

2-28-2020

## PRECISE MEASURING CELLS FOR QUANTITATIVE AND QUALITATIVE MEASUREMENT

A.A. Begunov

*Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Automation and Automation of Production Processes, St. Petersburg Institute of Management and Food Technologies, Address: nab. Griboedov Canal, 7, 191186, St. Petersburg, Russia,, begunov38@mail.ru*


B.M. Akhmedov

*Tashkent State Technical University Address: 2 Universitetskaya st., 100095, Tashkent city, Republic of Uzbekistan*

R.A. Ibragimov

*Tashkent State Technical University Address: 2 Universitetskaya st., 100095, Tashkent city, Republic of Uzbekistan, Phone:+998-98-312-76-67.*

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/ijctcm>

 Part of the [Complex Fluids Commons](#), [Controls and Control Theory Commons](#), [Industrial Technology Commons](#), and the [Process Control and Systems Commons](#)

---

### Recommended Citation

Begunov, A.A.; Akhmedov, B.M.; and Ibragimov, R.A. (2020) "PRECISE MEASURING CELLS FOR QUANTITATIVE AND QUALITATIVE MEASUREMENT," *Chemical Technology, Control and Management*. Vol. 2020 : Iss. 1 , Article 1.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/ijctcm/vol2020/iss1/1>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Chemical Technology, Control and Management by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact [sh.erkinov@edu.uz](mailto:sh.erkinov@edu.uz).



UDC 006.91

## PRECISE MEASURING CELLS FOR QUANTITY AND QUALITY MEASUREMENT

A.A.Begunov<sup>1</sup>, B.M.Akhmedov<sup>2</sup>, R.A.Ibragimov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Automation and Automation of Production Processes, St. Petersburg Institute of Management and Food Technologies,  
 Address: nab. Griboedov Canal, 7, 191186, St. Petersburg, Russia,  
 E-mail: [begunov38@mail.ru](mailto:begunov38@mail.ru);

<sup>2</sup>Tashkent State Technical University  
 Address: 2 Universitetskaya st., 100095, Tashkent city, Republic of Uzbekistan  
 E-mail: [rustam@umail.ru](mailto:rustam@umail.ru), Phone: +998-98-312-76-67.

**Abstract.** This article studies the main provisions considered in assessing the accuracy of methods and measurement results. It is shown that the sorption-gravimetric measurement method, methods for measuring the mass of the sorbent and possible sources of error of this method are widely used in the experimental evaluation of various accuracy indicators, as well as in the analysis of the content of components in various gaseous media. Methods for measuring the mass of gas using specific surface areas, including taking into account the contact of gas with a solid material, as well as the amount of adsorbed gas and the dependence of its pressure, temperature, type and size of the surface area.

**Keyword:** precision, measurement accuracy, gaseous medium components, cell, sorbent, sorbent, experiment planning, method accuracy, measurement results, gas mass measurements.

**Аннотация.** Ўлчов усулларининг аниқлигини баҳолашда, турли хил аниқлик кўрсаткичлари экспериментал баҳолашда, шунингдек турли газсимон муҳитларда таркибий қисмларнинг таркибини таҳлил қилишда сорбент-гравиметрик ўлчаиш усулини, сорбент массаси ўлчаиш ва ушбу усулнинг хатолик манбаларини асосий қоидалари кўриб чиқилган. Газ массасини юза майдонига солиштириши ёрдамида ўлчаиш усули шунингдек, газларнинг қаттиқ материалларга контактда бўлиши ҳамда адсорбцион газ миқдори ва унинг босими, ҳарорати, газ тури ва юза майдон ўлчамларига боғлиқлиги келтирилган.

**Калим сўзлар:** прецизон, ўлчаишларнинг тўғрилиги, газ шаклидаги муҳит компонентлари, ячейка, сорбтив, экспериментни режалаштириши, усулнинг аниқлиги, ўлчаиш натижаси, газ массасини ўлчаиш

**Аннотация.** Рассмотрены основные положения, учитываемые при оценке точности методов и результатов измерений. Показано, что при экспериментальной оценке различных показателей точности, а также при анализе содержания компонентов в различных газообразных средах широко используется сорбционно-гравиметрический метод измерения, методы измерения массы сорбента и возможные источники погрешности данной методики. Приведены методы измерения массы газа с помощью удельных площадей поверхности, в том числе с учетом контакта газа с твердым материалом, а также, количество адсорбированного газа и зависимость его давления, температуры, вида и размеров площади поверхности.

