



ДОСЛІДЖЕННЯ СПИРТОВИХ РОЗЧИНІВ ІМІТАНСНИМ МЕТОДОМ

М. Міхалева, асистент кафедри метрології, стандартизації та сертифікації,
Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів

ИССЛЕДОВАНИЕ СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ ИМИТАНСНЫМ МЕТОДОМ

М. Михалева, ассистент кафедры метрологии, стандартизации и сертификации,
Национальный университет «Львовская политехника», г. Львов

RESEARCH OF ALCOHOLIC SOLUTIONS WITH IMMITANCE METHOD

M. Mikhaliyeva, Assistant of Metrology, Standardization and Certification Department,
National University «Lvivska Polytechnica», Lviv

ВСТУП

Оцінювання нормованих характеристик і рівня якості продукції — це встановлення їхніх якісних і кількісних показників, тобто ідентифікація речовин в об'єкті та визначення їх концентрацій. Спиртові розчини — найпоширеніші рідини, які використовують у багатьох галузях промисловості. Важливість ідентифікації технічних і харчових спиртів відома всім — від аналітиків до представників контролюючих органів. Аналітична хімія спроможна з високою точністю виконати це завдання, але за довготривалий час і немалі кошти. Проведення аналізування в аналітичних лабораторіях, під час митного контролю, при проведенні екологічного моніторингу потребують застосування методів експрес-контролю продукції, створення яких є актуальним метрологічним завданням.

Об'єктом дослідження є нові електричні методи контролю характеристик рідин, які дають можливість: забезпечити універсальність, дистанційність



У статті наведено результати експериментальних досліджень стандартних спиртових розчинів і сумішей насичених спиртів новим імітансним методом якісного та кількісного експрес-контролю, призначеним для ідентифікації продукції промисловості.

вимірювання, використовувати уніфіковані засоби збору і передавання інформації; вимірювати швидкозмінні величини; автоматизувати способи отримання і опрацювання результатів; забезпечувати необхідну чутливість і точність вимірювань.

Серед електричних вимірювальних методів, що застосовують для дослідження властивостей об'єктів кваліметрії, можна виділити: кондуктометричний, імітансний, діелькометричний та частотно-дисперсійний.

Особливе місце серед нових інструментальних методів аналізу посідають методи з використанням RLC-метрів (ємнісні вимірювальні перетворювачі), які працюють на великих діапазонах частот і дають можливість визначати активну і реактивну складові провідності (імітансний метод) об'єктів і покращують інформативність досліджень низькоомних і високоомних рідин. Такі прилади можуть бути адаптовані у поєднанні з кондуктометричними перетворювачами для процесу аналізування провідників

другого роду — рідин, що удосконалив їхню ідентифікацію і контроль [1, 2].

Перевага ємнісних вимірювальних перетворювачів: висока чутливість; велика роздільна здатність при малих значеннях вхідного сигналу; простота конструкції, малі габарити і маса. Для такого методу використовувався сучасний RLC-метр BR 2827 з діапазоном частоти від 50 Гц до 100 кГц.

Предметом дослідження були рідини — спиртові розчини, які розглядалися як провідники другого роду і високоомні об'єкти. У дослідженнях використовувалися як стандартні розчини, склад яких еквівалентний реальним об'єктам, так і реальні об'єкти — горілчані вироби. Слід наголосити, що бінарні розчини спиртів є неелектролітами, що завжди ускладнювало і навіть унеможливило їхню ідентифікацію експресним кондуктометричним методом, узагальненим показником якого є питома провідність.

Новизна запропонованого автором методу полягає у швидкодії якісного і кількісного аналізу ідентифікації як аналітично чистих розчинів однакової об'ємної концентрації спиртів гомологічного ряду, так і їхніх складних сумішей.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Проводилися дослідження комірок (перетворювачів) різних конструкцій і матеріалів, а також розчинів електролітів різних концентрацій. У статті розглядаються результати досліджень високоомних і низькоомних розчинів та сумішей за допомогою адаптованої до умов експерименту конструкції перетворювача [3].

