

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу
Інститут інформаційних технологій
Кафедра інформаційно-вимірювальних технологій

Білецький Володимир Васильович

(прізвище, ім'я, по батькові)

УДК 681.2.

(індекс)

МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

Тема: Контроль якості нафтопродуктів оптичним методом
(назва роботи)

(назва освітньої програми)

152- метрологія і інформаційно-вимірювальна техніка

(шифр і назва спеціальності)

_____ Білецький В
(підпис, ініціали та прізвище здобувача освітнього ступеня)

Боднар Роман Тарасович , к.т.н., доцент
(підпис, прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання керівника)

Допущено до захисту
Завідувач кафедри ІВТ

Проф.. _____ О. Є.
Середюк
(посада) (підпис) (дата) (ініціали та прізвище)

Рецензент

(посада) (підпис) (дата) (ініціали та прізвище)

Робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

м. Івано-Франківськ – 2024 рік

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

(повне найменування закладу вищої освіти)

Інститут інформаційних технологій

Кафедра інформаційно-вимірюваних технологій

Освітній рівень магістр

Спеціальність 152 -метрологія та інформаційно-вимірювана техніка

(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ІВТ _____

О. Є. Середюк

« _____ » _____ 2024 року

ЗАВДАННЯ

НА МАГІСТЕРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ

Білецький Володимир Васильович
(ПРИЗВИЩЕ, ІМ'Я, ПО БАТЬКОВІ)

1. Тема роботи Контроль якості нафтопродуктів оптичним методом..

Керівник роботи Боднар Роман Тарасович, к.т.н., доцент _____,

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом закладу вищої освіти від "11" 12. 2023 року № 734/7

2. Термін подання студентом роботи "14" 01. 2024 року

3. Вихідні дані до роботи: розміри листів – вимірювання на 8-ми визначених довжинах хвиль, тобто для 8-ми компонентів пального _

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

Аналіз об'єкту контролю, існуючих методів і приладів контролю необхідних параметрів. Теоретичне обґрунтування методу контролю.

Розробка методики контролю. Розробка конструкції установки.

Метрологічний аналіз розробки

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

Теорія методу (А3) Теоретичне обґрунтування (А3); Функціональна структурна схема установки (А1);). Загальна конструкція. Складальне креслення установки (А1);

Часові діаграми (А1);

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання 11.12.2024 р. _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів магістерської роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1.	Огляд методів і засобів контролю	11.12.23 – 15.12.23	
2.	Теоретичне обґрунтування методу контролю	16.12.23 – 22.12.23	
3.	Розробка конструкції установки	16.12.23 – 23.12.23	
4.	Розробка методики контролю	24.12.23 – 27.12.23	
5.	Метрологічний аналіз	28.12.23– 01.01.24	
6.	Оформлення роботи.	02.01.24– 12.01.24	

Студент _____
(підпис)

Білецький В
(прізвище та ініціали)

Керівник роботи _____
(підпис)

Боднар Р. Т.
(прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Магістерська робота: 72 с., 16 рис., 2 додатки, 16 джерел, 6 аркушів креслень

В магістерській роботі було теоретично обґрунтовано можливість контролю якості пального оптичним методом.

Розроблено функціональну та електричну схеми приладу для контролю якості пального. На основі вище вказаних схем розроблено конструкцію приладу для контролю якості нафтопродуктів. Здійснено розрахунок вузла охолодження та інтерференційно-поляризованого фільтру.

Також було розроблено методику проведення контролю якості бензинів.

У третьому розділі здійснено метрологічний аналіз спроектованого приладу. Здійснено розрахунок сумарної похибки спроектованого приладу.

КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ НАФТОПРОДУКТІВ; ОПТИЧНИЙ МЕТОД;
ПРИЛАД; ІНТЕРФЕРЕНЦІЙНО-ПОЛЯРИЗОВАНИЙ ФІЛЬТР; СУМАРНА
ПОХИБКА

ABSTRACT

Master's thesis: 72 pages, 16 figures, 2 appendices, 16 sources, 6 sheets of drawings

In the master's thesis, the possibility of controlling the quality of fuel by the optical method was theoretically substantiated.

Functional and electrical diagrams of the fuel quality control device have been developed. On the basis of the above schemes, the design of the device for controlling the quality of petroleum products was developed. The calculation of the cooling unit and the interference-polarized filter was carried out.

Also, a methodology for gasoline quality control was developed.

In the third section, a metrological analysis of the designed device is carried out. The total error of the designed device was calculated.

