

ТЕРМОМЕТРІЯ, ГРАВІМЕТРІЯ ТА ХРОМАТОГРАФІЯ

- 1.Гравіметричні методи
- 2.Методи аналізу, засновані на вимірюванні маси і густини
- 3.Полярографічний метод аналізу
- 4.Аналіз потенціометра
- 5.Хроматографічні методи досліджень
- 6.Методи вимірювання температур

1. Гравіметричні методи

Метод кількісного аналізу, заснований на точному вимірюванні маси визначуваної речовини, виділеної у вигляді неорганічних або органічних сполук, отримав назву гравіметричного, або вагового, аналізу. За способом визначення розрізняють методи виділення, методи осадження і методи відгонки.

В першому випадку визначуваний компонент кількісно виділяють у вільному стані і зважують на аналітичних терезах. Можна навести як приклад визначення масової частки золи в харчових продуктах, засноване на спалюванні і подальшому прожаренні до постійної маси навішування в заздалегідь зваженому тиглі. Що залишилося в тиглі зважують і по його масі обчислюють процентний вміст золи в харчовому продукті.

В методах осадження визначуваний компонент виділяється за допомогою хімічних реактивів у вигляді малорозчинних осадів певного хімічного складу. Осад промивають, висушують до постійної маси і зважують. Так визначають SO_4 - Cl - і інші іони в харчових продуктах.

В останньому випадку визначуваний компонент відганяється з аналізованої проби у вигляді легколетючої сполуки. Даним способом встановлюють вогкість харчових продуктів, наявність в них CO_2 , NH_3 і інших летючих речовин.

Всі модифікації вагового методу відрізняє велика точність, що дозволяє їх застосовувати в арбітражних аналізах. Недоліком же є велика тривалість. Результати вагового аналізу перш за все залежать від точності терезів, їх своєчасного регулювання, погрішності ваг.

В даний час в лабораторній практиці широко використовуються аналітичні терези моделі АДВ-200 (аналітичні демпферні повітряного гальмування з граничним навантаженням 200 г), ВЛК-500г-М (лабораторні квадрантні з граничним навантаженням 500 г, без механізму компенсації тари) і ВЛКТ-500г (з механізмом компенсації тари), терези лабораторні рівноплечі 2 класу моделі ВЛР-200 г і терези лабораторні рівноплечі 3 класу моделі ВЛР-1 кг. Всі лабораторні терези живляться від мережі змінного струму через виносний понижуючий трансформатор.

До гравіметричних методів відносяться дослідження за допомогою вимірювання відносної густини.

2. Методи аналізу, засновані на вимірюванні маси і густини

Густина речовини ρ (кг/м³) визначається як відношення маси, що покоїться, m (кг) до її об'єму V (м³):

$$\rho = m / V \quad (4.1)$$

Відповідно як параметри речовини в товарознавстві вживаються: насипна густина і об'ємна густина.

Для характеристики фізичних параметрів харчових речовин застосовують термін «відносна густина», яка визначається як відношення густини досліджуваної речовини до густини «стандартної речовини» в певних фізичних умовах:

$$d = \rho / \rho_0 \quad (4.2)$$

де ρ – густина даної речовини (кг/м³);

ρ_0 – густина «стандартної речовини» (кг/м³);

d – відносна густина (безрозмірна величина).

Для рідких харчових речовин «стандартною речовиною» є чиста вода при температурі 3,98 °C і нормальному атмосферному тиску, що відповідає найбільшій її густині. Відносну густину визначають при температурі

продукту 20°C і води 4 або 20°C і позначають символами $d_{4^{\circ}C}^{20^{\circ}C}$ або $d_{20^{\circ}C}^{20^{\circ}C}$. Для

перерахунку значень густини $d_{4^{\circ}C}^{20^{\circ}C}$ в $d_{20^{\circ}C}^{20^{\circ}C}$ або навпаки користуються температурними коефіцієнтами розширення

$$d_{20^{\circ}C}^{20^{\circ}C} = 1,00177 d_{4^{\circ}C}^{20^{\circ}C} \quad \text{і} \quad d_{4^{\circ}C}^{20^{\circ}C} = 0,99823 d_{20^{\circ}C}^{20^{\circ}C}$$

Відносна густина рідких продуктів залежить не тільки від їх температури, але і від концентрації сухих речовин.

Показники густини враховуються при оцінці якості молока, визначенні змісту сухих речовин в плодових і ягідних екстрактах, вміст куховарської солі в розчинах, розсолах, визначенні міцності спирту і горілки. При цьому користуються для кожного продукту таблицею, в якій приводиться вміст речовини в розчині залежно від густини і температури його. Для визначення відносної густини частіше за все застосовують пікнометричний або ареометричний метод.

Пікнометричний метод

Метод заснований на визначенні маси рівних об'ємів досліджуваного продукту і води при температурі 20°C.

Густину досліджуваної рідини обчислюють по формулі

$$d_{20} = (m_1 - m) / (m_2 - m) \quad (4.3)$$

де m – маса порожнього пікнометра, г;

m_1 – маса пікнометра з досліджуваною рідиною, г;

m_2 – маса пікнометра з дистильованою водою, г.

Відносну густину розраховують з точністю до 0,0001.

Ареометричний метод

Вимірювання густини рідини за допомогою ареометра засновано на визначенні сили виштовхування, діючої на занурене в неї тіло. За об'ємом витисненої рідини і маси плаваючого в ній ареометра визначається густина досліджуваної рідини. На практиці застосовуються ареометри постійної маси і ареометри постійного об'єму. Якщо шкала ареометра постійної маси проградуєвана в одиницях густини, то він називається денсиметром. Денсиметри для контролю густини конкретних рідких середовищ носять назву сахариметрів, лактометра, спиртометрів і т.п.

3. Полярографічний метод аналізу

Полярографічний метод заснований на реєстрації сили струму при поступовому лінійному збільшенні напруги на електродах осередку, занурених в досліджуваний розчин (рис. 4.1).

Основні типи полярографії – постійно-струмова (класична) і змінно-струмова. Остання має різні назви (підрозділи): залежно від форми амплітуди змінного струму - квадратно-хвильова, трапецеїдальна і інші; залежно від полярності електроду, який використовують як індикаторний, - катодна (відновлення) або анодна (окислення). Останню іноді називають вольтамперметрією. В анодній полярографії на відміну від катодної використовують тільки твердий електрод (наприклад, графітний).

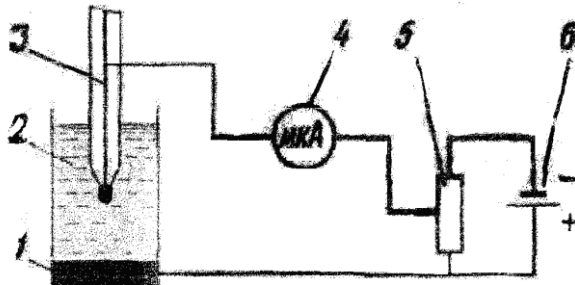


Рис. 4.1. Принципова схема полярографа

1 – капаючий ртутний електрод; 2 – ртутний анод;
3 – джерело постійного струму; 4 – самописний реєстратор напруги струму; 5 – підсилювач. 6 – акумулятор

Застосовують фоновий або індиферентний електроліт (що називається просто – фон), тобто розчин кислоти, солі, буферний розчин складнішого складу, в якому розчиняють аналізовану пробу.

Полярограма – залежність сили струму від величини прикладеної напруги на електроди. При цьому методі не відбувається фізичного розділення суміші на окремі компоненти. Як катод частіше за все застосовують ртутний капаючий електрод поверхня якого безперервно оновлюється, що дозволяє одержувати полярограму і проводити аналіз з високою відтвореністю результатів. Пряме визначення можливо лише за наявності речовин, здатних відновлюватися на ртутному капаючому

електроді: іони металів, органічні сполуки, містять галоїд-, нітро-, нітрозогрупи, карбонільні сполуки, пероксиди, епоксиди, дисульфіді, і т.д. Це дещо обмежує можливості методу, проте при визначенні полярографічно активних сполук дозволяє досягти високої селективності визначення без попереднього розділення складних сумішей на окремі компоненти.

Отримані полярограми (рис. 4.2) дозволяють судити про природу реагуючих речовин по величині потенціалу, а про концентрацію – по величині граничного струму.

В основі кількісного полярографічного аналізу лежить лінійна (на певній ділянці) залежність між висотою полярографічної хвилі і концентрацією речовини в розчині. Знайшовши по графіку висоту хвилі або замірявши пропорційну їй величину граничного струму, можна визначити концентрацію. Існує декілька методів кількісного полярографічного аналізу: розрахунковий, калібрувального графіка, стандартних розчинів, добавок.

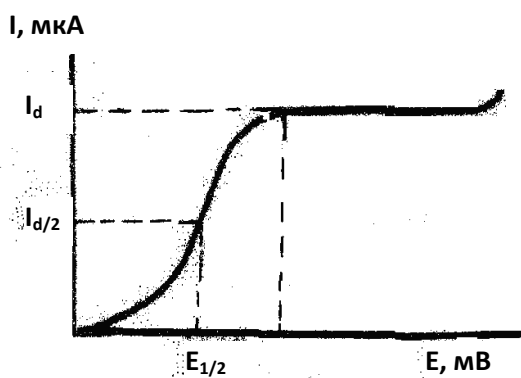


Рис. 4.2. Типова полярограма розчину

Кількісний полярографічний аналіз побудований на рівнянні Ільковіча, який зв'язує величину дифузного струму i_d з концентрацією іона C :

$$i_d = 607 D^{1/2} m^{3/2} t^{1/2} C \quad (4.4)$$

де D – коефіцієнт дифузії; z – заряд іона; m – маса ртуті, що витікає з капіляра за 1 с, мг; t – час утворення краплі (період капання), с.

В практиці полярографічного аналізу коефіцієнт пропорційності між C і i_d встановлюється, як правило, за допомогою стандартних розчинів, тому рівняння (4.4) при умові, $D, m, t = \text{const}$ переходить в наступний вигляд:

$$i_d = kC \quad (4.5)$$

Розрахунковий метод застосовується порівняно рідко. Частіше користуються методом калібрувального графіка. Графік будують по 5 – 7 стандартним розчинам, для яких полярограми знімають в строго ідентичних умовах. В цих же умовах полярографують надалі і досліджуваній розчин. Методом стандартних розчинів спочатку знімають полярограму досліджуваного розчину, а потім стандартного з відомою концентрацією

визначуваної речовини.

