

Анализатор для количественного анализа смесей. Мелешкин А. С., Нечаева Н. М., Орешкина З. В., Полякова А. А., Рафальсон А. Э., Цымберов М. Я. — В кн.: Научное приборостроение. Л., «Наука», 1983, с. 100—103.

Описан принцип действия анализатора для количественного анализа смесей, основанный на определении концентрации компонентов смеси путем измерения относительных сечений ионизации при различных энергиях ионизирующих электронов для индивидуальных веществ и для смеси. Процесс анализа автоматизирован в следующих направлениях: запись кривой вероятности ионизации; переключение ионизирующих напряжений; запись коэффициентов индивидуальных веществ; измерение коэффициентов смеси и решение уравнений. Управление процессом измерения и управления работой анализатора осуществляется с помощью специализированного вычислительного устройства 15ВСМ-5. Ил. — 3, табл. — 1.

АНАЛИЗАТОР ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА СМЕСЕЙ

Количественный анализ органических смесей представляет собой сложный, трудоемкий и малопроизводительный процесс. Даже масс-спектрометрический метод количественного анализа, скорость которого выше всех остальных, проводится длительное время, иногда несколько дней, особенно при анализе нефтяных продуктов.

В настоящей работе описывается новый метод экспрессного определения количественного состава сложных смесей в продуктах переработки нефти, нефтехимического и органического синтеза с помощью специального анализатора. Метод основан на определении концентраций компонентов смеси путем измерения относительных сечений ионизации при различных энергиях ионизирующих электронов.

Непосредственно определение концентраций веществ, например в двухкомпонентной смеси, производится путем решения следующей системы уравнений:

$$\left. \begin{aligned} (I/I_{\max})_{U_1}^{\text{см}} &= (I/I_{\max})_{U_1}^{(1)} C_1 + (I/I_{\max})_{U_1}^{(2)} C_2; \\ (I/I_{\max})_{U_2}^{\text{см}} &= (I/I_{\max})_{U_2}^{(1)} C_1 + (I/I_{\max})_{U_2}^{(2)} C_2, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где $(I/I_{\max})^{\text{см}}$, $(I/I_{\max})^{(1)}$, $(I/I_{\max})^{(2)}$ — отношения ионных токов при ионизирующих напряжениях U_1 или U_2 к ионным токам при ионизирующем напряжении, соответствующем области насыщения кривых вероятности ионизации, для смеси и индивидуальных веществ 1 и 2 соответственно; C_1 и C_2 — концентрации веществ 1 и 2 в смеси.

Решение системы уравнений (1) имеет вид

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= \frac{(I/I_{\max})_{U_1}^{\text{см}} (I/I_{\max})_{U_2}^{(2)} - (I/I_{\max})_{U_1}^{(2)} (I/I_{\max})_{U_2}^{\text{см}}}{(I/I_{\max})_{U_1}^{(1)} (I/I_{\max})_{U_2}^{(2)} - (I/I_{\max})_{U_1}^{(2)} (I/I_{\max})_{U_2}^{(1)}}; \\ C_2 &= \frac{(I/I_{\max})_{U_2}^{\text{см}} (I/I_{\max})_{U_1}^{(1)} - (I/I_{\max})_{U_2}^{(1)} (I/I_{\max})_{U_1}^{\text{см}}}{(I/I_{\max})_{U_1}^{(1)} (I/I_{\max})_{U_2}^{(2)} - (I/I_{\max})_{U_1}^{(2)} (I/I_{\max})_{U_2}^{(1)}}. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