QUALITY CONTROL OF OIL PRODUCTS; OPTICAL METHOD;
INSTRUMENT; INTERFERENCE-POLARIZED FILTER; TOTAL ERROR

ЗМІСТ

Вступ.....	8
1. АНАЛІЗ МЕТОДІВ ТА ПРИЛАДІВ ДЛЯ КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ НАФТОПРОДУКТІВ.....	
1.1. Методи визначення октанового числа пального.....	
1.2. Метод визначення фракційного складу пального.....	
1.3. Методи визначення вмісту води у пальному.....	
1.3.1. Хімічні методи визначення вмісту води у пальному.....	
1.3.2. Фізичні методи визначення вмісту води у пальному.....	
1.4. Методи визначення вмісту сірки у пальному.....	
1.4.1. Випробування пального на мідній пластинці.....	
1.4.2. Автоматичний аналізатор сірки.....	
1.5. Хроматографічний метод аналізу пального.....	
1.6. Аналіз методів контролю якості нафтопродуктів і постановка задачі на магістерську роботу.....	
2. Розробка приладу для контролю якості нафтопродуктів.....	
2.1. Теоретичне обґрунтування оптичного методу контролю якості нафтопродуктів.....	
2.1.1. Дисперсія світла.....	
2.1.2. Абсорбція світла.....	
2.1.3. Визначення складу пального оптичним методом.....	
2.2. Розробка функціональної схеми приладу для контролю якості нафтопродуктів.....	
2.3. Розробка електричної принципової схеми приладу для контролю якості нафтопродуктів.....	
2.3.1. Розрахунок блока живлення.....	
2.4. Розробка конструкції приладу для контролю якості нафтопродуктів...	
2.4.1. Розрахунок вузла охолодження.....	
2.4.2. Розрахунок інтерференційно-поляризованого фільтру.....	

2.5. Розробка методики проведення контролю якості нафтопродуктів.....	
3. Метрологічний аналіз пристрою для контролю якості нафтопродуктів.....	
3.1. Загальний аналіз видів похибок.....	
3.2. Аналіз похибок приладу для контролю якості нафтопродуктів.....	
3.3. Розрахунок сумарної похибки приладу для контролю якості нафтопродуктів.....	
Висновки.....	
Перелік посилань на джерела.....	
Додаток А	
Додаток Б	

ВСТУП

При виробництві нафтопродуктів важливу роль відіграє їх якість. В умовах науково-технічного прогресу вимоги до бензинів зростають, з'являються нові марки бензинів. Якість бензину цікавить як споживача так і виробника.

Сучасні автомобільні бензини, як правило, є сумішами компонентів, що отримуються різними технологічними процесами.

Особливе значення при приготуванні якісних бензинів має знання показників якості що характеризують експлуатаційні властивості товарних бензинів (октанові числа (ОЧ) по моторному і дослідницькому методах (MON, RON), густина, фракційний склад, вміст сірки, вміст ароматичних з'єднань).

Скорочення перевищення ОЧ над нормованим, скорочення вмісту дорогих добавок, раціональне використання компонентів товарних бензинів, при приготуванні бензину на виробництві дає економію в десятки мільйонів доларів в рік.

Під час компаундування потрібно контролювати співвідношення компонентів змішування, їх якісні характеристики, концентрації, а також отримуваний в результаті змішування товарний бензин. Чим швидше буде отриманий результат, що характеризує властивість отриманого в результаті змішування бензину, тим швидше може бути внесена поправка в приготування бензину.

Одним з методів швидкого (on-line) отримання результату, що характеризує властивість бензину, є використання аналізатора якості, що працює в ІЧ-області. Саме розробка такого приладу і буде завданням магістерської роботи.

Мета роботи – розробка приладу для контролю якості пального.

.

Об'єктом дослідження є процес взаємодії оптичного випромінювання з досліджуваними нафтопродуктами.

Предметом дослідження є способи контролю якості досліджуваних нафтопродуктів.

Метод дослідження – математичне моделювання фізичних процесів взаємодії випромінювання з речовинами

Наукова новизна магістерської робота полягає у використанні спектрів поглинання інфрачервоного випромінювання різними компонентами пального контролю для встановлення їхнього вмісту з метою оцінки якості досліджуваних нафтопродуктів.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблена установка є досить дешевою, дає досить швидкий контроль якості досліджуваних нафтопродуктів.

1 АНАЛІЗ МЕТОДІВ ТА ПРИЛАДІВ ДЛЯ КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ НАФТОПРОДУКТІВ

1 Методи визначення октанового числа пального

Вивчення багатьох синтетичних вуглеводнів показало, що в ряді алканів октанове число зменшується з подовженням ланцюгу і збільшується з її розгалуженням. Алкени мають вищі показники, ніж відповідні алкани, причому їх октанові числа збільшуються із зміщенням подвійного зв'язку до центру молекули. Циклопарафіни менш схильні до детонації, ніж нормальні парафіни, а ароматичні вуглеводні відрізняються особливо високими октановими числами.

Бензини прямої гонки складаються головним чином з алканів, і тому їх октанові числа коливаються у межах від 80 до 28. Однак завдяки технологічним вдосконаленням вдалося настільки збільшити октанові числа рідкого палива, що на зміну моторам із ступенем стиснення близько 4 прийшли сучасні високоефективні двигуни, що працюють при ступені стиснення 9 - 10 і вище.