Якщо в аналізованому розчині присутні декілька електроактивних речовин, то на полярограмі можна отримати окремі піки кожної речовини. Варіюючи склад фону і його концентрацію, можна добитися кращого розділення піків визначуваних речовин.

Роздільна здатність і чутливість полярографії змінного струму вище, ніж у звичайної полярографії. В полярографах різних типів на електричний осередок плавно подається напруга, що змінюється з певною швидкістю, а виникаючий струм реєструється спеціальним пристроєм.

Суть змінно-струмової полярографії в тому, що на електроди разом з постійною поляризуючою напругою, яка поступово наростає, подається невелика змінна напруга. З початком електролізу через осередок проходить змінний струм, який досягає максимального значення при потенціалі напівхвилі. Висота максимуму на підпрограмі пропорційна концентрації.

Концентрацію визначуваної речовини в досліджуваному розчині знаходять з рівняння

$$C_x = C_{ст} h_x / h_{ст} \quad (4.6)$$

де $C_{ст}$ – концентрація досліджуваного стандартного розчину, мкг/см³,

h_x , $h_{ст}$ – висота хвилі для розчину відповідно досліджуваного і стандартного, мм.

Методом добавок аналіз проводять таким чином. Аналізують досліджуваний розчин і визначають висоту його хвилі h_x , потім до нього додають стандартний розчин в такій кількості, щоб висота хвилі розчину з добавкою зросла приблизно удвічі. Знімають полярограму розчину з добавкою, потім знаходять $h_{x+ст}$. Концентрацію речовини в досліджуваному розчині визначають по формулі

$$C_x = C_{ст} h_x / h_{x+ст} - h_x \quad (4.7)$$

При використуванні цього методу повністю усуваються помилки, що вносяться фоном і іншими артефактами.

В практиці полярографічного аналізу використовуються як вітчизняні прилади типів ППТ-1, ПУ-1, так і зарубіжні типів LP-7, LP-60 і типів ОН-104, ОН-105 (ВНР), в яких полярограма записується на діаграмній стрічці.

Для масових визначень оптимальний діапазон концентрацій для полярографії дорівнює 10⁻² – 10⁻⁵ моль/дм³, а погрішність аналітичних результатів не перевищує ±2%.

Даним методом можна визначати хромати, іодати, молібдати, ванадати, аніонні хлоридні комплекси вольфраму, олова і молібдену, а також наявність кадмію, свинцю, хрому, олова, цинку, нікелю, алюмінію, заліза і інших металів.

В даний час розроблений ряд ефективних полярографічних методик і для визначення органічних сполук, зокрема органічних галогенідів, альдегідів, кетону, хінонів, гідрохінонів, меркаптанів, дисульфідів,

сульфоксидів, нітро- і нітрозосполук, азосполук, олеїнів і ін.

4. Аналіз потенціометра

Для безпосереднього визначення активності іонів, що знаходяться в розчині (іонометрія), а також для індикації точки еквівалентності при титруванні (потенціометричне титрування) широко застосовується аналіз потенціометра.

Техніка прямої потенціометрії наступна: два електроди з різних металів занурюють в розчин, що містить речовини, що не реагують з ними, і між цими електродами виникне різниця потенціалів.

Різниця потенціалів E , що виникає між електродами, в загальному вигляді описується рівнянням:

$$E = E^0 - \kappa \lg(A_A + A_{B-}) + \kappa \lg(A_A + A_{B-}) \quad (4.8)$$

де E^0 – стандартний потенціал (величина, постійна при даній температурі);

$$\kappa = RT \lg 10 / (nF) \quad (4.9)$$

де R – питома газова постійна, кДж/(кг·К);

T – абсолютна температура °С;

n – число електронів, що приймається або віддається однією молекулою визначуваної речовини;

F – число Фарадея, Кл./моль.

При вимірюванні ЕДС необхідний електрод порівняння. Найбільш поширений в потенціометрії хлорсрібний електрод порівняння (Ag, AgCl / KCl). Застосовуються також каломельний і сурьмянний електроди. Для прямої потенціометрії (іонометрії) використовують скляні електроди, електроди з гомогенною або гетерогенною мембраною, рідинні, газові електроди і ферментні.

Широке розповсюдження в лабораторній і заводській практиці консервного виробництва отримав скляний електрод, призначений для вимірювання рН. Потенціал скляного електроду обумовлений обміном іонів лужних металів, що знаходяться в склі, з іонами водню з розчину. Діапазон вимірювання рН залежить від типу вживаного скляного електроду. Більш детально рекомендації за визначенням рН в різних середовищах містяться в керівництві по експлуатації рН-метрів.

Останніми роками розроблені іоноселективні електроди, чутливі до певних катіонів і аніонів. Селективна мембрана в них може бути виконана з твердих (наприклад, скло), рідких (органічний іонообмінний або нейтральний макроциклічний комплексоутворювач) матеріалів, містити в собі іммобілізовані ферменти або мікроорганізми. Електроди двох останніх типів дозволяють визначати концентрацію складних органічних сполук, не диссоціюючих на іони, — вітамінів, гормонів, антибіотиків.

Для проведення аналітичних робіт можна користуватися вітчизняними

pH-метрами типу pH-121, pH-125, іонометром ЕВ-74, а також зарубіжних фірм ОР-208 (ВНР), Radiometr (Данія), Orion (США) і ін.

При титруванні потенціометра можуть використовуватися реакції кислотно-основної взаємодії, окислення – відновлення, реакції осадження і комплексоутворення, в ході яких змінюється концентрація потенціал визначальних іонів.

Титрування потенціометра засновано на визначенні точки еквівалентності по pH. Поблизу точки еквівалентності відбувається різка зміна потенціалу електроду (рис. 4.3) Установка для проведення титрування потенціометра приведена на рис. 4.4.

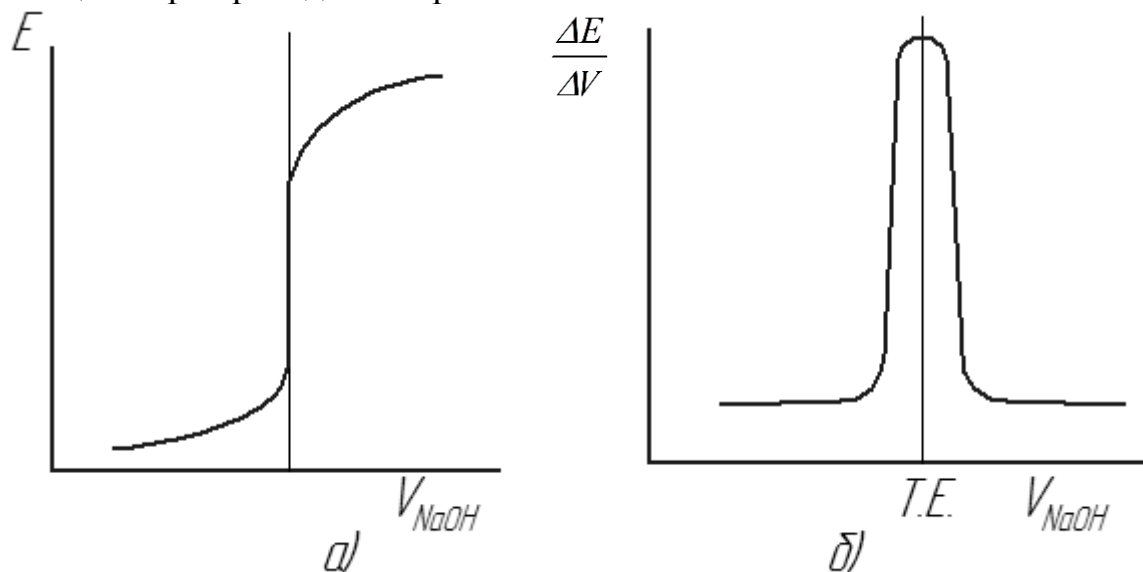


Рис. 4.3. Криві титрування потенціометра кислоти лугом: а - інтегральна; б - диференціальна.

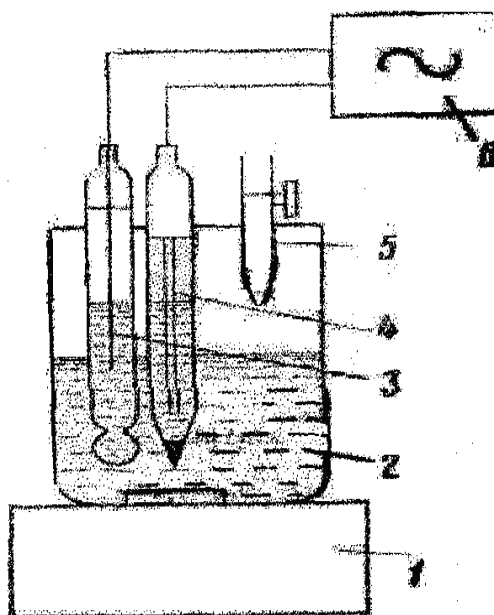


Рис. 4.4. Установка для титрування потенціометра.
1 – магнітна машина; 2—досліджуваній розчин;
3 – хлорсрібний електрод (електрод порівняння);

4 – індикаторний електрод; 5 – бюретка; 6—потенціометр

Основними перевагами даного методу є висока точність, чутливість і можливість проводити визначення в більш розбавленому середовищі, ніж це дозволяють візуальні індикаторні методи.

Крім того, цим методом можна визначати декілька речовин без попереднього розділення, а також досліджувати каламутні і забарвлені розчини. Можлива повна або часткова його автоматизація за рахунок подачі робочого розчину, записи кривої титрування, відключення подачі титранта в заданий момент титрування, що відповідає точці еквівалентності. В даний час промисловість випускає декілька типів автотитраторів (один з них БАТ-115).

5. Хроматографічні методи досліджень

Хроматографію як метод розділення вперше відкрив в 1903 р. російський вчений М. С. Цвет, застосувавши принцип адсорбції для аналізу хлорофілу.

Розділення Колір проводив в колонці, показаній на рис. 4.5. Суміш речовин А, Б і В – природних пігментів, що спочатку знаходяться в зоні е, – розділяється при приливі відповідного розчинника Д (елюент) на окремі зони. Суміш речовин А, Би і В, що спочатку знаходяться в зоні е, розділяється при елююванні розчинником Д (елюент) на окремі зони, рухомі з різними швидкостями до виходу з колонки

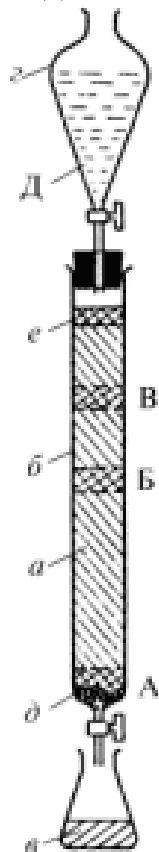


Рис.4.5. Хроматографічне розділення пігментів хлорофілу М.С.Цветом:

а – адсорбент;
б – колонка;
в – приймач;
г – ділительна воронка;
д – вата.

