

5. **Неразрушающий** контроль и диагностика / Под ред. В. В. Ключева. М.: Машиностроение, 2003.

6. **ГОСТ 23422—79.** Материалы строительные. Диелькометрический и нейтронный методы измерения влажности.

7. **Ройфе В. С., Запорожец А. С.** Метрологическое обеспечение в области влагометрии строительных материалов // Метрология. 2012. № 11. С. 48—56.

8. **Ройфе В. С.** Влагомеры строительных материалов. Метрологические аспекты // Контрольно-измерительные приборы и системы. 2003. № 6. С. 34—35.

9. **Запорожец А. С., Коряков В. И., Парфенова Е. Г.** // Государственные стандартные образцы влажности твёрдых веществ и материалов в поверочной деятельности средств измерений // Стандартные образцы. 2009. № 1. С. 42—47.

10. **Пат. 1056019 СССР.** Стандартный образец влагосодержания твёрдых материалов / А. М. Меньшиков, В. И. Коряков, А. С. Запорожец, Л. А. Зырянов, В. С. Ройфе // Открытия. Изобретения. 1983. № 11.

11. **Коряков В. И., Запорожец А. С., Парфенова Е. Г., Гущина М. О.** Стандартные образцы влажности пиломатериалов при контроле качества древесины и пилопродукции // Стандартные образцы. 2010. № 2. С. 10—15.

12. **ГОСТ Р 8.881—2015.** ГСИ. Влагомеры древесины и пиломатериалов. Методика поверки.

13. **ГОСТ 21718—76.** Бетоны лёгкие и ячеистые. Диелькометрический метод измерения влажности.

14. **ГОСТ 21718—84.** Материалы строительные. Диелькометрический метод измерения влажности.

15. **Пат. 82311 РФ.** Комплект экспресс-измерителя влажности и теплопроводности твёрдых материалов / В. С. Ройфе // Изобретения. Полезные модели. 2012. № 7.

16. **ГОСТ Р 8.621—2006.** ГСИ. Материалы и изделия строительные. Методика выполнения измерений влажности и теплопроводности диелькометрическим методом.

Дата принятия: 18.10.2016.

621.3.084.2

Исследование чувствительности широкодиапазонных пьезосорбционных влапочувствительных элементов для неразрушающего контроля органических растворителей

Т. С. ВОРОНОВА, Ю. А. ЛИПНИН, В. Г. МАЗУР, А. Д. ПУДАЛОВ

Ангарский государственный технический университет, Ангарск, Россия,
e-mail: puddim@rambler.ru

Предложена модель статической характеристики широкодиапазонного пьезосорбционного влапочувствительного элемента для неразрушающего контроля органических растворителей. Исходя из критерия максимальной чувствительности датчиков предложены оптимальные соотношения массовых долей сорбентов, наносимых на кварцевую пластину, для измерений относительной влажности органических растворителей в диапазоне 0—1 отн. ед. По результатам экспериментальных исследований осуществлена идентификация параметров модели для различных соотношений массовых долей сорбентов.

Ключевые слова: влажность, сорбционно-частотный метод, кварцевая пластина, широкодиапазонный пьезосорбционный влапочувствительный элемент, статическая характеристика, сорбент, оптимальное соотношение.

The model of the static characteristic of the wide-range pyezo-sorption sensor of humidity for nondestructive control of organic solvents is offered. Based on the criterion of maximum sensitivity of sensors. The optimal ratio of mass portions sorbents applied on a quartz plate to measure the relative humidity of the organic solvents in the range of its concentration from 0 to 1. By results of pilot studies, identification of parameters of the offered model for various ratios of mass fractions of sorbents is carried out.

Key words: humidity, sorption and frequency method, quartz plate, wide-range pyezo-sorption sensitive element, static characteristic, sorbent, optimum ratio.