Оскільки водні розчини речовин спиртового гомологічного ряду є високоомними об'єктами, то класичний експресний кондуктометричний метод не є для них селективним. Імітансний метод контролю передбачає подання об'єкта у вигляді повного опору, складові якого містять інформацію про певні фізико-хімічні властивості. Як інформативний параметр для досліджень використовувалися активна і реактивна складові імітансу.

Теоретично очікувалося, що:

1. За однакових об'ємних концентрацій бінарних стандартних водних розчинів етанолу і метанолу активна складова провідності розчину метанолу є більшою, бо за своєю будовою метанол під час розчинення у воді сприяє утворенню більшої кількості іонів, ніж у еквівалентному розчині етанолу. Тобто, за активною складовою можна ідентифікувати (розрізнити) етиловий і метиловий спирти однакової концентрації. Теоретично складно встановити, чи буде різнитися реактивна складова провідності.

2. Для чистоти експерименту необхідно було дослідити комірку (перетворювач) без рідинного

об'єкту (повітря), проаналізувати активну і реактивну складові провідності.

3. Порівняно із дистильованою водою, як складовою розчину, стрибок різниці активної складової провідності етанолового і метанолового розчинів спиртів більший.

4. Якщо підтверджуються п. 1 і п. 2 досліджень, це означає, що за зміною активної складової можна ідентифікувати присутність метилового спирту у розчині етилового спирту.

5. Можна стверджувати, що присутність у водному розчині спирту електролітів, збільшує активну складову провідності, що унеможливорює об'єктивний контроль складних сумішей спиртів. Виходом з цього, бажаною і теоретично очікуваною є зміна реактивної складової провідності.

6. Вміст спирту обернено пропорційно впливає на значення активної складової провідності. Тобто, збільшення вмісту етилового спирту у суміші етилового і метилового спиртів теоретично зменшує значення активної складової провідності. Нормоване значення вмісту етилового спирту у бінарних розчинах можна контролювати ареометром, або експериментально знайти значення активної складової, що відповідає певному значенню вмісту спирту у еталонному розчині. Присутність отруйного метанолу у водному розчині етанолу збільшуватиме експериментально визначене граничне (у майбутньому нормоване) значення активної складової.

За таких теоретичних очікувань були проведені експерименти. Було виконано експериментальне порівняння етанолу і метанолу однакової об'ємної концентрації (рис. 1). На рис. 1 очевидним є стрибок активної складової імітансу (G метанол, G етанол). Реактивна складова імітансу (B метанол, B етанол) при даній комірці суттєво не змінюється. Отже, п. 1 теоретичних очікувань стверджується. Варто звернути увагу на велику зміну реактивної складової імітансу (інформативність аналізу).

Були виконані дослідження перетворювача з повітряним об'єктом (без рідини) (рис. 2). Повітря як і розчин спиртів є високоомним об'єктом.

На рис. 2 зображено залежності активної (рис. 2 а) і реактивної (рис. 2 б) складової імітансу

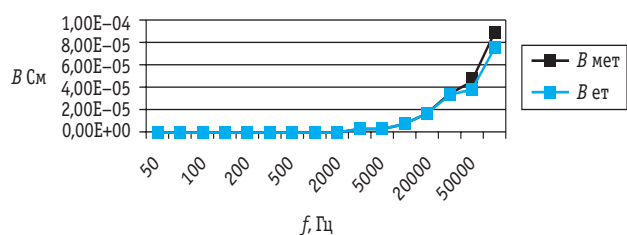


Рис. 1. Залежності реактивної (B) складової імітансу від частоти сигналу f

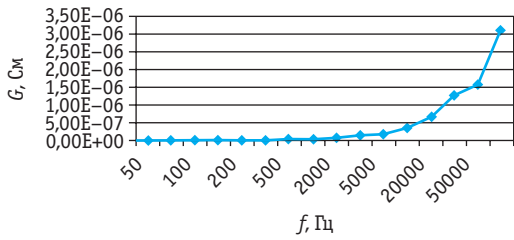
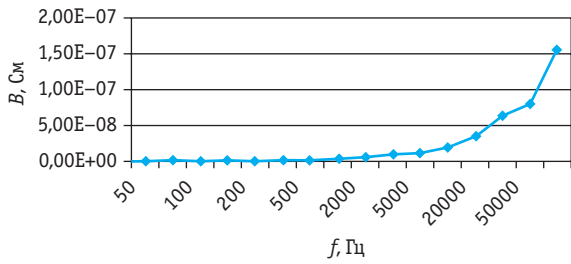