Хроматографія заснована на розділенні складних сумішей на складені компоненти між двома фазами, що не змішуються, з яких одна рухома, а

інша нерухома.

Істотною ознакою «хроматографічного процесу» є його динамічний характер. В ході процесу відбувається переміщення рухомої фази, що містить аналізовану пробу, через нерухома фазу. Причому взаємодія «сорбція— десорбція» повторюється багато разів, що обумовлює високу ефективність хроматографічного розділення.

Рухома фаза може бути рідкою, твердою або бути сумішшю рідкої або газоподібної фаз і, або переміщується по нерухомій фазі або пропускається через неї.

Хроматографічні методи класифікують відповідно до вибраного типу рухомої і нерухомої фаз.

Залежно від *агрегатного стану фаз* розрізняють твердорідинну (ТРХ), рідко-рідинну (РРХ), газо-адсорбційну (ГАХ), газорідинну (ГРХ) хроматографію. По характеру розділення хроматографічні методи діляться на 4 групи.

Адсорбційна хроматографія — за рахунок адсорбційної рівноваги між нерухомою твердою і рухомою рідкою фазами. Вона заснована на сорбції розчиненої речовини поверхнею твердої фази.

У *розподільній хроматографії* речовини розподіляються між двома рідкими фазами, одна з яких нерухома.

Різновидами розподільної хроматографії є:

- на папері — за рахунок рівноважного розподілу між нерухомою рідкою і рухомою рідкою фазами;
- у тонкому шарі;
- газорідинна — за рахунок рівноважного розподілу між нерухомою рідкою і рухомою газовою фазами;
- іонообмінна — за рахунок рівноваги між іонообмінною смолою і електролітом (рухома фаза). Вона заснована на утворенні іонних з'єднань між розчиненими речовинами і зарядженими групами сорбенту.

Проникаюча хроматографія — за рахунок рівноваги між рідкою фазою на внутрішній і зовнішній поверхнях пористої структури або «молекулярного сита».

Афінна хроматографія — за рахунок рівноважного пов'язання макромолекули з молекулою малою, по відношенню до якої вона проявляє високу специфічність.

По вигляду *допоміжних засобів* розрізняють тонкошарову, паперову, газову, газорідинну і колоночну хроматографію.

Адсорбційна хроматографія

Розділення при *адсорбційній хроматографії* засноване на різній адсорбованості компонентів аналізованої суміші на адсорбенті. Ці властивості в основному визначаються молекулярною структурою з'єднань. Речовина з вищим коефіцієнтом розподілу пересувається по поверхні адсорбенту з більшою швидкістю. Якщо з'єднання забарвлені, то при їх розділенні можна бачити забарвлені смуги (рис. 4.6).

Пробу, що розділяється, можна зібрати у вигляді фракцій

пропусканням відповідного розчинника через колонку, а потім проводити аналіз.

Ефективність розділення багато в чому залежить від правильного вибору адсорбенту. Адсорбенти, вживані в колоночній хроматографії, перераховані нижче (табл. 4.1).

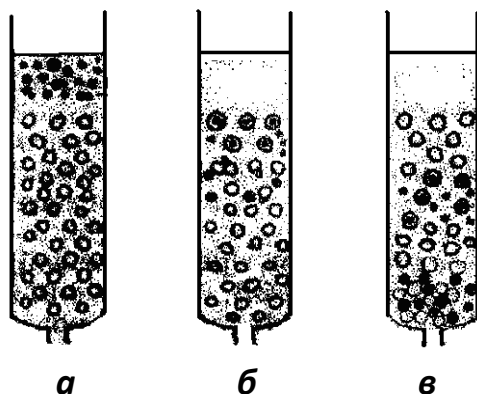


Рис. 4.6. Етапи хроматографічного розділення на колонці:
a — надходження суміші на стартову точку;
б — випередження одного компонента іншим;
в — поява на виході.

Табл. 4.1. Адсорбенти, вживані в колоночній хроматографії

Адсорбент	З'єднання, що розділяються
Силікагель	амінокислоти, вуглеводи, жирні кислоти, ліпіди, ефірні масла, неорганічні катіони і аніони, алкалоїди
Оксид алюмінію	вітаміни, амінокислоти, харчові фарбники феноли, алкалоїди, каротиноїди
Целюлоза	амінокислоти, харчові фарбники, нуклеотиди
Крохмаль	амінокислоти
Сефадекс	білки, амінокислоти
Целюлоза іонообмінна	нуклеотиди

Розподільна хроматографія

Розподільна хроматографія здійснюється на колонках (газорідинна і колоночна хроматографія) або на спеціальному хроматографічному папері (розподільна хроматографія на папері).

Хроматографічний папір володіє властивістю затримувати воду між волокнами. Цю воду можна розглядати як один з розчинників (нерухома фаза). Якщо папір помістити в шари нерідкого розчинника, то під впливом капілярних сил неводний розчинник (рухома фаза) переміщатиметься і молекули аналізованої речовини, заздалегідь нанесеної на хроматографічний папір, розподілятимуться між фазами відповідно до їх коефіцієнта розподілу R_f

$$R_f = \frac{\text{Відстань, пройдена розчинним з'єднанням}}{\text{Відстань, пройдена розчинником}}$$

У ідеальному випадку R_f визначається тільки природою речовини, параметрами паперу і властивостями розчинників і не залежить від концентрації речовини і присутності інших компонентів.

По техніці виконання розрізняють наступні види хроматографії на папері: одновимірну, двовимірну і круг.

Перші два види можуть бути отримані у висхідному і низхідному потоці розчинників. Проте двовимірна хроматографія відкриває ширші можливості в розділенні складних сумішей, чим одновимірна.

До хроматографічного паперу і розчинників пред'являється певні вимоги: папір повинен бути однорідним по щільності, хімічно чистий і інертний по відношенню до компонентів, що розділяються, і рухомого розчинника; об'ємні співвідношення розчинників приведені нижче (табл. 4.2).

Табл. 4.2. Об'ємні співвідношення розчинників

Речовина, що аналізується	Розчинники
Амінокислоти	н-бутанол – оцтова кислота – вода (40:10:50)
	н-бутанол — піридин — вода (33:33:33);
	метанол — піридин — вода (25:12:63)
Вуглеводи	н-бутанол — піридин — вода (50:28:22)
Хлорофіли і каротиноїди	1-Пропанол—петролейний ефір (4:96);
	хлороформ — петролейний ефір (30:70)

Тонкошарова хроматографія

Тонкошарова хроматографія – дуже зручний метод розділення невеликих кількостей багатокомпонентних сумішей речовин. Переваги цього методу перед паперовою хроматографією: швидкість розділення речовин, стійкість шарів до агресивних проявників і нагрівання і часто значно велика чутливість, чим на папері, що дозволяє виявити у разі застосування деяких реагентів нікчемно малі кількості речовин, що розділяються (від 0,1 до 0,005 мкг).

При використанні тонкошарової хроматографії (ТШХ) сорбент розподіляють тонким шаром (0,25—5,00 мм) на скляні або металеві пластинки. Пробу у вигляді плями наносять за допомогою мікропіпетки на відстані приблизно 2,5 см від нижнього краю пластинки. Розділення проводять в скляній камері, на дно якої налитий розчинник шаром 2 см. Пластинку залишають в камері на певний час для урівноваження в закритому стані.

Для кількісного визначення застосовують тонкий шар силикагеля, нанесений на стандартні скляні пластинки; для здійснення якісного аналізу речовин – слайди (шар силикагеля, нанесений на наочне скло), а також силуфольні пластинки, що містять флуоресцентний індикатор.

Залежно від того, в якому напрямі поступає розчинник на пластинку, розрізняють методи висхідної, низхідної і горизонтальної хроматографії.

Для розділення речовин методом тонкошарової хроматографії застосовують як одновимірну, так і двовимірну хроматографію.

Для тонкошарової хроматографії необхідний сорбент, який не містить домішок важких металів і органічних речовин. Домішки заліза, присутній, зокрема, в силикагелі, каталізують окислення жирних кислот, викликають ізомеризацію органічних сполук.

Силикагель, вживаний в тонкошаровій хроматографії, повинен мати великопористу будову, розмір зерна – 150 – 200 мкм (розмір отвору сита – відповідно 0,10 — 0,07 мм). Для тонкошарової хроматографії найчастіше використовують готовий силикагель.

За кордоном деякі фірми («Дезага», «Гейдельберг», «Меркнув», «Дармштадт» і ін.) готують спеціально силикагель G, кизельгур З і окисел алюмінію G з добавкою 5 % гіпсу і без добавки його.

Щоб отримати закріплений шар, сорбент закріплюють на скляній пластині фіксатором: гіпсом медичним, штукатурним, рисовим або маїсовим крохмалем.

Проби дослідних речовин (від 5 до 1000 мкг) наносять на відстані 1,5 см від нижнього краю пластинки суцільною смугою (крапля до краплі) або краплею. Для нанесення проби застосовують мікропіпетки або відкалібровані мікрошприці. При цьому шар сорбенту не повинен порушуватися.

Для розділення речовин зазвичай розчинник пропускають по пластинці з сорбентом один раз. Якщо в одній системі розчинників не всі речовини суміші розділяються однаково добре, то застосовують так зване ступінчасте, або повторне, хроматографування в різних системах розчинників.

Спочатку застосовують систему, яка ділить менш полярні речовини. При цьому розчинник просувається вперед майже до кінця пластинки. Потім хроматограму сушать для видалення розчинника, і хроматографування проводять в іншій системі розчинників, яку пропускають на коротшу відстань, ніж першу.

Щоб виявити речовини, що поглинають ультрафіолетові промені в певній області спектру, часто застосовують шари сорбенту, що містять флуоресцюючу речовину, або обприскують хроматограму розчином флуоресціюючої речовини або речовин, що поглинає ультрафіолетові промені в певній області спектру, або користуються джерелами світла з максимумами випромінювання в області 254 і 365 нм. Для цього застосовують наступні прилади: ультрахімескоп, що дає максимум випромінювання в області 254 нм, і настільний ультрафіолетовий освітлювач з максимальним випромінюванням близько 365 нм.

Якщо оптичними методами не можна виявити речовини на хроматограмах, то застосовують хімічні методи прояву.