**Ключевые слова:** прецизионность, правильности измерений, компоненты газообразной среды, ячейка, сорбент, сорбтив, планирование эксперимента, точности метода, результаты измерений, измерения массы газа.

Погрешности результатов измерений должны быть известны и не выходить за установленные пределы с заданной вероятностью. Это важнейшее условие обеспечения единства измерений. Вышеуказанные пределы и вероятность называют доверительными границами погрешности и доверительной вероятностью. Для обеспечения точности и правильности результатов измерений используется прецизионность. Прецизионность – это степень близости друг к другу независимых результатов испытаний, полученных в конкретных регламентированных условиях.

Промежуточная прецизионность в условиях, при которых результаты анализа получают при вариации всех факторов (разное время, разные аналитики, разные партии реактивов одного типа и т.п.), формирующих разброс результатов при применении методики в конкретной лаборатории.

В научно-исследовательских лабораториях для анализа содержания компонентов (воды, аммиака, сероводорода, оксида углерода, углекислого газа и др.) в разнообразных газообразных средах широко применяют сорбционно-гравиметрический метод измерений. Это связано с его относительной простотой и дешевизной реализации, поскольку измерительное устройство, состоящее из двух основных узлов: блока отделения, накопления и измерения массы анализируемого компонента – сорбтива (сорбционной ячейки) и блока аккумуляции и измерения массы анализируемой пробы – разрабатывает и изготавливает исследователь, исходя из собственных предпочтений. Метод обладает потенциально высокой точностью результатов измерений массы обоих компонентов квазибинарной анализируемой смеси. Однако только при надлежащем метрологическом обосновании всех элементов измерительной системы можно получить результаты с требуемой высокой точностью. Метрологические основы конструкции блока и прецизионной методики измерения массы газа рассмотрены в [1].

*Конструкция ячейки.* Для повышения точности измерений массы сорбтива в конструкции ячейки должен быть учтен максимум отношения массы накопленного сорбтива к массе брутто ячейки, т. е. к коэффициенту ее заполнения  $K_3$ , который повышается при уменьшении массы тары ячейки и повышении влагоемкости сорбента. В большинстве случаев применяемые сорбционные ячейки, в том числе выпускаемые серийно, не ориентированных в этом направлении и здесь не рассмотрены. Чаще всего их выполняют из стекла или какого-либо пластика. На такой поверхности образуется электростатический заряд, влияющий на точность взвешивания. Учесть это при введении поправки невозможно, так как ее значение непостоянно и зависит от многих факторов, а количественно его можно определить в пределах от нуля до нескольких миллиграммов, причем с переменным знаком [2]. В связи с этим для изготовления ячеек предложено использовать металл, в результате чего повышается прочность, устраняется электростатический заряд, существенно повышается  $K_3$ , надежность и герметичность соединения ячеек между собой и с системой, упрощается их конструкция.

*Выбор сорбента.* Основные требования к сорбенту – высокие динамическая и статическая активность, полнота и селективность сорбции, высокая насыпная плотность, механическая прочность, малое изменение аэродинамического сопротивления слоя сорбента при поглощении сорбтива и возможность регенерации в лабораторных условиях.