Рис 2. Залежності активної (а) та реактивної (б) складової імпедансу комірки без рідинного об'єкту від частоти сигналу

від частоти сигналу, дослідження комірки якої проводилось без рідинного об'єкту між обкладинками. При цьому розчини неелектролітів не змінюють показники реактивної складової імпедансу. Встановлено, що за активною складовою імпедансу можна ідентифікувати (розрізнити) етиловий і метиловий спирти однакової концентрації. При цьому реактивна складова залишається незмінною. Крім цього виявлено, що за зміною активної складової і контролем реактивної складової провідності можна ідентифікувати присутність метилового спирту у розчині етилового спирту.

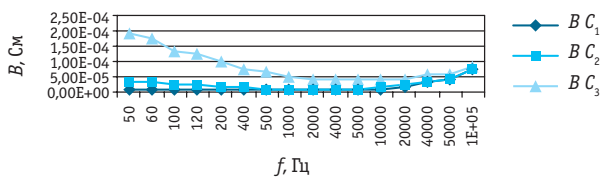
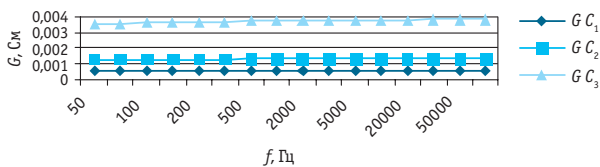


Рис. 3. Залежності активної (а) і реактивної (б) складової імпедансу від частоти сигналу: $C_1 = 0,056$ г/л; $C_2 = 0,091$ г/л; $C_3 = 0,151$ г/л

Були виконані дослідження впливу на провідність присутності у розчинах електролітів.

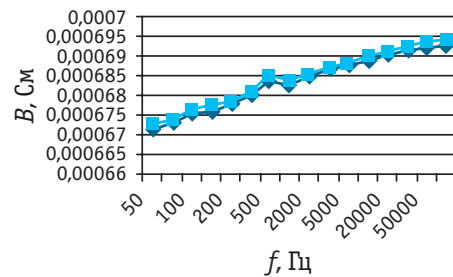
На рис. 3 зображено залежності активної і реактивної складової імпедансу від частоти сигналу. Проводились дослідження впливу на провідність сумішей спиртів (етилового і метилового) і неорганічних електролітів (розчин хлориду калію — KCl різних концентрацій $C_1 - C_3$).

Як і очікувалося, активна складова імпедансу при додаванні неорганічних електролітів у суміш спиртів збільшилась. Але на відміну від сумішей води і спиртів, реактивна складова імпедансу змінювалась за формою, і за значенням при зміні концентрації (від C_1 до C_3).

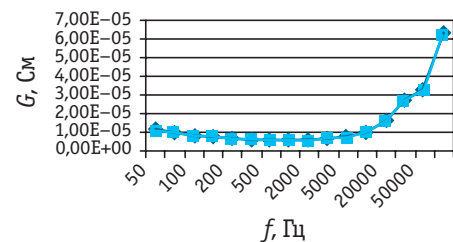
У результаті проведеного дослідження встановлено, що імпедансний метод можна використовувати для селективної якісної та кількісної ідентифікації спиртів різної природи, сумішей спиртів, як у даному випадку присутність отруйного метанолу і неорганічних забруднювачів-електролітів у розчині етилового спирту.

Подальші дослідження проводилися на реальних об'єктах — горілці (40 % вмісту етилового спирту), за допомогою якого здійснено перевірку п. 6 теоретичних стверджень.

На рис. 4 зображено залежності активної та реактивної складової імпедансу від частоти сигналу — результати досліджень складових провідності суміші спиртів, де 25 мл горілки замінюється 25 мл розчином метанолу (5%), а об'єм комірки становить 500 мл.