Для прояву парами йоду пластинку поміщають в ексікатор з кристалами йоду в розігрітій фарфоровій чашці. Через 10—15 мін пластинку виймають і залишають на повітрі до випаровування надлишку йоду. При цьому на світлому фоні утворюються забарвлені плями речовин (рис. 4.7).

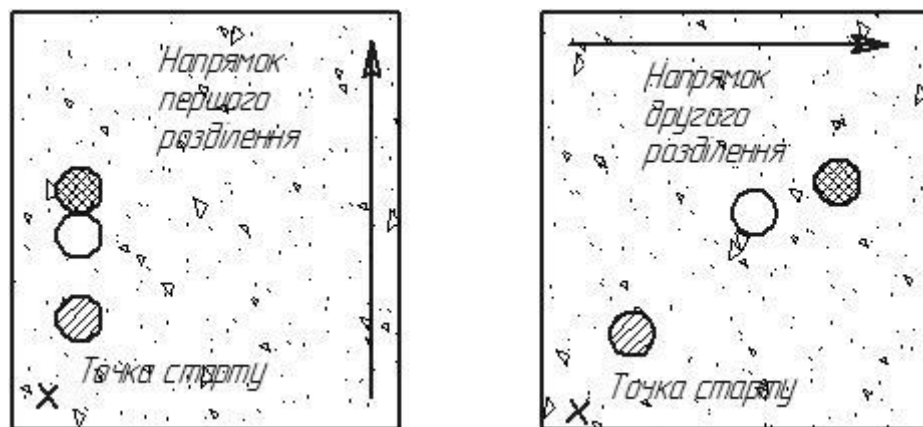


Рис. 4.7. Двомірна хроматограма.

Метод рекомендується для визначення неграничних і інших з'єднань. Для прояву окремих плям найширше застосовують обприскування пластинки реактивами, що дають кольорові реакції з розділеними речовинами. Обприскування проводять в скляному ковпаку.

При ідентифікації речовин визначають пробіг досліджуваної речовини (фракції) від лінії старту. Це визначення не є достатнім, оскільки R_f характеризує лише відносне положення плями усередині хроматограми.

Для точної вказівки умов аналізу користуються величиною R_{gt} визначуваною як відношення відстані досліджуваної речовини від старту до відстані плями від старту.

Кількість речовини в плямі визначають за площею його поверхні, яка залежить від кількості нанесеної речовини, товщини і активності шаруючи, а також об'єму нанесеного розчину.

Проби аналізованих речовин на одній пластинці порівнюють з пробєю еталонних зразків на іншій.

Для цього вимірюють площі плям. На підставі кількості узятій речовини і знайденої площі будують калібрувальну криву.

Для кількісного визначення розділених речовин застосовують також фотометричні методи.

При тонкошаровій хроматографії для розділення речовин застосовують ряд розчинників, приведених в табл.4.3.

Газова хроматографія

Одним з найбільш універсальних хроматографічних методів є газова хроматографія, що відрізняється від інших хроматографічних методів тим, що газ використовується як рухома фаза, а розчинена речовина переміщається по колонці у вигляді газу або пари, частково розчиненої або адсорбованої в нерухомій фазі. Цей метод має два варіанти: газо-адсорбційна і газорідинна хроматографія.

Метод газорідинної хроматографії (ГРХ) заснований на розподілі аналізованих з'єднань між рідкою і газовою фазами. Завдяки високій чутливості і швидкості розділення він використовується для кількісного і якісного аналізів..

Хроматографи складаються з основних блоків: блок підготовки газів,

термостат колонок (зокрема випарник), детектор і реєстратор (самописець) (рис.4.8).

Розділення компонентів суміші відбувається в хроматографічній колонці. Хроматографічні колонки бувають: набивні – довжина 1-3 м. діаметр близько 4 мм, матеріал – скло, сталь і ін. і капілярні – довжина до 50 м, матеріалу-скла, кварцу.

Табл.4.3. Системи розчинників для тонкошарової хроматографії

Аналізовані з'єднання	Адсорбент	Розчинники
Амінокислоти	Силікагель	Етанол 96%-ний – вода (70:30)(70:30) Бутанол – оцтова кислота – вода (80:20:20)
Вуглеводи	Кизельгур	Етилацетат-1—пропанол (65:35) н-бутанол – ацетон – фосфатний буферН5 (40:50:10)
Нейтральні ліпіди	Силікагель	Петролейний ефір — диетиловий ефір — ацетон (90:10:1)
Фосфоліпіди	Селікагель	Хлороформ — метанол — вода (65:25:10)
Каротиноїди	Кизельгур	Петролейний ефір-1 — пропанол (99:1)

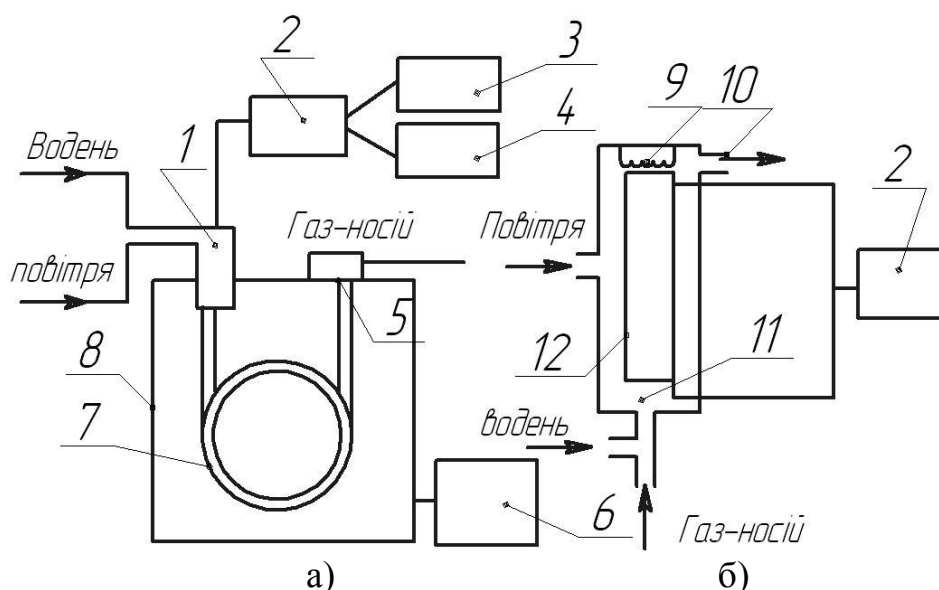


Рис. 4.8. Принципова схема газорідного хроматографа (а) і полум'яно – іонізаційного детектора (б).

1 – детектор; 2 – підсилювач; 3 – самописець; 4 – інтегратор;
5 – місце введення проби; 6 – пристрій, регулюючий температуру термостата; 7 – хроматографічна колонка; 8 – термостат; 9 – запальний пристрій; 10 – вихідний отвір; 11 – полум'я; 12 – електрод.

Ефективність колонки (здатність розділяти складні суміші на окремі компоненти) залежить від розміру частинок, на які нанесена рідка фаза. Вона зростає при використанні однорідних частинок малого розміру. Для

стандартних набивних колонок оптимальний розмір частинок 0,12-0,17 мм. Необхідно враховувати їх близькість до аналізованих з'єднань.

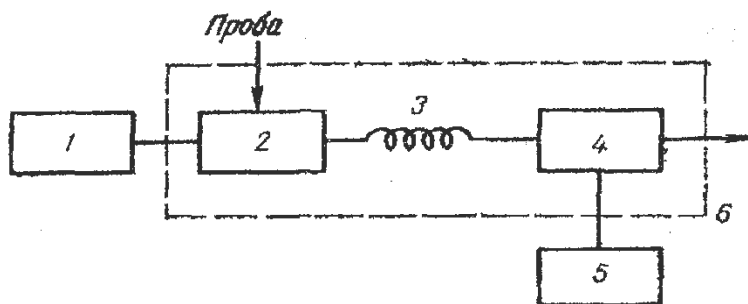


Рис.4.9. Схема газового хроматографа:
1 – балон для газу-носія; 2 – випарник; 3 – колонка;
4 – детектор; 5 – самописець; 6 – термостат.

Для аналізу полярних компонентів застосовують полярні фази, для аналізу неполярних компонентів – менш полярні або повністю неполярні.

Неполярні фази для *газо-адсорбційної* хроматографії – силикагель, оксид алюмінію, цеоліти, полімерні сорбенти.

Нерухомі рідкі фази, що найбільш вживаються, для газорідинної хроматографії карбовакс, силіконові еластomers, апіезони, твердий носій – хроматів і ін. Рухомі фази – азот, гелій, аргон, пари води.

Розділення компонентів суміші засноване на різній сорбуємості або розчинності аналізованих компонентів при русі їх газоподібної суміші уздовж поверхні твердого тіла або нерухомої рідини в колонці.

При проходженні через колонку окремі компоненти уловлюються (адсорбуються) активним адсорбентом або розчиняються в плівці нерухомої рідкої фази, нанесеної на поверхню інертного носія.

В результаті неоднакової сорбуємості або різної взаємодії з рідкою фазою, компоненти суміші просуваються по колонці з різними швидкостями. Рух молекул речовин, що володіють вищою сорбуємістю в рідкій фазі, сповільнюється, а не адсорбовані або нерозчинні компоненти виходять з колонки першими.

Компоненти, що вимиваються з колонки, реєструються детектором, сигнали якого відтворюються на самописці у вигляді піків. По розташуванню піків судять про якісну характеристику речовин складної суміші, а за площею піків — про концентрацію компонентів у відсотках (рис. 4.10).

