

С. 163–168.

12. **ГОСТ 9293–74.** Азот газообразный и жидкий. Технические условия.

13. **Варгафтик Н. Б.** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.

14. **Меньщиков И. Е., Фомкин А. А., Арабей А. Б., Школин А. В., Стриженов Е. М.** Описание адсорбции метана на микропористых углеродных адсорбентах в области сверхкритических температур на основе уравнений Дубинина–Астахова // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 4. С. 339–344.

15. **Меньщиков И. Е., Фомкин А. А., Цивадзе А. Ю., Шко-**

лин А. В., Стриженов Е. М., Пулин А. Л. Адсорбция метана на микропористых углеродных адсорбентах в области сверхкритических температур // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 4. С. 345–350.

16. **Добролеж С. А.** Карбид кремния. Киев: Гос. Изд-во технической литературы УССР, 1963.

17. **Новикова С. И.** Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974.

18. **Брунауэр С.** Адсорбция газов и паров. М.: Иностранная литература, 1948.

Дата принятия: 27.06.2017.

51-74: 681.2.087

Анализ методик построения функциональных преобразований в кондуктометрических концентраторах

В. А. СОЛОВЬЕВ, Д. Е. КРИВОБОКОВ

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова,
Барнаул, Россия, e-mail: solvitali@mail.ru

Предложена функциональная зависимость удельной электрической проводимости от концентрации многокомпонентных растворов электролитов с учётом физических особенностей растворов.

Ключевые слова: удельная электрическая проводимость, подвижность, ион, аппроксимация, концентрация электролита.

The determined functional dependence of specific electrical conductivity on concentration of multicomponent solutions of electrolytes with taking into account their physical features is proposed.

Key words: electrical conductivity, mobility, ion, approximation, concentration of electrolyte.

Кондуктометрические измерительные преобразователи довольно широко распространены на предприятиях химической, энергетической и пищевой промышленности. Наиболее часто кондуктометры применяют для контроля концентрации электролитов по измеренным значениям удельной электрической проводимости (УЭП) χ и температуры T раствора. В данном случае достоверность контроля зависит не только от погрешностей измерений УЭП и температуры, но и от алгоритма расчёта, что особенно актуально для растворов, обладающих существенной нелинейной связью между измеряемыми величинами и контролируемым параметром.

Первоначально алгоритм расчёта основывался на функциональной зависимости, позволяющей непосредственно вычислять концентрацию C электролита по измеренным значениям χ , T . Зависимость концентрации C электролита имела вид функции от χ и T , что позволяло производить прямые расчёты данного параметра [1]. При этом использовались экспериментальные данные обрат-

ной зависимости $\chi(C)$ при фиксированных значениях T . Затем методом наименьших квадратов (МНК) находилась функциональная зависимость, представляемая степенным полиномом

$$C(\chi) = K_{0T} \chi^0 + K_{1T} \chi^1 + \dots + K_{nT} \chi^n,$$

где K_{0T} – коэффициенты функции преобразования УЭП в значение концентрации при температуре T .

На следующем этапе аппроксимировалась зависимость значений коэффициентов от температуры раствора, соответствующих одинаковым показателям степени УЭП:

$$K_n(T) = k_{n,0} T^0 + k_{n,1} T^1 + \dots + k_{n,m} T^m.$$

В результате традиционная функциональная зависимость для определения концентрации по измеренным значениям χ и T , названная методикой преобразования 1, представляет степенной полином

$$C(\chi(T)) = \sum_{i=0}^n \left(\chi' \sum_{j=0}^m T^j (k_{i,j}) \right). \quad (1)$$

Однако при значительной нелинейности методическая погрешность может быть недопустимо большой. Обусловлено это тем, что выражение (1) не отражает физической зависимости между измеряемыми величинами и контролируемым параметром, поскольку отсутствует корректная причинно-следственная связь. Следовательно, как предполагается, коэффициенты $K_{0|T}$ слабо связаны между собой температурной зависимостью, что в результате приводит к увеличению погрешности результатов вычислений при использовании полинома (1).