В неводных растворах можно выделить следующие виды содержания воды: свободная, растворённая (связная) и диспергированная. В этой классификации под свободной водой понимают состояние, при котором вода находится в виде капель или отдельного слоя [1]. Количество растворённой воды в неводных растворах (особенно в жидких углеводоро-

дах) минимально. При температуре 20 °С её массовая доля составляет до 600 млн⁻¹ [2]. При превышении максимальной растворимости вода начинает конденсироваться в свободном виде (капли или отдельный слой в ёмкости). Диспергированная вода образует эмульсию с дисперсной средой. Такая вода может содержаться в нефти и нефтепродуктах.

Приборы, предназначенные для контроля влажности, в основном измеряют либо растворённую, либо диспергированную воду, так как именно в этих видах она не видна невооружённым глазом, в то время как её количество определяет качество продукции.

Авторы данной статьи проводят исследования по неразрушающему контролю органических растворителей (ОР) сорбционно-частотным методом при измерениях их влажности. Метод основан на зависимости частоты колебаний пьезосорбционных влаготочувствительных элементов (ПСЧЭ) от влажности анализируемой среды [3, 4].

На рис. 1 показана конструкция ПСЧЭ, представляющая кварцевую пластину, на разных сторонах плоскости которой, по центру, расположены два электрода. Поверх электродов и на пластину тонким слоем (до 6 мкм) нанесён сорбент. Сорбент наносится преимущественно в центральную часть пластины, так как амплитуда колебаний в этой области максимальна, а, следовательно, сильнее выражена зависимость частоты колебаний от массы влаги, впитываемой сорбентом, что определяет чувствительность ПСЧЭ.

В современном приборостроении на кварцевые пластины наносится только один сорбент. Выбор его типа зависит от диапазона измеряемой влажности, массовые доли которой следующие: микро- (до 0,04 отн. ед.), средние (0,04—0,14 отн. ед.), макроконцентрации (> 0,14 отн. ед.). Приборы для измерений всего диапазона влажности отсутствуют [5, 6]. Обоснование наиболее эффективного способа нанесения сорбентов на кварцевую пластину приведено в [5, 6].

Цель настоящей работы — исследование чувствительности широкодиапазонных ПСЧЭ для неразрушающего контроля ОР в случае, когда на кварцевую пластину нанесены два сорбента.

Для достижения поставленной цели необходимо: предложить математическую модель статической характеристики (СХ) широкодиапазонного ПСЧЭ, предназначенного для измерений влажности ОР; разработать рекомендации по выбору количественного соотношения наносимых на кварцевую пластину сорбентов для различных диапазонов измерений влажности с учётом критерия максимальной чувствительности ПСЧЭ; экспериментально проверить предложенную математическую модель СХ.

В [6] показано, что при изготовлении широкодиапазонных ПСЧЭ оптимальные сорбенты — силикагель и поли-ε-капроамид. Для силикагеля СХ описывает уравнение Лэнгмюра [7] (все коэффициенты, входящие в уравнение, безразмерные):

$$\Delta F_{H_2O} / \Delta F_S = C_1 \varphi + k' k \varphi / (1 + k \varphi),$$

где ΔF_{H_2O} , ΔF_S — изменение частоты ПСЧЭ в результате сорбции воды и в зависимости от массы нанесённого силикагеля, соответственно; C_1 — кинетическая константа, характеризующая адсорбцию на вторичных слоях по типу Дубинина-Серпинского; φ — относительная влажность; k' — коэффициент, характеризующий ёмкость монослоя молекул воды, покрывающего поверхность сорбента; k — коэффициент, характеризующий чистую мольную теплоту адсорбции;

Чувствительность ПСЧЭ с силикагелем можно оценить по выражению

$$S_S(\varphi) = \partial(\Delta F_{H_2O} / \Delta F_S) / \partial \varphi = C_1 + k k' / (k \varphi + 1) - k^2 k' \varphi / (k \varphi + 1)^2. \quad (1)$$