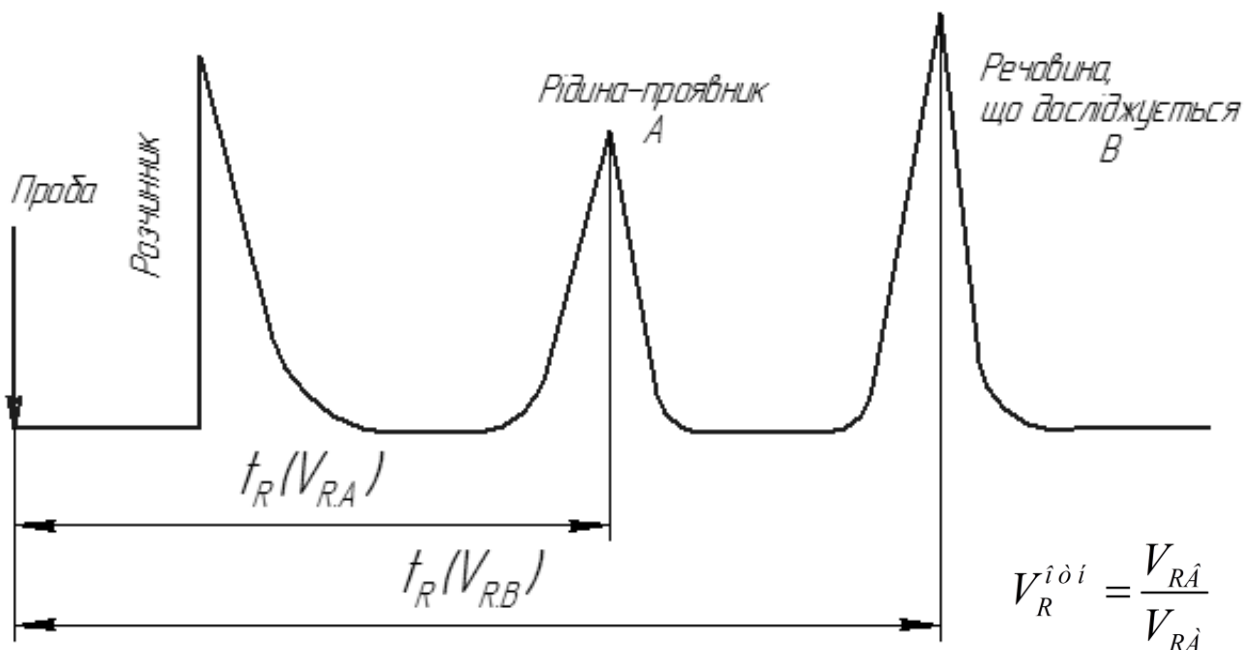


Рис. 4.10. Схема хроматограми двох компонентів:
a — речовина-свідок; *б* — досліджувана речовина.

Найбільш надійний спосіб — це ідентифікація по відносних величинах утримування (об'єму $V_R^{i \hat{o} i}$ або часу t_{omn} що є відношенням часу (або об'єму) утримування даного компоненту до відповідних показників «стандартної» речовини.

Час, відповідний періоду від моменту введення проби до моменту появи максимуму відповідного піку, називається *часом утримування* t_k . Часу утримування відповідає об'єм утримування V_k тобто об'єм газу, що пройшов через колонку з моменту введення проби до моменту появи максимуму піку.

Основна перевага даного виду хроматографії перед іншими методами полягає в тому, що завдяки великій швидкості десорбції компонентів, що розділяються, в газовому середовищі можна значно прискорити просування проявника (газу-носія) і тим самим прискорити процес розділення. Так, аналіз п'ятикомпонентної суміші летючих вуглеводнів, спиртів, жирних кислот, ефірів і так далі на газовому хроматографі з високочутливим детектором може бути проведений за 5 хв.

По отриманих хроматографічних кривих можна визначити кількісний склад аналізованої суміші шляхом вимірювання висоти максимумів піків, а також знайти твір добуток об'єму речовин, що розділяються, на висоту піків.

Концентрація компонентів пропорційна площі піку, тому кількісні вимірювання хроматограм пов'язані з визначенням площ піків, відповідних індивідуальним компонентам.

Площі піку вимірюють: планіметричним методом; множенням висоти піку на його ширину, зміряну на середині висоти; зважуванням вирізаних з паперу піків і порівнянням з масою шматка того ж паперу відомої площі, або множенням половини висоти піку на його ширину; інтеграторами,

безпосередньо приєднаними до самописців так, що площа вимірюється одночасно із записом хроматограми. Утримуваний об'єм розраховують по осі об'ємів від моменту введення порції аналізованої проби до моменту досягнення максимуму піку.

У стандартних умовах час проходження аналізованого з'єднання через колонку є постійною величиною і називається *часом утримування*. При кількісному аналізі в ГРХ використовують внутрішній стандарт — з'єднання, яке по фізичних властивостях дуже близько до досліджуваного, і при хроматографуванні рухається уздовж колонки.

Вітчизняна промисловість випускає хроматографи лабораторного і промислового типів, що володіють, чутливістю, для деяких типів $5 \cdot 10^{-14}$ моль/с.

Найбільш переважний метод газорідної хроматографії для вивчення складу жирних кислот, ліпідів, вітамінів, тригліцеридів, амінокислот, органічних кислот, вуглеводів, алкалоїдів, аромату і інших летючих речовин харчових продуктів.

Детектори

Історія розвитку газової хроматографії — це історія появи і розвитку детекторів для хроматографії. Застосовуються декілька типів детекторів.

1. *Детектор теплопровідності* (ДТП) або катарометр. Принцип його дії заснований на відмінності теплопровідностей аналізованої речовини і газу-носія.

2. У детекторі *іонізаційно-полум'яному* (ДП) використовується залежність електропровідності простору між електродами від числа іонізованих частинок, що знаходяться в ньому, які утворюються у водневому полум'ї під дією термічних і окислювальних процесів при попаданні в нього молекул аналізованої речовини. Вихідним сигналом детектора є значення сили струму, що протікає між електродами під дією, прикладеної до них напруги.

3. *Електронно-захватний детектор* (ЕЗД), або детектор по захопленню електронів, як і ДП, заснований на залежності електропровідності проміжку між електродами і числом іонів, що знаходяться в цьому, проміжку, яке пов'язане з числом молекул, що поступають в детектор.

Проте механізм і спосіб утворення іонів принципово відрізняються від такого у разі ДП — іони утворюються в результаті взаємодії молекул аналізованої речовини і потоку електронів в камері детектора в результаті бета — розпаду радіоактивної речовини.

Необхідний дуже чистий газ-носіє, наприклад азот, що не містить слідів кисню, який знижував би чутливість детектора ЕЗД.

Чутливість визначення залежить від наявності галоїдних, нітро- і інших груп, що взаємодіють з електронами (табл. 4.4).

Табл. 4.4. Вплив галоїдів в молекулі на чутливість визначення.

Речовина	Чутливість, відн.од
Хлорбутан	1
Хлорпентан	21
Хлоргептан	1,5
Дихлорбутан	15
Дихлоретан	190
Бромбутан	280
Хлороформ	610
Дібромметан	1,1

4. *Детектор термоіонний (ДТІ)* за принципом дії аналогічний ДІП. Проте додатково у водневе полум'я безперервно поступає потік іонів лужних металів (калій, натрій, цезій). В їх присутності різко зростає ефективність іонізації з'єднань, що містять азот, фосфор, хлор і ін. ДТІ застосовують для визначення фосфор і азотомістких з'єднань.

5. *Полум'яно-фотометричний детектор (ПФД)* селективний і володіє підвищеною чутливістю по відношенню до з'єднань, що містять сірку.

Якісний аналіз полягає в порівнянні періодів часу утримування даної речовини на хроматограмі від моменту введення проби у випарник до моменту, відповідного максимальному значенню сигналу для даного компонента.

Методи розрахунку

Кількісний аналіз заснований на прямо пропорційній залежності змісту речовини в пробі від площі піку даного компонента на хроматограмі. Розрахунок ведеться в основному трьома методами.

1. *Метод абсолютного калібрування* полягає в побудові графіків залежності висоти або площі піку X від вмісту компонентів в суміші. Розрахунок ведеться по наступних формулах

$$X = 1000 A/V \quad (4.11)$$

$$X = C/V_{20}, \quad (4.12)$$

де A - зміст речовини, визначений по графіку; мг.;

V - об'єм проби повітря, що вводиться у випарник хроматографа, мл.;

C - концентрація речовини, розрахована по графіку, міліграму/мл

V_{20} - об'єм проби повітря, вироблений в стандартних умовах.

2. *Метод внутрішнього стандарту* заснований на введенні в аналізовану суміш відомої кількості речовини, що приймається за стандарт. По своїх властивостях воно повинне бути достатнє близько до аналізованих з'єднань, але повністю відрізнятися від них по хроматограмі.

3 *Метод нормалізації площ піків.* При цьому суму площ всіх піків з урахуванням поправочних коефіцієнтів приймають за 100%. Для обчислення концентрації речовини (у об'ємних відсотках) необхідно його площу

помножити на 100 і розділити на суму всіх площ. Метод простий, але може бути використаний лише тоді, коли всі компоненти відомі і повністю розділені.

Найбільш переважний метод газорідинної хроматографії для вивчення складу жирних кислот, ліпідів, вітамінів, тригліцеридів, амінокислот, органічних кислот, вуглеводів, алкалоїдів, аромату і інших летючих речовин харчових продуктів.

Високоєфективна рідинна хроматографія (ВЕРХ)

Високоєфективна рідинна хроматографія – хроматографічний метод, що дозволяє розділити висококиплячі рідини і (або) тверді речовини, які важко або недоцільно визначати методом газорідинної хроматографії, наприклад поліциклічні ароматичні вуглеводні, амінокислоти, поверхнево-активні речовини, пестициди, лікарські препарати, вуглеводи і ін.

Хроматограф складається з:

- 1) колонок з неіржавіючої сталі, товстостінного скла, танталу або міді; діаметр – 1-6 мм, довжина – від 10-15 см до 7м;
- 2) пористих носіїв: силикагель, хромосорб, і ін. з питомою площею більше 50 м/г і діаметром частинок 0,005-0,05 мм;
- 3) детекторів різних видів: рефрактометричний з чутливістю 10 г/мл, УФ детектор з чутливістю 10 і флуориметричний з чутливістю 10 г/мл, а також електрохімічний; рухомої фази ацетонитріл, метанол і ін.

Іонообмінна хроматографія

У основі іонообмінної хроматографії багатьох з'єднань (амінокислот, органічних кислот, сахаров і т. д.) лежить здібність до іонізації, що обумовлює сумарний позитивний або негативний заряд. Розділення речовин за допомогою цього виду хроматографії проводять на катіонних колонках, заповнених іонообмінною, – або аніонообмінною смолою (рисунок 6) Набряклу смолу поміщають в колонку і піддають регенерації, пропускаючи через неї розчин HCl з молярною концентрацією 1 моль/дм³ (для катіонообмінної) або NaOH тієї ж концентрації (для аніонообмінної).

Потім колонку промивають дистильованою водою, до повного видалення регенеруючої речовини, після чого вона готова до хроматографування. Цей принцип використовується у всіх промислових приладах — автоматичних амінокислотних аналізаторах. Для розділення іонообмінною хроматографією високомолекулярних з'єднань (білків, нуклеотидів і ін.) як фільтр широко застосовується модифікована целюлоза.