По этой причине было предложено применять обратную полиномиальную зависимость: представлять УЭП как функцию от концентрации электролита и температуры раствора [1]:

$$\chi(C(T)) = \sum_{i=0}^n \left(C' \sum_{j=0}^m T^j (k_{i,j}) \right). \quad (2)$$

Таким образом, вычисление искомой концентрации по (2) сводится к решению обратной задачи. Для этого в кондуктометрах удобнее всего реализовывать алгоритмы подбора значения концентрации в выражении (2) до момента совпадения при известной температуре значений измеренной и расчётной УЭП [1]. Модифицированную зависимость УЭП от концентрации и температуры назвали методикой преобразования 2.

Применение методики 2 заметно уменьшает погрешность вычислений и позволяет производить корректную экстраполяцию на небольшой диапазон, что, как правило, недоступно при использовании методики 1 и свидетельствует о более правильном соответствии методики 2 физическим свойствам ионов. Хотя коэффициенты $k_{i,j}$ всё же не имеют непосредственного физического смысла.

Ещё одним положительным отличием методики 2 от методики 1 является меньшая степень полинома (соответственно вторая и третья) для достижения сравнимой погрешности аппроксимации. Однако нередко в технологических процессах производств возникает необходимость адаптировать зависимость для расчёта концентрации по результатам химического анализа. В основном это обусловлено примесями, не учтёнными при вычислении коэффициентов функциональных зависимостей (1), (2). Решить подобную задачу с помощью методик 1, 2 затруднительно из-за отсутствия явного физического смысла указанных коэффициентов и, соответственно, возникновения неопределённости при изменении их значений. В результате было предложено определять функциональную зависимость, связывающую УЭП с концентрацией электролита и температурой раствора, не только математически, но физически.

Существует связь УЭП вещества с подвижностью и концентрацией ионов. Основное влияние на подвижность оказывают степени диссоциации электролитов; диэлектрическая проницаемость и вязкость растворителя; изменения скорости движения ионов; процессы ассоциации ионов, которые наблюдаются в растворителях с низкой диэлектрической

ской проницаемостью. Также подвижность зависит от разных диаметров ионов и чисел их переноса – количества электричества, которое переносится более быстрыми ионами определённого вида (скорости движения аниона и катиона разнятся) [2].

С увеличением истинных («кристаллохимических») радиусов ионов должны уменьшаться их подвижности. Однако в данном случае подвижности увеличиваются, поскольку в растворе ионы гидратированы или сольватированы, а не находятся в свободном состоянии. Дебай и Гюккель пришли к выводу, что уменьшение подвижности ионов и эквивалентной электропроводности при увеличении концентрации связано с наличием ионной атмосферы [2, 6]. Данная оболочка (атмосфера) состоит из ионов, знак которых противоположен знаку центрального иона, а её плотность увеличивается вместе с концентрацией электролита. При движении иона в одну сторону его ионная атмосфера движется в другую. Движение ионов в противоположных направлениях создаёт трение, уменьшающее скорость движения ионов, возникает электрофоретический эффект. Вместе с концентрацией увеличиваются плотность ионной атмосферы и тормозящий эффект. Радиус данной ионной атмосферы можно назвать эффективным радиусом $R_{эфф}$ иона, который будет увеличиваться с уменьшением истинного радиуса иона в электролите. Поэтому эффективный радиус определяется количеством связанных с ионом молекул воды или иного растворителя, т. е. степенью его гидратации [2]. Таким образом, скорость движения ионов обратно пропорциональна их радиусу.

Связь иона с молекулами растворителя, в частности воды, ионно-дипольная. Например, поверхность Na меньше поверхности K, а радиус, т. е. расстояние диполей воды от эффективного точечного заряда в центре иона, меньше, поэтому степень гидратации иона Na больше степени гидратации иона K, что и «затрудняет» движение Na [1].

