняння стану ідеального газу і закон Бойля-Маріотта, визначають масовий склад компонентів суміші. Подібною ознакою з аналогом є вимірювання термічних властивостей газової суміші, а також використання рівняння стану ідеального газу при визначенні концентрації. Проте, як впливає з прикладу, із використанням рівняння визначалася тільки загальна маса бінарної газової суміші, що не конденсується. Значення вмісту азоту і водню знаходилися з стехіометричного співвідношення 1:3 з метою отримання їх мас для подальшого визначення складу потрібної суміші з аміаком для випадку неповного розкладу аміаку в замкнутому просторі.

Найближчим аналогом є спосіб, викладений у роботі [еменюк Ю.В., Ніченко СВ., Лозовський Т.Л. Железний В.П. Дослідження селективної розчинності сумішевих холодоагентів у

компресорних мастилах // Тематичний збірник наукових праць "Обладнання та технології харчових виробництв". - Донецьк.-2009. - Вип. 21. - С. 7-34] де визначалася концентрація двокомпонентного хладагенту, випаруваного з мастилофреонового розчину в мірну посудину. Тиск p_{cm} ідеальної газової суміші в посудині відомого об'єму ($v=v_{cm}$) визначався при температурі T_{cm} , як різниця рівнів ртуті в диференціальному манометрі, що вимірюється катетометром КМ-8. Маса газової суміші, зібраної в охолоджений мірний балон, визначалася за результатами його зважування на аналітичних вагах АДВ-200. По масі суміші m_{cm} визначали середню молекулярну масу ідеальної газової суміші

$$M_{cm} = \frac{m_{cm}}{p_{cm} \cdot v_{cm}} \cdot R \cdot T_{cm},$$

де m - маса;

p - тиск;

T - температура;

v - об'єм;

R - універсальна газова стала;

cm - підрядковий індекс, що означає належність параметру до суміші.

$$N = \frac{M_{cm} - M_1}{M_2 - M_1},$$

Мольну концентрацію N летючого компонента визначали як $N = \frac{M_{cm} - M_1}{M_2 - M_1}$, вважаючи адитивну залежність середньої молекулярної маси M_{cm} від молекулярних мас компонентів M_1 , M_2 . Недоліком такого способу є визначення середньої молекулярної маси зразка, яка потребує вимірювання абсолютної температури, тиску досить великої маси зразка, інформацію про мірний об'єм, тривалого часу встановлення рівноваги, криогенної рідини і врахування поправок у разі газів, що не конденсуються.

Задачею корисної моделі є створення способу оперативного визначення концентрації N невеликих кількостей двокомпонентних газових сумішей низького тиску щодо їх чистих складових. Поставлена задача вирішується визначенням маси ідеальної газової суміші (m_{cm}), що вимірюється в постійному об'ємі ($v_{cm}=v_1=v_2$), який термостатується ($T_{cm}=T_1=T_2$) при низьких тисках (p_{cm} , p_1 , p_2). Концентрація суміші обчислюється за величинами пропорційними середній

молекулярній масі ($\frac{m_{cm}}{p_{cm}}$, $\frac{1}{p_{cm}}$, m_{cm}), що адитивно залежать від аналогічних величин для чистих компонентів ($\frac{m_1}{p_1}$, $\frac{m_2}{p_2}$, $\frac{1}{p_1}$, $\frac{1}{p_2}$, m_1 , m_2)

$$N = \frac{\frac{m_{cm}}{p_{cm}} - \frac{m_1}{p_1}}{\frac{m_2}{p_2} - \frac{m_1}{p_1}} (v_{cm} = v_1 = v_2), (T_{cm} = T_1 = T_2)$$

або

$$N = \frac{m_{cm} - m_1}{m_2 - m_1}, (p_{cm} = p_1 = p_2), (v_{cm} = v_1 = v_2), (T_{cm} = T_1 = T_2), (1)$$

або

$$N = \frac{\frac{1}{p_{cm}} - \frac{1}{p_1}}{\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1}}, (m_{cm} = m_1 = m_2), (v_{cm} = v_1 = v_2), (T_{cm} = T_1 = T_2)$$

де індекси 1, 2 позначають належність до першого чи другого компонента суміші відповідно.

Для реалізації способу пропонується пристрій, принципова схема якого наведена на кресленні. Пристрій являє собою тонкостінний сферичний мірний посуд 6 постійного об'єму, консольно закріплений до чутливого елемента тензоперетворювача маси 8, встановленому на металевій опорі 4. Посуд забезпечений компенсатором 7 маси та мірного об'єму, з'єднаний нержавіючим капіляром з тензоперетворювачем тиску 3, вакуумним насосом 14, балонами з газовою сумішшю 15 і чистими компонентами 1, 2 і поміщений в термостат 5 разом з вимірювальними елементами 3, 8.

У процесі вимірювань задана по тиску кількість газової суміші подається з балона 15 в мірний об'єм 6, попередньо звакуумований до залишкового тиску $p_0 \approx 10$ Па. Маса мірного об'єму $m_{cm0} \approx k \cdot U(m_{cm0})$ перетворюється в пропорційний вимірювальний сигнал U_m з коефіцієнтом $k \approx 0,31$ кг/В за допомогою тензоперетворювача 8 (С005), що живиться джерелом постійної напруги 10

(П-36/1), та вимірюється компаратором напруг 9 (Р3003). Після закриття вентиля 13 і термостабілізації мірного об'єму маса його знову вимірюється і за різницею показань визначається маса суміші. Тиск вимірюється універсальним вольтметром 12 (Щ31) за допомогою тензоперетворювача 3 (ДД2,5) з джерелом 11 (П-36/1). Тиск p_{cm} , пропорційний напрузі ($I \approx 0.7$ МПа/В), визначається як різниця тиску, який встановився $p_{cm1} = I \cdot U(p_{cm1})$ і отриманий після попереднього вакуумування $p_{cm0} = I \cdot U(p_{cm0})$, $p_{cm} = p_{cm1} - p_{cm0} = I \cdot (U(p_{cm1}) - U(p_{cm0})) = I \cdot U(p_{cm})$.