Хроматомас-спектрометрія

Хроматомас-спектрометрія (ХМС) - це по суті газова хроматографія з мас-спектрометром як детектор (наприклад, МІ-1201). Даний метод дозволяє розшифровувати склад складних сумішей, що містять сотні не ідентифікованих компонентів, і визначати їх по одній пробі.

6. Методи вимірювання температур

Вибір методу виміру температури залежить від діапазону вимірюваних температур, необхідної точності, швидкодії і допустимої

величини вхідного теплового опору вимірювального пристрою, тобто його вхідній теплоємності.

Для виміру температури використовуються найрізноманітніші методи, які засновані:

- на тепловому розширенні рідких, газоподібних і твердих тіл (термомеханічний ефект);
- на зміні тиску усередині замкнутого об'єму при зміні температури (манометричні);
- на зміні електричного опору тіл при зміні температури (терморезистори);
- на термоелектричному ефекті;
- на використанні електромагнітного випромінювання нагрітих тел.

Усі прилади для виміру температури умовно можна розділити на дві великі групи:

- контактні, тобто датчик температури безпосередньо контактує з вимірюваним середовищем - найбільш широко вживані в промисловості;
- безконтактні - які застосовуються для виміру температури, там де прямий контакт з вимірюваним середовищем неможливий з тих або інших причин.

Рідинні термометри засновані на принципі зміни об'єму рідини, яка залита в термометр (звичайно це спирт або ртуть), при зміні температури довкілля.

У зв'язку із заборонаю застосування ртуті у багатьох областях діяльності ведеться пошук альтернативних наповнень для побутових термометрів. Наприклад, такою заміною може стати сплав галинстан.

Механічні термометри діють за тим же принципом, що і рідинні, але в якості датчика зазвичай використовується металева спіраль або стрічка з біметала (рис. 4.11).



Рис. 4.11. Механічний термометр

Електричні термометри. Принцип роботи електричних термометрів заснований на зміні опору провідника при зміні температури довкілля (рис. 4.12, 4.13).



Рис. 4.12. Медичний електричний термометр

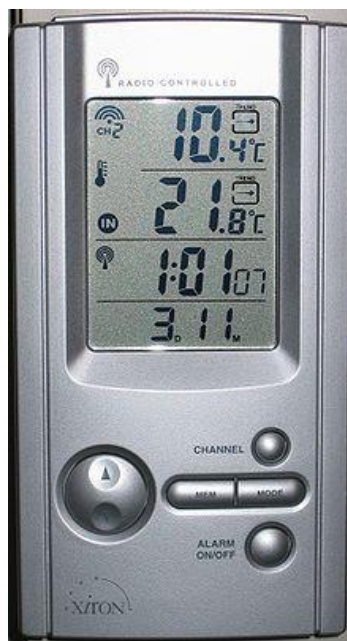


Рис. 4.13. Домашня метеостанція

Електричні термометри ширшого діапазону засновані на термопарах (контакт між металами з різною електронегативністю створює контактну різницю потенціалів, залежну від температури).

Найбільш точними і стабільними в часі являються термометри опору на основі платинового дроту або платинового напilenня на кераміку. Найбільше поширення отримали РТ100 (опір при 0 °С – 100Ω) РТ1000 (ІЕС751). Залежність від температури майже лінійна. Температурний діапазон – 200 – +850 °С.

Термопара (термоелектричний перетворювач температури) – термоелемент, вживаний у вимірювальних і перетворюючих пристроях, а також в системах автоматизації.

Міжнародний стандарт на термопари дає наступне визначення: Термопара – пара провідників з різних матеріалів, сполучених на одному кінці і формуючих частину пристрою, що використовує термоелектричний ефект для виміру температури.

Для виміру різниці температур зон, ні в одній з яких не знаходиться вторинний перетворювач (вимірник термо-ЕДС), зручно використовувати диференціальну термопару: дві однакові термопари, сполучених один назустріч одному (рис. 4.14). Кожна з них вимірює перепад температур між

своїм робочим спаєм і умовним спаєм, утвореним кінцями термопар, підключеними до клем вторинного перетворювача, але вторинний перетворювач вимірює різницю їх сигналів, таким чином, дві термопари разом вимірюють перепад температур між своїми робочими спаями.

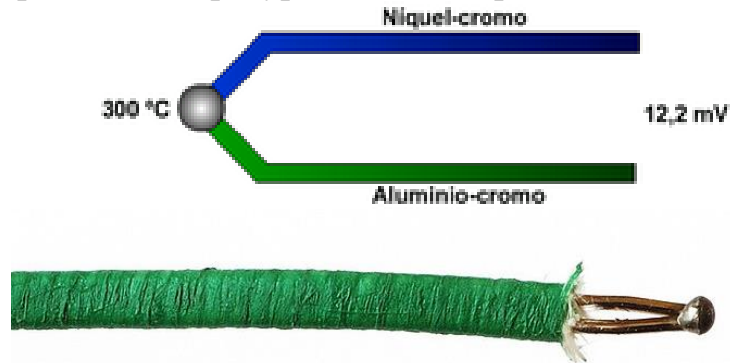


Рис. 4.14. Схема термопар. (При температурі спаю ніхрому і алюміній-нікеля рівної 300 °C термо-едс складає 12,2 мВ)

Принцип дії заснований на ефекті Зеебека або, інакше, термоелектричному ефекті. Коли кінці провідника знаходяться при різних температурах, між ними виникає різниця потенціалів, пропорційна різниці температур. Коефіцієнт пропорційності називають коефіцієнтом термо-ЕДС. У різних металів коефіцієнт термо-ЕДС різний і, відповідно, різниця потенціалів, що виникає між кінцями різних провідників, буде різна. Поміщаючи спай з металів з відмінними коефіцієнтами термо-ЕДС в середу з температурою T_1 , ми отримаємо напругу між протилежними контактами, що знаходяться при іншій температурі T_2 , яке буде пропорційне різниці температур T_1 і T_2 .

Термопари застосовуються для виміру температури різних типів об'єктів і середовищ, а також в автоматизованих системах управління і контролю. Термопари з вольфрам-ренієвого сплаву є самими високотемпературними контактними датчиками температури. Такі термопари незамінні в металургії для контролю температури розплавлених металів.

Переваги термопар:

- висока точність виміру значень температури (до $\pm 0,01$ °C);
- великий температурний діапазон виміру : від – 200 °C до 2500 °C;
- простота;
- дешевизна;
- надійність.

Недоліки:

- для отримання високої точності виміру температури (до $\pm 0,01$ °C) потрібно індивідуальне градуювання термопар;
- на результат впливає температура вільних кінців, на яку необхідно вносити поправку. У сучасних конструкціях вимірників на основі термопар використовується вимір температури блоку холодних спаїв за допомогою вбудованого термістора або напівпровідникового сенсора і автоматичне

введення поправки до вимірної ТЕДС;

- ефект Пельтье (у момент зняття свідчень, необхідно виключити протікання струму через термопару, оскільки струм, що протікає через неї, охолоджує гарячий спай і розігріває холодний);

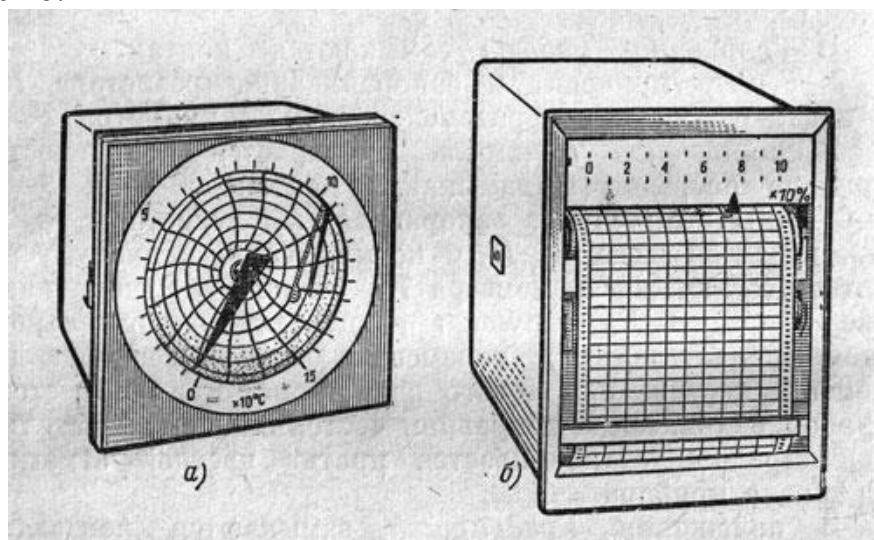
- залежність ТЕДС від температури істотно нелінійна. Це створює труднощі при розробці вторинних перетворювачів сигналу;

- виникнення термоелектричної неоднорідності в результаті різких перепадів температур, механічної напруги, корозії і хімічних процесів в провідниках призводить до зміни градууювальної характеристики і погрішностей до 5 К;

- на великій довжині термопарних і подовжувальних дротів може виникати ефект «антени» для існуючих електромагнітних полів.

Потенціометри. Вимір температури термоелектричним термометром в комплекті з мілівольтметром у більшості випадків не забезпечує достатньої точності із-за наявності ряду погрішностей. Клас точності такого приладу 1,5 - 2,5. Головною причиною цього є вплив змін температури навколишнього повітря на опори мілівольтметра і зовнішньої сполучної лінії. Цей вплив відсутній при вимірі термо-ЕДС нульовим (компенсаційним) методом, при якому замість мілівольтметра застосовується потенціометр. Крім того, застосування потенціометра дозволяє легко здійснити автоматичне введення поправки на зміну температури вільних кінців термометра.

Основною особливістю потенціометра є те, що в ньому термо-ЕДС, що розвивається термоелектричним термометром урівноважується (компенсується) рівним їй за величиною, але зворотною по знаку напругою від джерела струму, розташованого в приладі, яке потім вимірюється з великою точністю.



а) з самописцем КСП3; б) з самописцем КСП2.

Рис. 4.15. Потенціометр

Загальний вигляд автоматичного потенціометра типу КСП3 показаний на рисунку 4.15, а. Прилад має прямокутний сталевий корпус, забезпечений закритою кришкою з круглим вікном, пристосований для втопленого

монтажу. Для зручності зборки і обслуговування приладу усередині нього розташований плоский поворотний кронштейн, на якому закріплені реохорд, реверсивний і синхронний мікродвигуни, планшайба з діаграмним диском, вказівна стрілка, важіль з пером і перемикач роду робіт. На задній стінці усередині корпусу встановлені електронний підсилювач, джерело стабілізованого живлення, блок з елементами вимірювальної схеми і панелі для внутрішніх і зовнішніх з'єднань. Габарити потенціометра 320x320xх380 мм і маса 15 кг.