Для разделения газовых смесей применяют абсорбенты и адсорбенты. При одинаковых условиях движущая сила процесса поглощения существенно выше при адсорбции, особенно при малых концентрациях или глубокой осушке. Следовательно, при адсорбции достижение низкой концентрации сорбтива требует существенного увеличения размеров абсорбера, т. е. ячейки, что неприемлемо при гравиметрическом методе анализа. В случае адсорбции такую концентрацию можно получить при сравнительно небольших размерах ячейки. В данном случае адсорбент выбран из группы химически активных веществ, поскольку поверхностно-активные вещества (физическая сорбция) имеют относительно низкую статическую активность и малую скорость массопереноса, а капиллярно-пористые (капиллярная сорбция) не обладают достаточной селективностью, т. е. вместе с сорбтивом – в данном случае водой – они могут поглощать и другие компоненты анализируемой системы, активный радиус молекул которых соизмерим с диаметром отверстия пор (например, кислород, азот и др.) [2,3]. Из перечня доступных на рынке химических сорбентов был выбран безводный перхлорат магния, или ангидрон  $Mg(ClO_4)_2$  – белое кристаллическое вещество, пористое, с разветвленной поверхностью гранул. Такой сорбент селективен по отношению к воде во многих средах – кислороде, водороде, азоте, хлоре, углекислом газе, аммиаке, сероводороде и различных органических веществах [4]. Ангидрон обладает высокой насыпной плотностью и

динамической активностью. При взаимодействии с водой последовательно образует три кристаллогидратные формы с выделением тепла [5], при этом аэродинамическое сопротивление слоя меняется слабо. Ангидрон легко регенерируется и, как показали авторские исследования, поступающий в продажу сорбент существенно увлажнен, остаточная массовая доля воды в нем превышает  $20 \text{ млн.}^{-1}$ , что для прецизионных исследований требует предварительной регенерации. Пристеночный эффект, наступающий при отношении диаметра слоя к эквивалентному диаметру зерна сорбента меньше 10 (это безразмерная величина), назовем проскоком. Проскоковая концентрация у регенерированного перхлората магния составляет  $0,2\text{--}0,3 \text{ млн.}^{-1}$  [6,7]. Некоторые исследователи в качестве конечного осушителя при сорбционно-гравиметрическом методе анализа после ангидрона применяют пятиокись фосфора  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Данные о ее проскоковой концентрации противоречивые и составляют менее  $0,02 \text{ млн.}^{-1}$  [8,9]. Существенный недостаток этого сорбента – невысокая динамическая активность, сложность регенерации в лабораторных условиях и его растекание при поглощении воды, что значительно изменяет аэродинамическое сопротивление слоя, вплоть до полной закупорки каналов. Учитывая изложенное выше, в данной работе был рассмотрен только ангидрон.

*Расчет ячеек.* Сорбционная и конденсационная ячейки являются элементами, параметры которых определяют точность измерений массы сорбтива. Теоретическое обоснование их основных размеров можно получить следующим образом.

Относительная погрешность измерения массы сорбированной воды  $m_B^C$  определяется выражением

$$\delta m_B^C = S_{m_B} / m_B^C = n S_{B3B} / m_B^C, \quad (1)$$

где  $S_{m_B}$  – абсолютное среднее квадратическое отклонение (СКО) измерений массы воды;  $S_{B3B}$  – СКО взвешивания;  $n$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от метода взвешивания.

Массу воды, сорбированной в ячейке, определим из уравнения материального баланса:

$$m_B^C = (C_{m_{\text{вх}}} - C_{m_{\text{вы}}}) K_D F_C \omega \tau \rho, \quad (2)$$

где  $C_{m_{\text{вх}}}$ ,  $C_{m_{\text{вы}}}$  – массовая доля воды в анализируемом газе на входе и выходе ячейки, соответственно;  $F_C$  – поверхность сорбента;  $\omega$  – объемная скорость газа в ячейке;  $\tau$  – время сорбции;  $\rho$  – плотность газа;  $K_D$  – коэффициент динамической сорбции.

Подставив выражение (2) в (1), получим уравнение, описывающее зависимость относительной погрешности измерений массы воды от параметров ячейки и условий проведения эксперимента:

$$\delta m_B^C = n S_{B3B} / (C_{m_{\text{вх}}} - C_{m_{\text{вы}}}) K_D F_C \omega \tau \rho. \quad (3)$$

На основании (3) было рассчитано максимальное время  $\tau$  пропускания газа через ячейку. Предположив, что относительная погрешность измерений массы сорбированной воды должна быть около  $7 \cdot 10^{-4}$ , применительно к весам второго класса точности с предельной нагрузкой 20 г, получим оценку СКО  $S_{B3B} = 0,07$  г, а для нижнего предела измерений массовой доли воды  $3000 \text{ млн.}^{-1}$  – время пропускания газа через ячейку, достаточное для накопления необходимого количества и равное 20 мин. Расчеты выполняли для ячейки диаметром 1–3 см при предельно допустимой линейной скорости потока  $\omega = 0,3 \text{ м/с}$  из условия предупреждения выноса мелкой фракции сорбента.