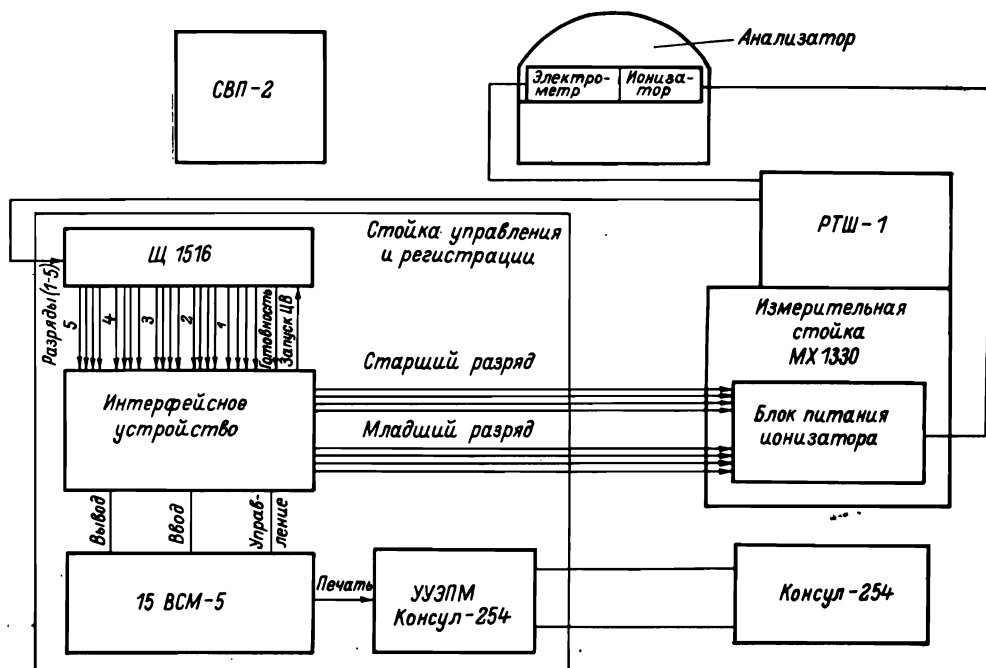


Рис. 1. Структурная схема приставки к масс-спектрометру МХ1330.

Обозначения: СВП-2 — система ввода пробы; Щ15-16 — цифровой вольтметр; 15ВСМ-5 — специализированное управляющее вычислительное устройство; Консул-254 — электрическая пишущая машинка; УУЭПМ Консул-254 — устройство управления электрической пишущей машинкой Консул-254.

Анализатор разрабатывался в виде приставки к масс-спектрометру МХ1330, из которого использовалась часть его штатных узлов и блоков. Структурная схема приставки изображена на рис. 1.

Основным физическим элементом приставки является ионизатор. Анализируемая смесь в виде пара вводится в ионизатор (рис. 2), в котором молекулы пробы ионизируются электронами, испускаемыми накалившимся катодом. Полученные положительные ионы вытягиваются из зоны образования и попадают на коллектор ионов, где они деионизируются, создавая в его цепи электрический ток.

Блок питания ионизатора обеспечивает необходимые значения ионизирующего напряжения и стабилизирует ток эмиссии катода. Величина ионизирующего напряжения устанавливается кодом специализированного управляющего вычислительного устройства 15ВСМ-5, который поступает на вход цифроаналогового преобразователя (ЦАП), находящегося в блоке питания ионизатора. Величина ионизирующего напряжения может из-

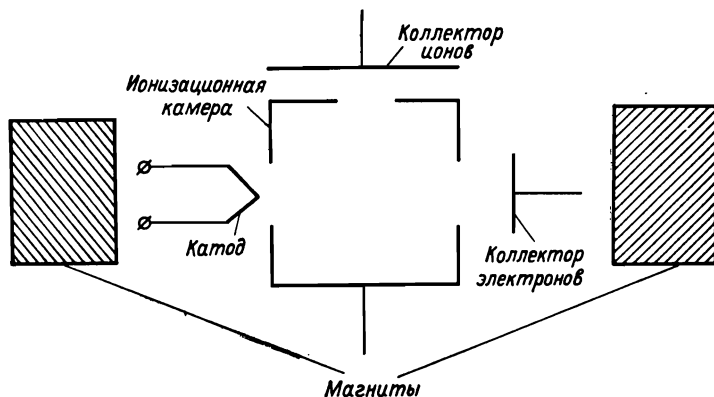


Рис. 2. Принципиальная схема ионизатора.