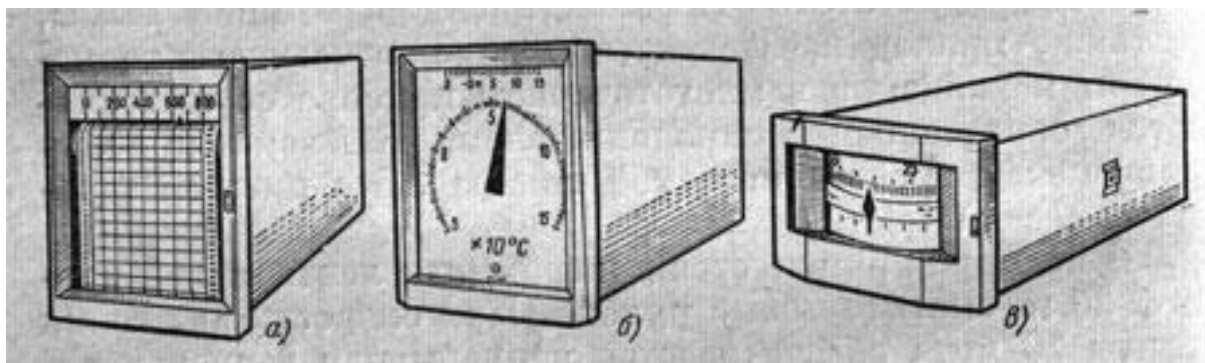
Автоматичний малогабаритний потенціометр типу КСП2 - показуючий і самописний прилад з довжиною лінійної шкали і шириною діаграмної стрічки 160 мм (рисунку 4.15, б). Прилад випускається на 1, 3, 6 або 12 точок виміру температури. Основна погрішність показань приладу $\pm 0,5$ записів $\pm 1\%$. Варіація свідчень не перевищує половини основної погрішності. Час пробігу кареткою усієї шкали 2,5 або 10 с. Швидкість руху діаграмної стрічки може складати 20, 40, 60, 120, 240 або 600, 1200, 2400 мм/ч.

Вимірювальна схема приладу живиться від компактного джерела стабілізованого живлення з вихідною напругою 2 В і номінальним струмом 5 мА. Для посилення напруги розбалансу прилад забезпечений напівпровідниковим підсилювачем, що управляє роботою реверсивного мікродвигуна. Переміщення діаграмної стрічки, а також привід що друкує і перемикального термометри механізмів у багатоточковому приладі здійснюються синхронним мікродвигуном. У схемі приладу з часом пробігу кареткою шкали є тахометричний міст.

У приладі застосовується діаграмна стрічка загальною довжиною 20 м, змотована з рулону. При швидкості руху стрічки 20 мм/ч забезпечується безперервний запис свідчень впродовж 40 діб. Усі елементи електричної схеми потенціометра розташовані на висувному кронштейні з телескопічними направляючими. Міжблочні з'єднання в приладі виконані в основному друкарським монтажем. Потенціометр може мати вбудований сигналізуючий пристрій з межами установки завдання 5 - 95% діапазону свідчень і максимальним струмом через сигнальні контакти 1А. Погрішність спрацьовування сигналізуючого пристрою $\pm 1\%$. В іншому прилад схожий по своєму пристрою з автоматичним потенціометром типу КСП4.

Потенціометр типу КСП2 живиться від мережі змінного струму напругою 220 В, частотою 50 Гц. Споживана приладом потужність 30 ВА. Зміна напруги живлення на $\pm 10\%$ від номінального не впливає на показання приладу. Значення температури навколишнього повітря, що допускаються, 5–50°C і відносній вологості 30- 80%. Зміна температури навколишнього повітря від 20°C у вказаних межах вносить на кожні 10°C додаткову погрішність $\pm 0,2\%$. Габарити потенціометра 240x320x450 мм і маса 17 кг

Автоматичний мініатюрний потенціометр типу КСП1 - одноточечний показуючий і самописний прилад з довжиною лінійної шкали і шириною діаграмної стрічки 100 мм (рис. 4.16, а).



а) з самописцем КСП1; б) з плоскою шкалою КПП1; в) з обертовим циферблатом КВП1.

Рис. 4.16. Потенціометр

Показання його записуються пристроєм, що складається з пера, закріпленого на рухливій каретці, і нерухомої чорнильниці, розташованої на висувному кронштейні і сполученою з пером гнучкою капілярною трубкою. Основна погрішність свідчень і запису приладу $\pm 1\%$. Варіація свідчень не перевищує половини основної погрішності. Час пробігу кареткою усієї шкали 2,5 або 5 с. Швидкість переміщення діаграмної стрічки, що змотується з рулону, може складати 10, 20, 40, 60 або 120 мм/ч.

Прилад забезпечений дисковим реохордом з кутом повороту струмоз'ємного движка 325° . Вимірювальна схема живиться від джерела стабілізованого живлення. Напруга розбалансу посилюється напівпровідниковим підсилювачем. Переміщення рухливої каретки робиться реверсивним, а привід діаграмної стрічки, що змотується з рулону, - синхронним мікродвигуном. У схему приладу включений тахометричний міст. Усі елементи і блоки розташовані на висувному кронштейні з телескопічними направляючими.

Потенціометр може мати вбудований сигналізуючий пристрій, що складається з двох мікроперемикачів, що сидять на окремих обоймах разом із задаючими сигнальними стрілками. Мікроперемикачі управляються за допомогою кулачків, що повертаються рухливою кареткою досягши вимірюваною температурою заданих значень. Межі установки завдання 10 - 90% діапазону свідчень. Погрішність спрацювання сигналізуючого пристрою $\pm 1,5\%$.

Прилад живиться від мережі змінного струму напругою 220 В, частотою 50 Гц. Відхилення напруги живлення на $+5 \div -15\%$ від номінального викликає додаткову погрішність не більше $\pm 0,25\%$. Відхилення температури навколишнього повітря від 20°C в межах $5 - 50^\circ\text{C}$ вносить на кожні 10°C додаткову погрішність $\pm 0,15\%$. Припустимі межі коливання відносної вологості 30 - 80%. Габарити приладу 160x200x 500 мм і маса 12 кг

Автоматичний мініатюрний потенціометр типу КПП1 (рисунок 6, б) є одноточечним показуючим приладом з плоскою круговою шкалою завдовжки (по дузі) 300 мм. Основна погрішність приладу $\pm 0,5\%$. Варіація свідчень не перевищує половини основної погрішності. Час пробігу

вказівною стрілкою усієї шкали 2,5 або 5 с. Розташовані в приладі реохорд, джерело стабілізованого живлення, напівпровідниковий підсилювач і реверсивний мікродвигун - ті ж, що і у потенціометра типу КСП1. У схему приладу включений тахометричний міст. Усі основні елементи приладу закріплені на висувному кронштейні. Потенціометр може мати вбудований сигналізуючий пристрій з межами установки завдання 10 - 90% діапазону свідчень. Навантаження, що допускається, на сигнальні контакти 50 ВА. Погрішність спрацьовування сигналізуючого пристрою $\pm 1,5\%$.

Потенціометр живиться від мережі змінного струму напругою 220 В, частотою 50 Гц. Споживана потужність 12 ВА. Зміна напруги живлення на $+5 \div 15\%$ номінального викликає додаткову погрішність не більше $\pm 0,25\%$. Припустимі межі коливань температури навколишнього повітря 5 -50°C і відносній вологості 30 -80%. Зміна температури повітря в межах 20 -50°C вносить на кожні 10°C додаткову погрішність $\pm 0,1\%$. Габарити потенціометра 160x200x500 мм і маса 12 кг.

Автоматичний мініатюрний потенціометр типу КВП1 - показуючий прилад з циліндричним циферблатом (шкалою), що обертається, і нерухомим покажчиком (рисунок 6, в). Довжина шкали приладу (по дузі) 500 мм, що забезпечує велику точність відліку свідчень. Потенціометр випускається на 1, 6 або 12 точок виміру температури. Багатоточкові прилади забезпечені вбудованим в нижню частину корпусу кнопковим перемикачем термометрів. Основна погрішність приладу $\pm 0,5\%$. Варіація свідчень не перевищує половини основної погрішності. Час проходження шкали відносно покажчика 2,5 або 10 с.

Вимірювальна схема потенціометра живиться від джерела стабілізованого живлення. Для посилення напруги розбалансу служить напівпровідниковий підсилювач. У схему потенціометра включений тахометричний міст. Для зручності виготовлення і обслуговування прилад забезпечений висувним кронштейном. Одноточечний потенціометр може мати вбудований сигналізуючий пристрій з погрішністю спрацьовування $\pm 1\%$. навантаження, що допускається, на сигнальні контакти 50 ВА.

Потенціометр живиться від мережі змінного струму напругою 220 В, частотою 50 Гц. Споживана приладом потужність 20 ВА. Температура навколишнього повітря, що допускається, 5 -50°C і відносна вологість 30 - 80%. Зміна температури повітря на кожні 10°C від 20°C у вказаних межах викликає додаткову погрішність 0,2 -0,3%. Габарити приладу 240x160x535 мм і маса 15 кг.

Логометр – вимірювальний прилад, обртвий момент якого залежить від відношення двох струмів, що протікають по двох рухливих котушках.

Логометри бувають різних типів. Дуже широко поширений Л-64. Він дозволяє вимірювати температуру у виробничих і технологічних процесах. Виміри проводяться за трипровідною схемою, що забезпечує високу точність вимірів. Сама конструкція і внутрішній устрій логометра Л-64 простий і дуже надійний. Ця якість приладу забезпечує його працездатність впродовж десятків років. На території колишнього Радянського Союзу логометри досі

застосовуються на виробництві. Джерелом живлення служить мережевий зовнішній блок живлення СВ-4. Він забезпечує на виході постійну напругу 4 вольти. Ця напруга використовується для живлення вимірювального моста приладу.

Оптичні термометри дозволяють реєструвати температуру завдяки зміні рівня світимості, спектру і інших параметрів при зміні температури. Наприклад, інфрачервоні вимірники температури тіла.

Найточнішим практичним термометром є платиновий термометр опору[3]. Розроблені новітні методи виміру температури, засновані на вимірі параметрів лазерного випромінювання.

Термометр опору – датчик для виміру температури, опір чутливого елементу якого залежить від температури. Може бути виконаний з металевого або напівпровідникового матеріалу. У останньому випадку називається термістором.