По уравнению (3) можно решить и другие задачи: ориентировочно оценить погрешность, получаемую при использовании ячейки определенного диаметра и весов заданного класса точности или же, наоборот, при заданной погрешности измерений массы сорбированной воды и весах определенного класса точности вычислить диаметр ячейки и скорость потока газа через нее.

Поскольку форма сечения не влияет на условия протекания процесса сорбции, то для ячейки приемлема круглая, форма как более простая в изготовлении и удобная в эксплуатации.

Из теории массообмена известно, что увеличение скорости потока газа через слой сорбента приводит к улучшению условий массообмена, следовательно диаметр ячейки следует выбирать как можно меньший. Ограничением является возможность появления эффекта проскока, а также вынос мелкой фракции сорбента, который становится существенным при скоростях потока более 0,3 м/с. В промышленности выпускается ангидрон с гранулами двух размеров. Для уменьшения диаметра ячейки более приемлем мелкий сорбент с эффективным диаметром зерна 0,7 мм. В этом случае диаметр ячейки должен быть не менее 7 мм. Для надежности, приняв во внимание неравномерность гранулометрического состава, а также технологичность изготовления, диаметр ячейки в стандартной тонкостенной трубке выбрали 14 мм.

Высоту сорбционного слоя  $H$  можно найти из уравнений:

$$H = (\tau - \tau_0) r F X_d / \rho v_0 Y_1; \quad \tau = \rho_c / K f \int_0^{X_d} \frac{dx}{Y_1 - Y^*}, \quad (4)$$

где  $F$  – поверхность сорбции;  $K$  – коэффициент массопереноса;  $f$  – удельная поверхность сорбции;  $\rho_c$  – плотность сорбента;  $X_d$  – динамическая активность сорбента;  $v_0$  – кинематическая вязкость газа;  $\tau_0$  – время формирования постоянного слоя сорбента;  $(Y_1 - Y^*)$  – движущая сила процесса, которая при нижнем значении молярной доли воды 3000 млн.<sup>-1</sup> приводит к пренебрежимо малым значениям интегралов и потере времени защитного действия.

В приведенном выше случае (4) примет вид:

$$H = \tau \rho v_0 C_m / \rho_c F X_d. \quad (5)$$

По уравнениям (3), (5) можно вычислить основные размеры сорбционной ячейки. Для нижнего предела применения ячейки  $C_m = 3000$  млн.<sup>-1</sup> получим необходимую высоту слоя  $H = 1$  см при  $\rho_c = 0,6$  г/см<sup>3</sup>;  $\omega_0 = v_0 / F = 300$  см/мин;  $X_d = 0,18$  (для ангидрона);  $\tau = 180$  мин;  $\rho_v = 1,2$  мг/см<sup>3</sup>, а верхний предел применения сорбционного режима целесообразно ограничить значением  $C_m = 20000$  млн.<sup>-1</sup>. Для этого высота слоя сорбента при  $\tau = 0,5$  ч должна быть не менее 2 см. Такую ячейку можно взвешивать на весах второго класса точности с предельной нагрузкой 20 г, а высоту слоя можно увеличить до 90 мм, что позволит при одном заполнении проводить 5–6 опытов.

Конденсационная ячейка рассчитана как конденсатор, в котором происходит охлаждение влажного газа с фазовым превращением. В результате расчета обычными теплотехническими методами были определены необходимая поверхность, диаметр, толщина стенки и длина змеевика охлаждения, объем сборника конденсата. Для охлаждения использована водопроводная вода. Объем сборника конденсата рассчитан для максимального значения влагосодержания, т. е. 600 тыс. млн.<sup>-1</sup>. Исходя из диапазона значений выделяемого конденсата, конденсационную ячейку массой около 100 г выполнили в двух модификациях, различающихся емкостью сборника – 25 и 50 г.