Уравнение Рунсли [8] описывает СХ поли-ε-капроамида (все коэффициенты, входящие в уравнение, безразмерные):

$$\frac{\Delta F_{H_2O}}{\Delta F_K} = \frac{B_1 C \varphi}{1 + (C - 1) \varphi} \left(\frac{1 - \varphi^n}{1 - \varphi} \right),$$

где ΔF_K — изменение частоты ПСЧЭ от массы нанесённого поли-ε-капроамида; B_1 — коэффициент, характеризующий ёмкость монослоя молекул воды, покрывающего поверхность сорбента; C — коэффициент, характеризующий чистую мольную теплоту адсорбции; n — максимальное число адсорбционных слоев.

Следовательно, чувствительность ПСЧЭ с поли-ε-капроамидом можно определить как

$$S_K(\varphi) = \partial(\Delta F_{H_2O} / \Delta F_K) / \partial \varphi = B_1 C (C \varphi^{n+2} - C \varphi^2 - 2n \varphi^{n+1} + n \varphi^{n+2} - \varphi^{n+2} + \varphi^2 + n \varphi^n + \varphi^n + C n \varphi^{n+1} - C n \varphi^{n+2} - 1) (\varphi - 1)^{-2} (C \varphi - \varphi + 1)^{-1}. \quad (2)$$

При контроле влажности ОР широкодиапазонным ПСЧЭ с сорбентами двух видов, нанесёнными один поверх другого, СХ будет иметь вид

$$\Delta F_{H_2O} / \Delta F_{SK} = q_S (C_1 \varphi + k' k \varphi / (1 + k \varphi)) + (1 - q_S) B_1 C \varphi / (1 + (C - 1) \varphi) \left(\frac{1 - \varphi^n}{1 - \varphi} \right) - P(C_1, B_1, k', \varphi, D),$$

где ΔF_{SK} — изменение частоты ПСЧЭ от массы нанесённых сорбентов; q_S — доля нанесённого силикагеля по отношению к поли-ε-капроамиду; $P(C_1, B_1, k', \varphi, D)$ — функционал, определяемый экспериментально и зависящий от параметров СХ сорбентов, влажности, а также площади D нанесённых на поверхность силикагеля, поли-ε-капроамида. Если сорбенты находятся на разные стороны кварцевой пластины, то этим функционалом можно пренебречь.

Согласно (2) чувствительность широкодиапазонного ПСЧЭ определяется как

$$S(q_S, \varphi) = \partial(\Delta F_{H_2O} / \Delta F_{SK}) / \partial \varphi = q_S (C_1 + k k' / (k \varphi + 1) - k^2 k' \varphi / (k \varphi + 1)^2) + B_1 C (q_S - 1) \times (C \varphi^{n+2} - C \varphi^2 - 2n \varphi^{n+1} + n \varphi^{n+2} - \varphi^{n+2} + \varphi^2 + n \varphi^n + \varphi^n + C n \varphi^{n+1} - C n \varphi^{n+2} - 1) (\varphi - 1)^{-2} (C \varphi - \varphi + 1)^{-1}. \quad (3)$$

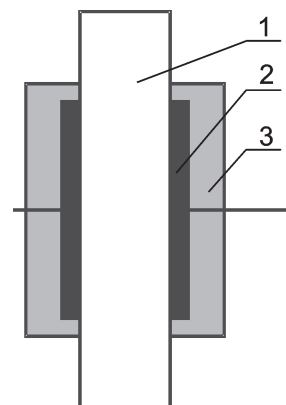


Рис. 1. Конструкция пьезосорбционного чувствительного элемента:

1 — кварцевая пластина; 2 — электроды; 3 — плёнка сорбента

Оптимальные соотношения сорбентов для различных диапазонов влажности ОР, исходя из критерия наибольшей чувствительности ПСЧЭ к влажности, было найдено методом наименьших квадратов:

$$\frac{\partial}{\partial q} \left[\sum_{i=\varphi_1}^{\varphi_0} (S(q, \varphi_i) - S_S(\varphi_i))^2 + \sum_{i=\varphi_0}^{\varphi_2} (S(q, \varphi_i) - S_K(\varphi_i))^2 \right] = 0,$$

где $i = 0, 1, 2, \dots, 100$; φ_1, φ_2 — нижняя и верхняя границы диапазона влажности, соответственно; φ_0 — влажность, определяемая из условия равенства выражений (1), (2).