В растворе ионы окружены молекулами растворителя. Заряд всех этих катионов одинаков – «+1». Напряжённость поля, которое создают эти катионы, различается весьма существенно – с уменьшением размера заряженного тела увеличивается напряжённость создаваемого поля. Именно поэтому самый маленький из катионов – катион Li – в действительности является самым большим, потому что он

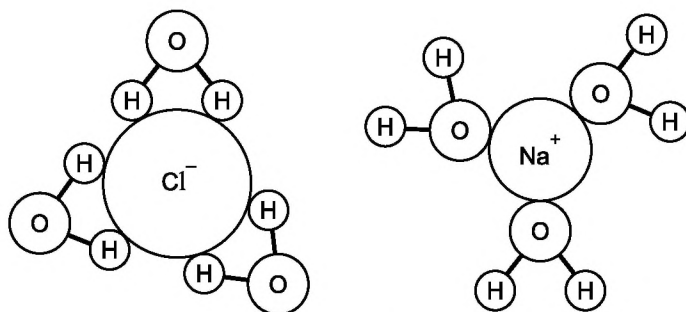


Рис. 1. Гидратные оболочки Cl и Na

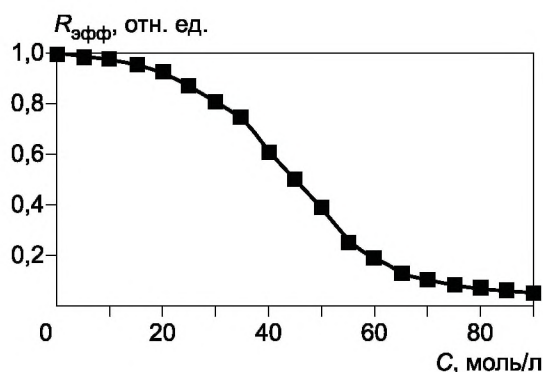


Рис. 2. Зависимость эффективного радиуса $R_{эфф}$ молекул электролитов в водных растворах от концентрации C

окрыт большим количеством слоев молекул воды (рис. 1). Количество молекул воды, окружающих катион натрия, несколько меньше, соответственно меньше и его радиус [3]. В данном случае эффективный радиус – это расстояние от центра иона до максимально удаленной от центра границы молекулы воды, связанной с ионом электрически. В результате эффективный объем иона становится больше за счет «прилипания» (добавления) молекул воды.

Определим механизмы взаимодействий ионов в растворе и опишем их функциональной зависимостью. Электропроводность раствора зависит от концентрации и свойств ионов, на которые диссоциирует электролит или несколько электролитов. Приближенно можно считать:

$$\chi_{см} = \sum_{i=1}^n C_i \chi_i; \sum_{i=1}^n C_i = 1,$$

где $\chi_{см}$ – удельная электропроводность смеси; n – общее число электролитов в растворе; C_i , χ_i – концентрация и УЭП i -го компонента.

Концентрация и УЭП связаны соотношением, включающим молярную электропроводность λ раствора: $\chi = C\lambda/1000$. Изменение молярной электрической проводимости слабых электролитов связывают со степенью диссоциации, сильных – с межйонным взаимодействием. Молярную электропроводность также называют подвижностью ионов. Если раствор состоит из смеси электролитов, то УЭП разбавленного раствора вычисляется по уравнению

$$\chi = (\sum C_i \lambda_i) / 1000,$$

где λ_i – эквивалентные электропроводности ионов.

Подвижности ионов – это коэффициенты пропорциональности, равняющиеся скоростям ионов при напряженности поля 1 В/см [2]:

$$\lambda = \alpha F(v_+ + v_-),$$

где α – степень диссоциации; v_+ , v_- – абсолютные скорости движения ионов.

Подвижность представляет эквивалентную электропроводность положительно и отрицательно заряженных ионов:

$\lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-)$. Доля участия ионов каждого вида в электропроводности пропорциональна их концентрации и подвижности [2]:

$$\chi = \alpha C(\lambda_+ + \lambda_-) / 1000.$$

Отметим, что для сильных и слабых электролитов используются единые законы, описывающие подвижность и УЭП, с разными коэффициентами.