Для измерения массы газа определяются удельные площади поверхности. Определение удельных площадей поверхности представляет собой главную задачу, касающуюся характеристики пористых и мелкодисперсных твердых веществ. Газовая адсорбция является подходящим методом для решения этой задачи. Если газ вступает в контакт с твердым материалом, то часть дозированных молекул газа адсорбируется на поверхности этого материала. Количество адсорбированного газа зависит от давления газа, температуры, вида газа и размера площади поверхности (рис.1).

После выбора измеряемого газа и температуры удельная площадь поверхности твердого материала может быть надежно и сопоставимо рассчитана по изотерме адсорбции. По практическим соображениям адсорбция азота при температуре 77 К (например, жидкий азот) была установлена в качестве метода определения удельных площадей поверхности.

$$A_S = n_{mono} \cdot N_A \cdot a, \quad (6)$$

где  $a$  - поперечное сечение адсорбированной молекулы,  $N_A$  - постоянная Авогадро,  $A_s$  - удельная поверхность,  $n_{mono}$  - монослойная емкость.

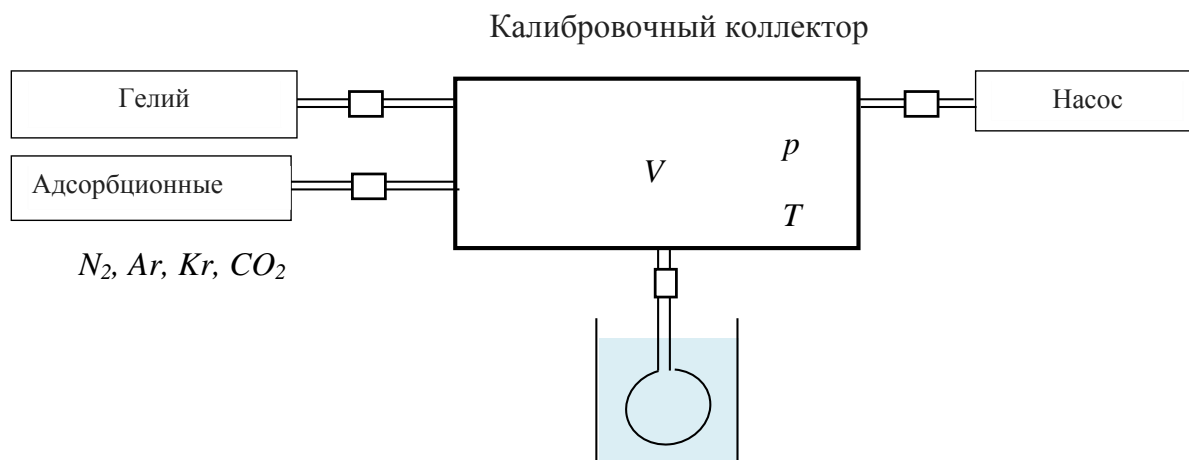


Рис.1. Получение адсорбированного газа и зависимости давления газа от температуры.

При проектировании новой техники и различных испытаниях образцов опытной и серийной продукции большая роль отводится методам статистического планирования эксперимента, в том числе, измерительные ячейки для количественного и качественного определения показателей продуктов переработки применяется методика статистического планирования эксперимента.

В соответствии с вышесказанным для проведения эксперимента в измерительных ячейках предложен алгоритм планирования измерений (эксперимента):

1. Следует выбрать стандартный метод измерений, удовлетворяющий требованиям измерений эксперимента. Чтобы измерения выполнялись одинаковым образом, метод измерений должен быть стандартизован, т. е. требуется документ, который устанавливает во всех подробностях, как должно выполняться измерение, также включающий в себя описание всех процедур. Также небольшие отклонения в процедуре не должны быть причиной изменений результатов, т. е. метод должен быть устойчивым.