Оптимальные соотношения массовых долей силикагеля q_S и поли-ε-капроамида q_K находили для следующих ОР: бензола, толуол, гексана, пентана, октана, авиационного керосина. Оптимальные соотношения для бензола при различных диапазонах относительной влажности представлены в табл. 1.

Таблица 1

Оптимальные соотношения массовых долей сорбентов для разных диапазонов относительной влажности бензола

Влажность, отн. ед.	$q_K \cdot 10^{-2}$	$q_S \cdot 10^{-2}$	Влажность, отн. ед.	$q_K \cdot 10^{-2}$	$q_S \cdot 10^{-2}$
0—0,1	0,0	100,0	0,01—1,00	51,3	48,7
0—0,5	0,0	100,0	0,02—1,00	70,6	29,4
0—0,6	3,7	96,3	0,03—1,00	79,1	20,9
0—0,7	8,5	91,5	0,04—1,00	82,3	17,7
0—0,8	14,3	85,7	0,05—1,00	83,4	16,6
0—0,9	21,0	79,0	0,06—1,00	83,7	16,3
0—1,0	28,3	71,7	0,10—1,00	83,9	16,1

Из табл. 1 следует, что для диапазона влажности 0—1 отн. ед. оптимальные соотношения массовых долей сорбентов составляют $q_S = 71,7 \times 10^{-2}$, $q_K = 28,3 \times 10^{-2}$; для диапазона влажности 0—0,5 отн. ед. оптимальным является использование только силикагеля, так как при (1)=(2) $\varphi_0 = 0,5$ отн. ед.; для диапазона влажности свыше уровня микроконцентраций (приблизительно 0,04 отн. ед.) оптимальные соотношения массовых долей сорбентов практически не изменяются.

Для подтверждения адекватности полученной модели в лабораторных условиях изготовили ПСЧЭ с разным массовым соотношением сорбентов $q_S:q_K = 1:3, 1:1, 3:1$. При изготовлении образцов исследуемых ОР с известной влажностью использовали насыщенные растворы солей LiBr, LiCl, MgCl₂, NaBr, NaCl [9]. Относительная влажность, создаваемая насыщенными растворами данных солей в ОР при температуре 20 °С, составляет: 0,06; 0,12; 0,33; 0,59; 0,75; 0,85 для LiBr, LiCl, MgCl₂, NaBr, NaCl, соответственно.

Опыты проводили при температуре $(20 \pm 0,1)$ °С, задаваемой термостатом. Образцы ОР влажностью около нуля осушали силикагелем, который добавляли в анализируемые жидкости равными с жидкостями объёмными долями. Силикагель предварительно подготавливали в осушительной камере при температуре 180 °С в течение 4 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры в течение 8 ч. В образцы ОР влажностью около 0,98 отн. ед. добавляли дистиллированную воду в таком количестве, чтобы на дне сосуда она образовывалась в свободном виде. После на-

ступления динамического равновесия по влажности (порядка 24 ч) образцы ОР использовали для проведения анализов.

Предельная растворимость В воды в анализируемых ОР при температуре 20 °С, измеренная контрольным прибором «АКВА-901», составляет для авиационного керосина (67 ± 3) млн⁻¹; пентана (118 ± 6) млн⁻¹; гексана (109 ± 5) млн⁻¹; октана (139 ± 7) млн⁻¹; толуола (467 ± 23) млн⁻¹; бензола (542 ± 27) млн⁻¹.