Зависимость удельной электропроводности от температуры имеет вид [4]:

$$\chi_T = \chi_0(1 + \alpha T + \beta T^2).$$

Предельная подвижность иона в растворителе согласно закону Стокса описывается следующим образом [5]:

$$\lambda_0 = zeF / (6\pi\eta R_{эфф}),$$

где z – число элементарных зарядов иона; e – заряд электрона; F – постоянная Фарадея; η – коэффициент вязкости.

Таким образом, получим результирующую зависимость

$$\chi = \alpha C \lambda_0 / 1000 = \alpha C zeF / (6\pi\eta R_{эфф}). \quad (3)$$

В соотношении (3) можно выделить несколько параметров, которые необходимо представить в виде функциональных зависимостей: вязкость η , зависящая от внешних факторов и внутренних характеристик системы, и эффективный радиус $R_{эфф}$. Вязкость рассматривается как функция от температуры, объема, энергии взаимодействия и других параметров. Однако с увеличением концентрации на вязкость начинают влиять взаимодействия ионов растворенного вещества и растворителя, что приводит к необходимости введения поправочных коэффициентов K , которые зависят от температуры и концентрации. Существуют множество различных уравнений (Эйнштейна, Фалькенгагена, Джонса–Дола), описывающих зависимость вязкости от концентрации раствора. Но даже при таком разнообразии всевозможных теорий и их приближений можно не найти подходящего соотношения. Поэтому остановимся на существующих эмпирических зависимостях. Для них необходимо ввести дополнительные частные зависимости вместо некоторых коэффициентов, которые будут отражать неучтенные межйонные взаимодействия. На данном этапе не будем строго ограничивать данные параметры и подберем их в каждом конкретном случае индивидуально. Результирующее уравнение для вязкости примет вид

$$\eta/\eta_0 = K_1 + K_2\sqrt{C} + K_3C.$$

Зависимость эффективного радиуса от концентрации также представим в виде функции. Предположим, что при минимальной концентрации раствора $R_{эфф} = \text{max}$. Это связано с тем, что все свободные молекулы растворителя, способные взаимодействовать с ионом и расположенные на расстоянии взаимодействия от центра иона, будут «обволакивать» этот

ион. Однако с увеличением количества ионов молекулы растворителя будут распределяться между вновь появившимися ионами. В сильноконцентрированном растворе количество молекул растворителя может быть меньше числа ионов растворимого вещества. Поэтому можно предположить, что эффективный (если растворитель – вода, тогда «гидродинамический») радиус некоторых ионов будет равен их истинному кристаллографическому радиусу (рис. 2). Для корректировки радиуса в зависимости от концентрации введём поправочный коэффициент. Тогда зависимость примет вид

$$R_{эфф} = 1 - CK_4 / (C + K_5).$$

При максимальном значении C ион будет полностью гидратированным (сольватированным). В связи с тем, что графики зависимостей УЭП от концентрации имеют экстремумы и сложный характер, увеличим степень свободы результирующей зависимости путём введения C^2 . Таким образом, зависимость примет вид

$$\chi = f(C, K) = K_0 C / \{ [K_1 + (K_2 + K_3 C) \sqrt{C} + K_4 C^2] (1 - [CK_5 / (K_6 + C)]) \},$$

где $K_0 = \alpha \lambda_0$ – постоянная из результирующей зависимости (3) для УЭП.

Для дальнейшего эмпирического уточнения данной зависимости введём температурную поправку и окончательно получим

$$\chi = f(C, T, K) = K_0 C / \{ [(K_1 + K_2 T) + ((K_3 + K_4 C) \sqrt{C} + K_5 C^2) (1 + K_6 dT)] \times [1 - [CK_7 / (K_8 + C)]] (1 + K_9 dT) \}^{-1}. \quad (4)$$

Соотношение (4) является методикой преобразования 3.