Аналогічним чином до або після вимірювання суміші, по черзі, визначається маса газоподібних компонентів

$$m_1 = m_{11} - m_{10} = k \cdot (U(m_{11}) - U(m_{10})) = k \cdot U_1,$$

$$m_2 = m_{21} - m_{20} = k \cdot (U(m_{21}) - U(m_{20})) = k \cdot U_2,$$

що подаються з балонів 1, 2 до тиску такої ж величини

$$p_1 = p_{11} - p_{10} = I \cdot (U(p_{11}) - U(p_{10})) = I \cdot U_1,$$

$$p_2 = p_{21} - p_{20} = I \cdot (U(p_{21}) - U(p_{20})) = I \cdot U_2,$$

після чого обчислюється склад суміші N за формулою (1).

Прикладом може служити вимірювання концентрації суміші етилен-бутан, яка містить етилену $N = 0,497 \pm 0,001$ моль/моль, заздалегідь підготовленої ваговим методом по масах компонентів, які визначалися, як різниця мас кожного з мірних балонів 1, 2 до і після заправки речовини в вакуумований балон з мішалкою.

Термостатований вакуумований постійний мірний об'єм по черзі наповнювали приготовленою газовою сумішшю та початковими компонентами до однакових тисків, що визначаються як різниця вимірювальних сигналів $p_{cm} = p_1 = p_2 = p_{cm1} - p_{cm0} = I \cdot (9315 - 7975) = 1340$ мкВ.

За різницею вимірювальних сигналів визначали масу заправлених речовин

$$m_{cm} = m_{cm1} - m_{cm0} = k \cdot (U(m_{cm1}) - U(m_{cm0})) = k \cdot (599,3 - 559,3) = k \cdot 40 \text{ мкВ};$$

$$m_1 = k \cdot 25,9 \text{ мкВ}; m_2 = k \cdot 54,2 \text{ мкВ}.$$

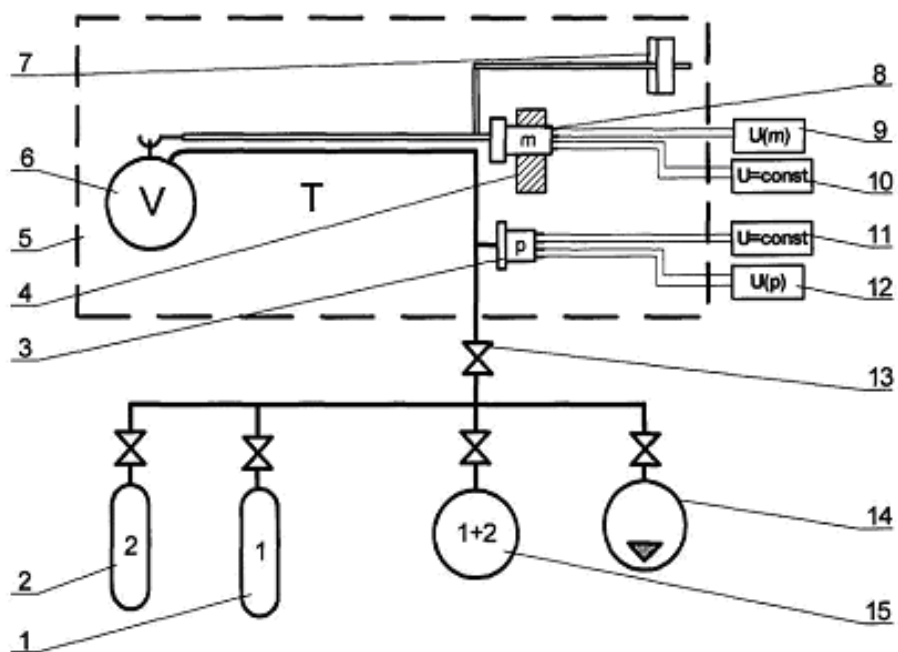
Вміст етилену в повітряній газовій суміші, визначений із виразу

$$N = \frac{m_{cm} - m_1}{m_2 - m_1} = \frac{U(m_{cm}) - U(m_1)}{U(m_2) - U(m_1)} = \frac{40 - 25,9}{54,2 - 25,9} = 0,50 \pm 0,01 \text{ моль/моль}$$

в межах похибки вимірювань (для m_{cm} , m_1 , $m_2 \approx \pm 10$ мг), співпадав із заданим значенням.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Гравіметричний статичний спосіб визначення концентрації двокомпонентних газових сумішей об'ємним методом за середньою молекулярною масою, яка адитивно залежить від молекулярних мас компонентів та обчислюється за рівнянням стану ідеального газу та виміряними термічними властивостями, який **відрізняється** тим, що замість середньої молекулярної маси суміші і молекулярних мас складових чистих речовин використовується пропорційна їм величина відношення маси до тиску суміші, що також адитивно залежить від відносин мас до тисків вихідних компонентів, вимірянних в термостатованому постійному об'ємі.



Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601