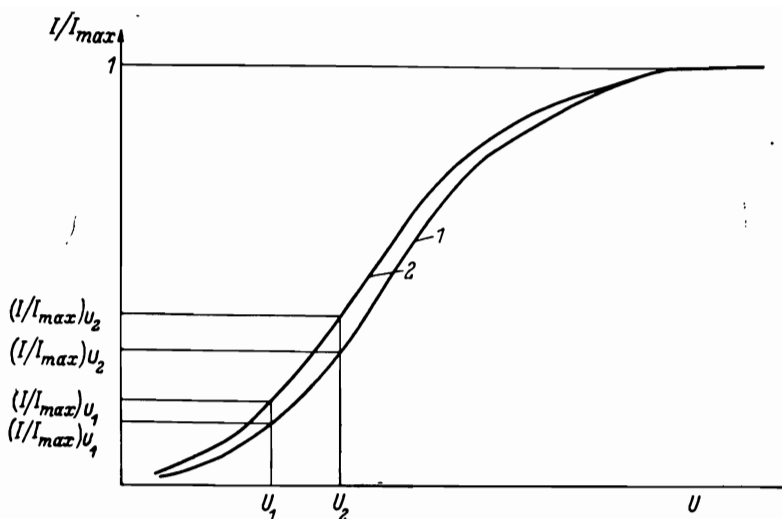


Рис. 3. Кривые вероятности ионизации.

1, 2 — индивидуальные вещества 1 и 2.

меняться от 5 до 100 В с дискретом 0.5 В. Установка нужного напряжения осуществляется непосредственно с пульта 15ВСМ-5 или по программе.

Ионный ток, соответствующий установленному ионизирующему напряжению, усиливается регистратором тока широкополосным (РТШ). Аналоговый сигнал с выхода РТШ подается на вход цифрового вольтметра Ц1516. Цифровой вольтметр, измерив сигнал, передает его значение в двоично-десятичном коде на интерфейсное устройство.

Интерфейсное устройство осуществляет преобразование выходного кода цифрового вольтметра в код, принимаемый вычислительным устройством 15ВСМ-5. Оно также осуществляет синхронизацию работы вольтметра Ц1516 и ЭВМ 15ВСМ-5. В функции интерфейсного устройства входит передача двухразрядной десятичной цифры по команде, поступающей из 15ВСМ-5 на входные числовые шины ЦАП блока питания ионизатора.

Вычислительное устройство 15ВСМ-5, произведя вычисление по соответствующей программе, передает результаты для печати на пишущую машинку Консул-254. Преобразование цифровой информации в семизначный код пишущей машинки Консул-254 осуществляет устройство управления этой пишущей машинкой.

С помощью указанной аппаратуры сначала автоматически снимаются кривые вероятности ионизации индивидуальных веществ с любого начального ионизирующего напряжения в пределах диапазона 5—100 В, затем по полученным кривым (рис. 3) выбираются величины ионизирующих напряжений, при которых будет производиться работа. Число величин ионизирующих напряжений должно быть равно числу компонентов в исследуемой смеси.

В дальнейшем определяются коэффициенты I/I_{\max} для выбранных ионизирующих напряжений при многократной автоматической записи их. Для проведения количественного анализа смеси необходимо предварительно ввести полученные коэффициенты в машину, затем при напуске исследуемой смеси автоматически по специальной программе можно определить концентрации индивидуальных веществ (или их групп) в смеси.

В таблице приведены результаты, полученные для различных смесей тетралина и декана известной концентрации. Там же приведена погрешность определения концентраций, вычисляемая (в %) по формуле

$$\Delta = \frac{C_{\text{изм}} - C_{\text{ист}}}{C_{\text{ист}}} 100, \quad (3)$$

где $C_{\text{изм}}$ и $C_{\text{ист}}$ — измеренная и истинная концентрации соответствующего компонента (в мол. %).

Номер смеси	Вещества	$C_{\text{вст}}$	$C_{\text{явм}}$	$\Delta, \%$
		мол.‰		
1	Декал	25.6	26.4	3
	Тетралин	74.4	73.6	1
2	Декал	47.3	47.8	1
	Тетралин	52.7	52.2	1
3	Декал	79	80.8	0.2
	Тетралин	21	19.2	8

Воспроизводимость измерения концентраций проверялась на смеси 2 при многократных напусках ее в анализатор. Полученные средние значения концентрации и относительное среднее квадратическое отклонение этих значений равны соответственно $C_{\text{док}}=50.2$ мол.%, $C_{\text{гогр}}=49.8$ мол.% и $\delta=3.8\%$.

Таким образом, испытания анализатора показали, что экспрессное определение количественного состава смесей может быть проведено указанным методом с достаточно высокой точностью и воспроизводимостью.

Приставка передана во ВНИИНП для опытной эксплуатации на реальных смесях и дальнейшей отработки методик количественного анализа многокомпонентных смесей.