— $B_{гор}$
— $B_{гор - 25\text{ ml (гор) + 25ml (мет) (5\%)}$



— $G_{гор}$
— $G_{гор - 25\text{ ml (гор) + 25ml (мет) (5\%)}$

Рис. 4 Залежності активної (а) та реактивної (б) складової імпедансу суміші спиртів від частоти сигналу

На реальному об'єкті була підтверджена селективність методу ідентифікації сумішей спиртів за активною складовою (реактивна складова не зміню-

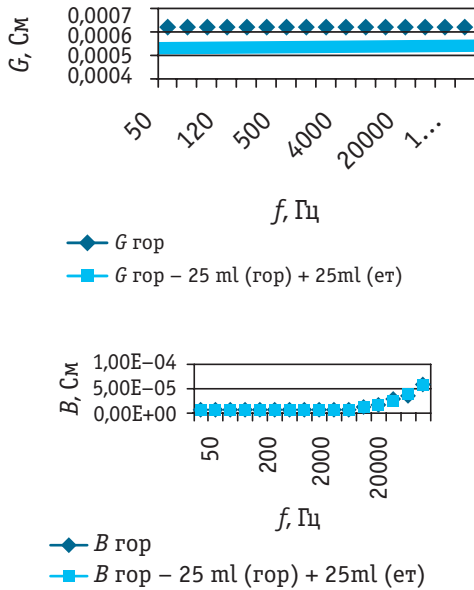


Рис. 5. Результати досліджень впливу вмісту етилового спирту, де $G_{\text{гор}}$, $B_{\text{гор}}$ електричні складові горілки та суміші горілки і етилового спирту відповідно

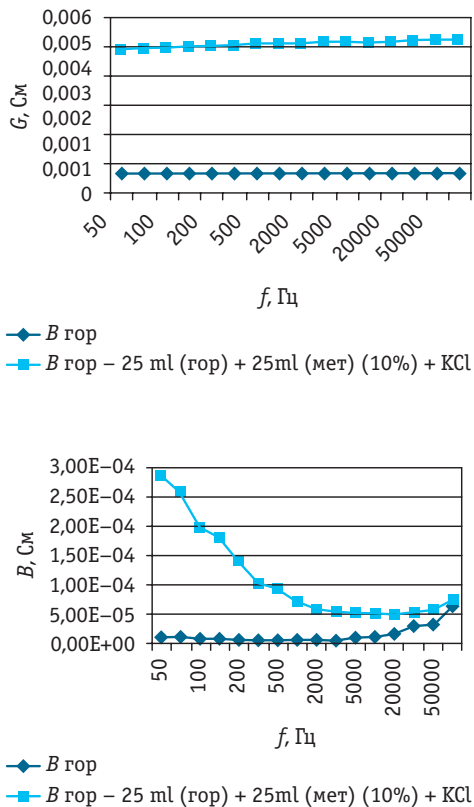


Рис. 6. Залежності активної (а) і реактивної (б) складової імітансу від частоти сигналу

ється). Активна складова розчину етанолу і метанолу у воді під час порівняння з еталонним бінарним розчином етилового спирту збільшується, що свідчить про наявність у горілці цієї отруйної речовини.

На рис. 5 зображено залежності активної (рис. 5 а) і реактивної (рис. 5 б) складової імітансу від частоти сигналу. Під час проведення цього дослідження 25 мл горілки замінювалось 25 мл 80 % розчину етилового спирту (збільшується вміст етилового спирту).

Як і очікувалося, значення активної складової імітансу обернено пропорційне вмісту спиртів у бінарних розчинах. При цьому його реактивна складова суттєво не змінилася.

У сумішах спиртів (у даному випадку горілки) можуть бути присутні й неорганічні електроліти. Виникає питання: як присутність таких речовин впливає на об'єктивний контроль та ідентифікацію цієї продукції? Було досліджено вплив неорганічних електролітів на електричні характеристики складних сумішей спиртів.

На рис. 6 зображено результати досліджень модельних сумішей: горілка (гор) і горілка + метанол + неорганічний електроліт (гор — 25 ml (гор) + 25 ml (мет) + KCl).

Встановлено, що присутність електролітів у горілці можна ідентифікувати за реактивною складовою. При різниці у зміні (з еталонним) тільки активної складової провідності можна вважати, що у суміші присутні спирти (як неелектроліти) без домішок неорганічних електролітів.