После погружения всех ПСЧЭ в исследуемые образцы ОР были построены их СХ, и по усреднённым экспериментальным данным идентифицированы параметры модели (3). В табл. 2 приведены идентифицированные параметры СХ для бензола при различных соотношениях массовых долей сорбентов.

Таблица 2

Идентифицированные параметры статической характеристики для бензола

$q_S:q_K$	Номер ПСЧЭ	Параметры модели					
		C_1	k'	k	B_1	C	n
1:3	№ 1	0,060	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,02	19,9	3,2
	№ 2	0,052	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	0,02	16,0	2,9
	№ 3	0,051	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	0,02	19,5	2,9
1:1	№ 1	0,036	$13 \cdot 10^{-3}$	17	0,01	18,5	3,5
	№ 2	0,025	$27 \cdot 10^{-3}$	14	0,01	11,0	3,4
	№ 3	0,021	$30 \cdot 10^{-3}$	13	0,02	9,0	3,5
3:1	№ 1	0,012	$11 \cdot 10^{-3}$	15	0,03	22,0	3,0
	№ 2	0,015	$29 \cdot 10^{-3}$	13	0,02	24,0	3,7
	№ 3	0,014	$27 \cdot 10^{-3}$	14	0,02	24,0	3,5

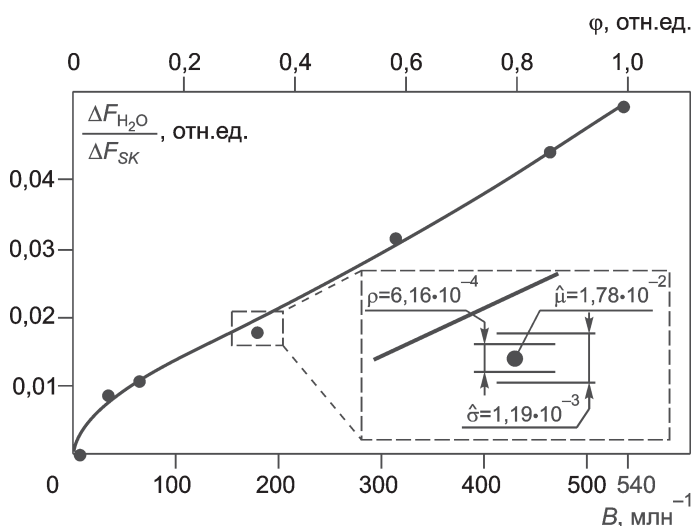


Рис. 2. Усреднённая статическая характеристика пьезосорбционного влажочувствительного элемента № 1 для бензола при соотношениях массовых долей сорбентов $q_S:q_K = 1:3$; $\hat{\mu}$, $\hat{\sigma}$ — оценки соответственно математического ожидания и среднего квадратического отклонения относительного изменения частоты ПСЧЭ; ρ — доверительный интервал для оценки математического ожидания при надёжности оценки 0,95

Для примера на рис. 2 показаны усреднённые СХ для ПСЧЭ № 1, полученные при исследовании бензола и $q_S:q_K = 1:3$. Для соотношения массовых долей $q_S:q_K = 1:1$ имеем $\hat{\mu} = 1,82 \cdot 10^{-2}$, $\hat{\sigma} = 5,11 \cdot 10^{-4}$, $\rho = 2,51 \cdot 10^{-4}$; для $q_S:q_K = 3:1$ имеем $\hat{\mu} = 1,90 \cdot 10^{-2}$, $\hat{\sigma} = 8,31 \cdot 10^{-4}$, $\rho = 4,29 \cdot 10^{-4}$. При увеличении массовой доли силикагеля в ПСЧЭ № 1 появляется выраженная нелинейность СХ в области малых концентраций влажности. В остальном СХ имеют схожий вид и поэтому не приводятся.