Металевий термометр опору є резистором, що виконаний з металевого дроту або плівки і має відому залежність електричного опору від температури. Найбільш поширений тип термометрів опору – платинові термометри. Це пояснюється тим, що платина має високий температурний коефіцієнт опору і високу стійкість до окислення. Еталонні термометри виготовляються з платини високої чистоти з температурним коефіцієнтом не менше 0,003925. В якості робочих засобів вимірів застосовуються також мідні і нікелеві термометри. Діючий стандарт на технічні вимоги до робочих термометрів опору ГОСТ Р 8.625-2006 (Термометри опору з платини, міді і нікелю. Загальні технічні вимоги і методи випробувань). У стандарті приведені діапазони, класи допуску, таблиці НСХ і стандартні залежності опір-температура. Стандарт відповідає міжнародному стандарту МЭК 60751 (2008). У стандарті уперше відмовилися від нормування конкретних номінальних опорів. Опір виготовленого термометра може бути будь-яким. Промислові платинові термометри опору у більшості випадків використовуються із стандартною залежністю опір-температура (НСХ), що обумовлює погрішність не краще 0,1 °С (клас АА при 0 °С). Термометри опору на основі напиленої на підкладку плівки відрізняються підвищеною вібростійкістю, але меншим діапазоном температур. Максимальний діапазон, в якому встановлені класи допуску платинових термометрів для дротяних чутливих елементів складає 660 °С (клас С), для плівкових 600 °С (клас С).

Термістор – напівпровідниковий резистор, електричний опір якого залежить від температури. Для термістора характерні великий температурний коефіцієнт опору, простота пристрою, здатність працювати в різних кліматичних умовах при значних механічних навантаженнях, стабільність характеристик в часі.

Переваги термометрів опору:

- висока точність вимірів (зазвичай краще ± 1 °С), може доходити до 0,01 °С;
- можливість виключення впливу зміни опору ліній зв'язку на результат виміру при використанні 3-х або 4-х дротяної схеми вимірів;

- практично лінійна характеристика.

Недоліки термометрів опору:

- малий діапазон вимірів (в порівнянні з термопарами);
- більш кошковий (в порівнянні з термопарами)), якщо це платиновий термометр опору типу ТСП;
- потрібно додаткове джерело живлення для визначення температури.

Газовий термометр – прилад для виміру температури, заснований на законі Шарля.

У кінці XVIII ст. Шарль встановив, що однакоє нагрівання будь-якого газу приводить до однакового підвищення тиску, якщо при цьому об'єм залишається постійним. При зміні температури за шкалою Цельсія залежність тиску газу при постійному об'ємі виражається лінійним законом. А звідси витікає, що тиск газу (при $V = \text{const}$) можна прийняти як кількісну міру температури. З'єднавши посудину, в якій знаходиться газ, з манометром і проградувавши прилад, можна вимірювати температуру за свідченнями манометра.

У широких межах змін концентрацій газів і температур і малих тисках температурний коефіцієнт тиску різних газів приблизно однаковий, тому спосіб виміру температури за допомогою газового термометра виявляється малозалежним від властивостей конкретної речовини, використовуваний в термометрі в якості робочого тіла. Найбільш точні результати виходять, якщо в якості робочого тіла використовувати водень або гелій.

Пірометр – прилад для безконтактного виміру температури тел. Принцип дії заснований на вимірі потужності теплового випромінювання об'єкту виміру переважно в діапазонах інфрачервоного випромінювання і видимого світла (рис. 4.17).



Рис. 4.17. Переносний пірометр інфрачервоного випромінювання

Стационарний пірометр інфрачервоного випромінювання (пірометр) застосовують для дистанційного визначення температури об'єктів в промисловості, побуті, сфері ЖКГ, на підприємствах, де велике значення надається контролю температур на різних технологічних етапах виробництва

(сталеливарна, харчова і переробна промисловість, нафтопереробна галузь). Пірометри можуть виступати в ролі засобу безпечного дистанційного виміру температур розжарених об'єктів, що робить їх незамінними для забезпечення належного контролю у випадках, коли фізична взаємодія з контрольованим об'єктом неможлива із-за високих температур (рис. 4.18). Їх можна застосовувати в якості теплолокаторов (вдосконалені моделі), для визначення ділянок критичних температур в різних виробничих сферах.



Рис. 4.18. Переносний пірометр інфрачервоного випромінювання

Один з перших пірометрів винайшов Пітер ван Мушенбрук. Спочатку термін використовувався стосовно приладів, призначених для виміру температури візуально, по яскравості і кольору сильно нагрітого (розжареного) об'єкту. Нині сенс дещо розширений, зокрема, деякі типи пірометрів (такі прилади правильніше називати інфрачервоні радіометри) вимірюють досить низькі температури (0 °C і навіть нижче).

Розвиток сучасної пірометрії і портативних пірометрів почався з середини 60-х років минулого століття і триває досі. Саме в цей час були зроблені найважливіші фізичні відкриття, що дозволили почати виробництво промислових пірометрів з високими споживчими характеристиками і малими габаритними розмірами. Новий принцип побудови порівняльних паралелей, коли висновок про температуру тіла робився на основі даних інфрачервоного приймача, що визначає кількість випромінюваної тілом теплової енергії, дозволив істотно розширити межі виміру температур твердих і рідких тел.

Пірометри можна розділити за декількома основними ознаками:

- Яскравісні. Дозволяють візуально визначати, як правило, без використання спеціальних пристроїв, температуру нагрітого тіла, шляхом порівняння його кольору з кольором еталонної нитки.
- Радіаційні. Оцінюють температуру за допомогою перерахованого показника потужності теплового випромінювання. Якщо пірометр вимірює в широкій смузі спектрального випромінювання, то такий пірометр називають пірометром повного випромінювання.
- Колірні (інші назви: мультиспектральні, спектрального відношення) – дозволяють робити висновок про температуру об'єкту, ґрунтуючись на результатах порівняння його теплового випромінювання в різних спектрах.

Температурний діапазон.

- Низькотемпературні. Мають здатність показувати температури об'єктів, що мають навіть негативні значення цього параметра.
- Високотемпературні. Оцінюють лише температуру сильно

нагрітих тіл, коли визначення «на око» не представляється можливим. Зазвичай мають сильне зміщення на користь «верхньої» межі виміру.

Виконання.

- Переносні. Зручні в експлуатації в умовах, коли потрібна висока точність вимірів, в сукупності з хорошими рухливими властивостями, наприклад для оцінки температури важкодоступних ділянок трубопроводів. Зазвичай забезпечені невеликим дисплеєм, що відображає графічну або текстово-цифрову інформацію.

- Стационарні. Призначені для точнішої оцінки температури об'єктів. Використовуються в основному у великій промисловості, для безперервного контролю технологічного процесу виробництва розплавів металів і пластиків.

Візуалізація величин.

- Текстово-цифровий метод. Вимірювана температура виражається в градусах на цифровому дисплеї. Попутно можна бачити додаткову інформацію.

- Графічний метод. Дозволяє бачити спостережуваний об'єкт в спектральному розкладанні ділянок низьких, середніх і високих температур, виділених різними кольорами.

Незалежно від класифікації, пірометри можуть забезпечуватися додатковими джерелами живлення, а також засобами передачі інформації і

зв'язку з комп'ютером або спеціалізованими пристроями (зазвичай через шину RS - 232).

Найважливішими характеристиками пірометра, що визначають точність виміру температури являються оптичний дозвіл і налаштування міри чорноти об'єкту.

Іноді оптичний дозвіл називають показником візування. Цей показник розраховується як відношення діаметру плями (круга) на поверхні, випромінювання з якого реєструється пірометром до відстані до об'єкту. Щоб правильно вибрати прилад, необхідно знати сферу його застосування. Якщо необхідно проводити виміри температури з невеликої відстані, то краще вибрати термометр з невеликим дозволом, наприклад, 4:1. Якщо температуру необхідно вимірювати з відстані в декілька метрів, то рекомендується вибирати пірометр з великим дозволом, щоб в поле зору не потрапили сторонні предмети. У багатьох пірометрів є лазерний цілепоказник для точного наведення на об'єкт.

Ступінь чорноти (чи коефіцієнт випромінювання) характеризує властивості поверхні об'єкту, температуру якого вимірює пірометр. Цей показник визначається як відношення енергії, випромінюваною цією поверхнею при певній температурі до енергії випромінювання абсолютно чорного тіла при тій же температурі. Він може набувати значень від 0,1 до близьких до 1. Неправильний вибір коефіцієнта випромінювання – основне джерело погрішності для усіх пірометричних методів виміру температури. На коефіцієнт випромінювання сильно впливає окисленість поверхні металів. Так, якщо для сталі окисленої коефіцієнт складає приблизно 0,85, то для

полірованої сталі він знижується до 0,075.

Застосування пірометрів.

– Теплоенергетика – для швидкого і точного контролю температури на ділянках не доступних або мало доступних для іншого виду виміру.

– Електроенергетика – контроль і пожежна безпека, експлуатація об'єктів (залізничний транспорт – контроль температури букс і відповідальних вузлів вантажних і пасажирських вагонів).

– Лабораторні дослідження – при проведенні досліджень активних речовин в активних середовищах, а також в тих випадках, при яких контактний метод порушує чистоту експерименту (наприклад, тіло настільки мало що при вимірі контактним методом втратить істотну частину теплоти, або просто занадто крихке для такого типу виміру). Застосовується в космонавтиці (контроль, досліди).

– Будівництво – пірометри застосовують для визначення тепловтрат у будівлях житлового і промислового призначення, на теплотрасах, для ефективного знаходження проривів теплоізоляційної оболонки.

– Побутове застосування – вимір температури тіла, їжі при приготуванні, і багато що інше.

– Окрема велика сфера застосування піросенсорів - датчики руху в системах охорони будівель. Датчики реагують на зміну інфрачервоного випромінювання в приміщенні.

Табл. 4.5. Практичні межі застосування найбільш поширених пристроїв для промислових вимірів температур.

Термометрична властивість	Найменування пристрою	Межі інтервалів вимірювання	
		нижній	верхній
Теплове розширення	Рідинні скляні термометри	-190	600
Зміна тиску	Манометричні термометри	-160	600
Зміна електричного опору	Електричні термометри опору. Напівпровідникові термометри (термістори, теморезистори)	-90	180
Термоелектричні ефекти (термо-ЕДС)	Термоелектричні термометри Термопари/стандартизовані Термоелектричні термометри Термопари/спеціальні	1300	2500
Теплове випромінювання	Оптичні пірометри	700	6000
	Радіаційні пірометри	20	3000
	Фотоелектричні пірометри	600	4000
	Колірні пірометри	1400	2800