2. Эксперимент по оценке прецизионности стандартного метода измерений должен быть спланирован советом экспертов, которые хорошо знакомы с методом измерений и его применением.

3. Определить сколько лабораторий должно быть вовлечено в совместный эксперимент. С точки зрения статистики, лаборатории, участвующие в эксперименте по оценке точности, должны быть выбраны наугад из числа всех лабораторий, применяющих данный метод измерения.

4. Отобрать какие материалы являются подходящими для представления данных уровней и каким образом они должны быть подготовлены. В экспериментах, (например, по оценке точности) пробы материала или образцы определенной продукции рассылают из центрального пункта конкретному числу лабораторий, расположенных в разных местах, разных странах или даже на разных континентах. Измерения в лабораториях нужно проводить на идентичных объектах. Образцы должны соответствовать следующим требованиям: быть идентичными при их рассылке в лаборатории; оставаться идентичными во время транспортирования и на протяжении любых интервалов времени, которые могут предшествовать периоду фактического выполнения измерений.

5. Определить, какие временные рамки должны быть установлены для завершения всех измерений. На практике измерения должны проводиться в течение как можно менее продолжительного периода времени.

6. Установить является ли исходная функция подходящей, или должен быть рассмотрен видоизмененный вариант. С целью оценки прецизионности метода измерений для конкретного испытуемого материала или изделия целесообразно осуществлять измерения с учетом суммы трех составляющих:

$$y = m + B + e, \quad (6)$$

где  $m$  – математическое ожидание, полученное в результате эксперимента;  $B$  – лабораторная составляющая систематической погрешности результатов измерений, выполненных в соответствии со стандартным методом в условиях повторяемости;  $e$  – случайная погрешность, имеющая место при каждом измерении в условиях повторяемости.

7. Обеспечить условия проведения эксперимента. Определить, нужны ли особые меры предосторожности для обеспечения уверенности в том, что во всех лабораториях измерениям подвергаются идентичные материалы, находящиеся в одном и том же состоянии. На изменчивость результатов измерений, выполненных по одному методу, помимо различий между предположительно одинаковыми образцами, могут оказывать влияние различные факторы, такие как: оператор; используемое оборудование; калибровка оборудования; параметры окружающей среды (температура, влажность, загрязнение воздуха); интервал времени между измерениями.

#### References:

1. Begunov A. A. Precizionny'e izmereniya massy' gazov // Izmeritel'naya tehnika, 2014. №1. – S 31-35.
2. Begunov A. A. Teoreticheskie osnovy' i tehicheskie sredstva gigrometrii. Metrologicheskie aspekty'. - M.: Izdatel'stvo standartov, 1988. – 155 s.
3. Begunov A. A., SHustova V. N. Kondensacionno - gravimetricheskaya ustanovka VNIIM // Trudy' metrologicheskikh institutov. 1975. Vy'p. 161 (221). – S. 39-45.
4. Alimarin I. P. Prigotovlenie bezvodnogo perhlorata magniya i primeneniye ego v kachestve vy'sushivayusch'ego vesh'estva // Zavodskaya laboratoriya. 1940. № 9. – 915 s.
5. SHudinova L. I. O termicheskom obezvojjivanii i razlojenii perhloratov magniya, kal'ciya i bariya // Izvestiya vuzov. Himiya i him. tehnologiya. 1962. № 5. – 357 s.
6. SHumayer I. Perhloraty'. Svoystva, proizvodstvo, primeneniye. -M.: Goshimizdat, 1963.
7. Morley E. W. Amount of moisture in a gas. // Amer. J. Sci. 1984. № 30. P. 140.
8. Planovskiy A. N., Nikolaev P. I. Processy' i apparaty' himicheskoy i neftehimicheskoy tehnologii. - M.: Himiya, 1972. – 415 s.
9. Ahmedov B.M. Nauchny'y osnovy' i metodologiya edinstva izmereniy pri upravlenii kachestvom pisch'evy'h produktov // Doktorskaya dissertaciya po special'nosti 05.11.13 - Pribory' i metody' kontrolya prirodnoy sredy', vesh'estv, materialov izdeliy. TashHTI, Tashkent, 2009. – 269 s.