Для примера рассмотрим зависимости УЭП для раствора NaOH в разных диапазонах температуры и концентрации. При моделировании с использованием методик 1, 2 полиномы имели степени 2 и 3 для зависимостей от температуры и УЭП, соответственно; температура среды варьировалась в пределах 10–40 °C. Моделирование с помощью методики 3 выполнялось с применением стохастического метода попарного подбора поправочных коэффициентов.

Экспериментальные данные, по которым строились модели, получали по известным зависимостям УЭП от концентрации электролита при температуре 20 °C [5]. Для расширения температурного диапазона служили жидкостный термостат (погрешность установления и поддержания температуры 0,01 °C) и кондуктометр КПУ-1 (абсолютная погрешность измерений УЭП не более 1 г/л). В результате погрешность вычисления значения концентрации составляет не более 0,2 %.

В таблице представлены результаты сравнения данных, указанных в [5], и рассчитанных концентраций раствора NaOH, найденных по методикам 1–3 ($\Delta C = C_{[5]} - C_{1-3}$), при одинаковых УЭП в разных температурных диапазонах. Показано, что использование методик 2, 3 обеспечивает получение более точных значений. Ожидаемо, что минимальные значения ΔC должны соответствовать температуре раствора

Разность значений концентрации ΔC раствора NaOH, приведённых в [5] и полученных по методикам 1, 2, 3, в диапазоне температур 10–40 °C

$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta C, \%$ масс., для методики		
	1	2	3
10	–0,01	–0,01	0,02
20	1,08	–0,01	–0,05
30	–0,06	–0,05	0,15
40	0,64	–0,13	–0,28

20 °C. Однако в методиках моделирования, основанных на аппроксимации, погрешность расчёта распределяется равномерно вне зависимости от точности экспериментальных данных. Распределения разницы значений концентрации в исследуемом температурном диапазоне для методик 2 и 3 аналогичны.

Отличительной особенностью методики 3 является возможность экстраполяции, что позволяет по имеющимся значениям в узком диапазоне получить полную зависимость УЭП от концентрации, корректно отображающую общий характер этой зависимости. На рис. 3 представлены графики зависимости УЭП от концентрации H_2SO_4 в диапазоне 0–100 %. Кривая 1 построена по шести значениям в диапазоне 92–96 %, кривая 2 отображает экспериментальные данные. При использовании методики 3 не всегда увеличивается точность расчётов, но всегда можно проследить характер зависимости. В данном случае (см. рис. 3) экспериментальная и экстраполированная зависимости имеют расхождения, что говорит о необходимости корректировки методики 3.

Заключение. Приведены три функциональные зависимости УЭП от концентрации. Показано, что зависимость (1) не отражает физическую природу иона, что выражается в большой погрешности преобразования. Зависимость (2) описывает более тесную связь с природой иона, однако не отражает её сущность, поскольку корректное моделирование возможно только внутри диапазона известных значений. Выход за границы данного диапазона приводит к искажению зависимости и получению недостоверных результатов. Зависимость (4) (или методика 3) характеризует основные

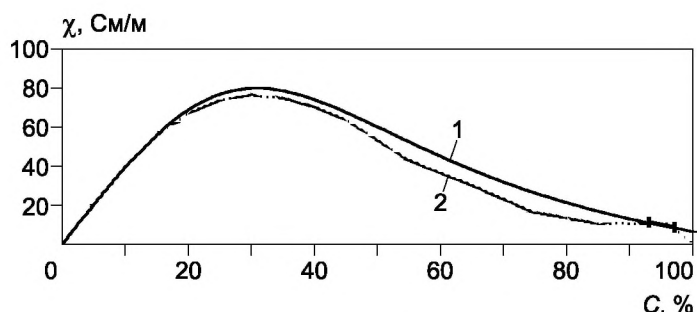


Рис. 3. Графики зависимости удельной электропроводности от концентрации H_2SO_4 при температуре 20 °C, полученные расчётным путём с использованием методики 3 (1) и построенные по экспериментальным данным (2)

аспекты межионных взаимодействий и природы ионов, что подтверждается правильным «трендом» (верными направлением и экстремумами) этой зависимости. Однако введённые поправочные коэффициенты нуждаются в обосновании и жёстком ограничении значений в зависимости от внешних и внутренних условий использования растворов. Это позволит применять методику 3 для всех растворов независимо от числа компонентов и условий эксплуатации.