Експериментальні дані значень активної та контроль реактивної складових провідності стандартних сумішей, що еквівалентні реальним об'єктам, приймаються за еталонні і можуть використовуватися для ідентифікації й контролю рівня якості продукції.

У таблиці подано порівняльний аналіз існуючих методів із запропонованим. Пропонований метод селективний до високоомних речовин і дає можливість здійснювати якісний і кількісний контроль. Цей метод не може конкурувати з класичними аналітичними методами, однак він має такі практичні переваги, як простота у виконанні та експресивність.

ВИСНОВКИ

1. Імітансний метод можна використовувати як експрес-метод для ідентифікації не лише аналітично чистих розчинів однакової об'ємної концентрації спиртів різної природи (для аналітичних потреб), але й їхніх сумішей.

2. За результатами проведених експериментів, можна зробити висновки про можливість використання цього методу у сенсорних системах для аналізу і контролю безпеки харчових продуктів.

Порівняльний аналіз електричних методів ідентифікації із запропонованим

Методи	Рідини		Тривалість аналізу: + мала; – довготривала	Вартість: + низька; – висока	Можливість використання в автоматизованих лініях (нескладних і маловартісних): + так; – ні	Робота приладу на: + великому діапазоні частот; – на обмеженому діапазоні частот	Селективність, можливість якісного аналізу	Можливість кількісного аналізу + потрібної речовини; – узагальнений показник для всіх інгредієнтів
	електроліти	неелектроліти і електроліти, що не впливають на питому провідність						
Класичні аналітичні методи	+	+, +	–	–	–	+	+	+
Потенціометричний метод	+	+, –	+	+	–	0	+	+
Кондуктометричний метод	+	–, –	+	+	+	–	–	–
Запропонований метод + ємнісний перетворювач	+	+, +	+	+	+	+	+	+

ЛІТЕРАТУРА

1. Походило Є. В., Столярчук П. Г. Способи імітансного контролю якості // Методи та прилади контролю якості. — 2003. — № 11. — С. 105—108.
2. Походило Є. В. Розвиток теорії та принципів побудови засобів вимірювання імітансу об'єктів кваліметрії: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.11.05 / НУ «ЛП». — Львів, 2004. — 40 с.
3. Stolyarchuk P., Yatsuk V., Pokhodylo Je., Mikhaleva M., Boyko T., Basalkevych O. Electric Sensors for express-method Checking of liquid quality level monitoring, Sensors and Transducers, Vol. 8, Special Issue, 2010, p. 88—98. (Столярчук П., Яцук В., Походило Є., Міхалева М., Бойко Т., Басалкевич О. Електричний сенсорний експрес-метод контролю рівня якості рідин // Сенсори і перетворювачі. — Т. 8. Спеціальне видання, 2010, С. 88—98). ■

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ФАХІВЦІВ

15 ЗАСІДАННЯ НТК З НАГЛЯДУ МДР

12 травня 2010 року на базі ДП «Харків-стандартметрологія» відбулося 15 засідання науково-технічної комісії в галузі методології та організації робіт з нагляду і контролю над дотриманням вимог технічних регламентів, норм і правил Міждержавної ради зі стандартизації, метрології та сертифікації СНД (МДР).

У заході взяли участь представники шести національних органів зі стандартизації, метрології та сертифікації держав-учасниць СНД — Азербайджану, Білорусі, Молдови, Російської Федерації, Таджикистану та України, а також Бюро зі стандартів МДР. Учасники засідання обмінялися досвідом та інформаційними матеріалами стосовно

робіт, проведених у країнах СНД в обговорюваній галузі.

Піднімалися питання удосконалення механізму взаємодії органів держнагляду в державах СНД з метою недопущення розповсюдження неякісної продукції. Була розглянута Концепція технічного регулювання в державах-учасниках СНД. Крім того, увагу присутніх було зосереджено на реалізації комплексу заходів щодо просування на внутрішній ринок СНД і ринки третіх країн конкурентоспроможної продукції національних виробників та розроблення порядку проведення моніторингу її безпечності. ■

(За матеріалами Держспоживстандарту України)