Заключение. Предложена и экспериментально подтверждена математическая модель СХ (3) широкодиапазонного ПСЧЭ, предназначенного для измерений влажности ОР. Исследована чувствительность таких элементов для неразрушающего контроля ОР, с помощью двух сорбентов, нанесённых на кварцевую пластину. Разработаны рекомендации по выбору количественного соотношения наносимых сорбентов для различных диапазонов измерения влажности ОР исходя из критерия максимальной чувствительности ПСЧЭ (см. табл. 1).

Л и т е р а т у р а

1. Берлинер М. А. Электрические измерения, автоматический контроль и регулирование влажности. М.: Энергия, 1965.

2. Воронова Т. С., Мазур В. Г., Пудалов А. Д. Применение сорбционно-частотного метода для измерения влажности неполярных органических жидкостей // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. Иркутск: Изд-во ИрГУПС, 2012. № 2. С. 114—118.

3. King, W. H. Piezoelectric sorption detector // Anal. Chem. 1964. V. 36. No. 9. P. 1735—1739.

4. Подгорный Ю. В. Частотные детекторы на основе кварцевых резонаторов в аналитических приборах // Измерительная техника. 2004. № 7. С. 36—41.

5. Иващенко В. Е., Мазур В. Г. Пудалов А. Д. Исследование широкодиапазонных пьезокварцевых влажочувствительных элементов // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 321. № 4. С. 160—165.

6. Липнин Ю. А., Мазур В. Г., Пудалов А. Д. Исследование динамических свойств широкодиапазонных пьезо-сорбционных датчиков влажности органических жидкостей // Измерительная техника. 2014. № 7. С. 65—68.

7. Серпионова Е. Н. Промышленная адсорбция газов и паров. М.: Высшая школа, 1969.

8. Moravec C. M., Bradford K. J., Laca E. A. Water relations of drumstick tree seed (*Moringa oleifera*): imbibition, desiccation, and sorption isotherms // Seed Sci. & Technol. 2008. No. 36. P. 311—324.

9. Мазур В. Г., Пудалов А. Д., Тур А. А. Приготовление образцов органических жидкостей заданной влажности // Вестник Ангарской государственной технической академии. 2014. № 8. С. 24—28.

Дата принятия: 27.07.2016.

631.3.05

Методика градуировки серийных СВЧ-влажномеров

А. А. КОВАЛЁВА¹, Р. И. САИТОВ¹, А. С. ЗАПОРОЖЕЦ², Е. Г. ПАРФЁНОВА²

¹ Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, Уфа, Россия, e-mail: Purdus@ya.ru

² Уральский научно-исследовательский институт метрологии, Екатеринбург, Россия, e-mail: vlaga@uniim.ru

Представлена методика градуировки СВЧ-влажномеров, позволяющая уменьшить погрешность, определяемую разностью между реальной функцией преобразования и приписанной серии влагомеров номинальной градуировочной зависимостью. С помощью предложенной методики можно распространить результат градуировки одного влагомера с использованием натурального образца материала на все влагомеры серии.

Ключевые слова: сверхвысокочастотный влагомер, градуировка.

The graduation procedure of microwave moisture meters, allowing to reduce the error determined by the difference between the conditionally true function of conversion and attributed to the type of moisture meters nominal calibration dependence. Using the proposed procedure one may to extend the graduation result for all items of a batch.

Key words: microwave moisture meter, graduation.

При установлении номинальной градуировочной зависимости серии влагомеров в суммарную погрешность каждого влагомера добавляется составляющая, обусловленная разностью между реальной функцией преобразования данного влагомера и приписанной серии влагомеров номинальной градуировочной зависимостью. Эта составляющая оп-

ределяется неидентичностью геометрических размеров первичного преобразователя, элементов сверхвысокочастотного (СВЧ) тракта, разницей передаточных характеристик элементов влагомера (детекторов, электронных аттенюаторов, фазовращателей и др.) и температурных зависимостей параметров его электронных и СВЧ-блоков [1]. Данное обстоя-