Л и т е р а т у р а

1. Кривобоков Д. Е., Первухин Б. С., Соловьёв В. А. Анализ методик построения функций преобразования на основе экспериментальных данных в приборах контроля //

Ползуновский альманах. 2014. № 1. С. 56–59.

2. **Курс физической химии в 2-х т.** / Под ред. Я. И. Герасимова. М.: Химия, 1973.

3. **Ю. Я. Фиалков.** Необычные свойства обычных растворов. М.: Педагогика, 1978.

4. **А. П. Крешков.** Основы аналитической химии. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. М.: Химия, 1970.

5. **Р. Робинсон, Р. Стокс.** Растворы электролитов. М.: Иностранная литература, 1963.

6. **В. В. Ерёмин, С. И. Каргов, И. А. Успенская, Н. Е. Кузьменко, В. В. Лунин.** Основы физической химии. Теория и задачи: учеб. пособие для вузов. М.: Экзамен, 2005.

Дата принятия: 13.06.2017.

МЕЖДУНАРОДНОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

621.372.8

Международные сличения эталонов в области волоконно-оптических систем связи и передачи информации

**А. И. ГЛАЗОВ, В. В. ГРИГОРЬЕВ, В. Е. КРАВЦОВ, А. К. МИТЮРЕВ,
А. Б. СВЕТЛИЧНЫЙ, К. Б. САВКИН, С. В. ТИХОМИРОВ**

Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений,
Москва, Россия, e-mail: kravtsov-f3@vniiofi.ru

Рассмотрены результаты международных сличений в области волоконно-оптических систем связи и передачи информации, в том числе в части средней мощности оптического излучения (проекты COOMET PR-S6, APMP PR-S2) и хроматической дисперсии в оптическом волокне (проект EURAMET PR-S3). Приведены данные по сличениям в части длины оптического волокна (проект APMP PR-S8), поляризационной модовой дисперсии (проект COOMET PR-S9) и длины волны для волоконной оптики (проект COOMET PR-S8), выполняемым в настоящее время.

Ключевые слова: волоконно-оптические системы, эталоны, международные сличения, оптическое волокно.

The intercomparisons results in the field of optical waveguide communication systems are considered including projects on optical radiation power (projects COOMETPR-S6, APMP PR-S2) and on chromatic dispersion in optical fiber (project EURAMET PR-S3). Information about today intercomparisons on polarisation mode dispersion (project COOMET PR-S9), wavelength for fiber optics (project COOMET PR-S8) and length for optical fiber (project APMP PR-S9) is presented.

Key words: fiber optical communication systems, standards, intercomparisons, optical fiber.

Волоконно-оптические системы связи и передачи информации (ВОСП) являются одной из самых динамично развивающихся областей науки и техники не только в Российской Федерации, но и во всём мире. Повсеместно на практике реализуется принцип «волокно в каждый дом». Для поддержания работоспособности и развития каналов связи операторы связи и обслуживающие организации постоянно наращивают парк современных многофункциональных средств измерений параметров ВОСП. Обеспечение единства измерений в области ВОСП регулируется на законодательном уровне, поэтому в Российской Федерации созданы уникаль-

ные эталонная и методическая базы в части измерений таких параметров, как средняя мощность оптического излучения, ослабление, длина волны, время распространения, а также длина и дисперсионные характеристики оптического волокна [1]. Во ВНИИОФИ разработаны, изготовлены и эксплуатируются государственные первичные специальные эталоны (ГПСЭ) единиц указанных величин.

ВНИИОФИ участвует в международных сличениях эталонов ведущих национальных метрологических институтов (НМИ) для обеспечения достоверности результатов воспроизведения единиц параметров ВОСП и под-