Октанове число, крім конструктивних особливостей двигуна залежить від хімічного складу, процесів вторинної і первинної перегонки нафти, та від вмісту в бензинах проти детонатора. Найвищі октанові числа мають ароматичні вуглеводні, а також бензинові фракції отримані внаслідок процесів термічного та каталітичного крекінгу.

Здатність палива протистояти детонації називається детонаційною стійкістю. Детонаційна стійкість палива оцінюється октановим числом.

Октанове число (ОЧ) - умовний показник, що характеризує здатність палива забезпечити бездетонаційну роботу двигунів із примусовим запаленням.

Октанове число автомобільних бензинів визначають двома методами: моторним і дослідницьким. Обидва методи стандартизовані. Для визначення октанового числа використовують моторні установки із одноциліндровими двигунами з перемінним ступенем стиснення ($\epsilon = 4 \dots 10$).

Визначення октанового числа за моторним методом ведеться при обертах вала двигуна 900 хв-1 з підігрівом робочої суміші до 149 ± 1 °С, та при перемінному куті випередження запалювання; визначення октанового числа за дослідницьким методом ведеться при обертах вала двигуна 600 хв-1, температурі повітря 52 ± 1 °С і постійному куті випередження запалювання – 13 град. В іншому, методики визначення октанового числа за обома методами однакові. У цілому, умови випробування за дослідницьким методом легше ніж за моторним, тому октанове число бензину визначене по дослідницькому методу вище, ніж за моторним на 7...10 одиниць.

Моторний метод визначення октанового числа характеризує детонаційну стійкість бензину у режимі роботи двигуна завантаженого автомобіля, при його русі по маршрутам за містом (висока форсованість та найбільша теплонапруженість двигуна).

Дослідницький метод визначення октанового числа характеризує детонаційну стійкість бензину у режимі роботи двигуна легкового автомобіля при його русі в умовах міста (обмежені потужності, чисельні зупинки, низька теплонапруженість двигуна) [1].

При визначенні октанового числа двигун працює на випробуваному паливі. Під час роботи поступово підвищується ступінь стиснення, доки не виникне детонація, інтенсивність якої фіксується.

Потім закріплюється ця ступінь стиснення та підбирається еталонне паливо, при роботі на якому виникає детонація тієї же сили, що і у випробуваному паливі.

Таким чином, октанове число - це умовна одиниця визначення детонаційної стійкості палива, яка показує відсоток вмісту по об'єму ізооктану у штучно приготовленій суміші, що складається із ізооктану (детонаційна стійкість дорівнює 100) та н-гептану (детонаційна стійкість дорівнює 0), що за своєю детонаційною стійкістю еквівалентна випробуваному паливу. Якщо, наприклад, еталона суміш містить 76% ізооктану і 24% н-гептану, та за своєю детонаційною стійкістю дорівнює випробуваному бензину, тоді октанове число палива дорівнює 76.

Відомі альтернативні методи оцінки октанового числа (ОЧ), наприклад, по діелектричній проникності бензину, а також по показникам фракційної розгонки (температур кипіння 10% та 90% фракцій) і густини.

1.2 Метод визначення фракційного складу пального

Визначення фракційного складу проводиться для оцінки випаровуваності та для встановлення сорту пального.

Оцінка випаровуваності пального за фракційним складом заснована на залежності випаровування вуглеводнів від температури їх кипіння. За температурою википання окремих фракцій пального можна наближено судити про його дійсне випаровування в двигуні. Наприклад, при оцінці випаровуваності бензинів за температурою початку кипіння судять про присутність у пальному легких фракцій, і ця температура разом з величиною тиску насичених парів дозволяє визначити схильність бензину до утворення парових пробок в системі живлення двигуна.

За температурою википання 10 % бензину можна зробити висновок про його здатність забезпечити запуск двигуна. Чим нижча ця температура, тим при більш низькій температурі довколишнього повітря можна отримати горючу робочу суміш і забезпечити запуск двигуна.

За температурою википання 50 % бензину можна зробити висновок про середню його випаровуваність і здатність забезпечити швидкий перехід двигуна з одного режиму на інший. Чим нижча температура википання 50 % бензину, тим швидше прогрівається і більш стійко працює двигун.

За температурою википання 90 % бензину роблять висновок про загальну випаровуваність бензину і повноту його випаровування при роботі прогрітого двигуна.

За температурою кінця кипіння (97,5% та 98%) можна зробити висновок про наявність найбільш важких фракцій, що входять до складу бензину. Чим вища ця температура, тим більша небезпека неповного згорання палива внаслідок того, що важкі фракції не встигають випаровуватись і утворювати з

повітрям горючу суміш. Частина пального, що не випарувалась, буде стікати в картер двигуна і розріджувати мастило.

Визначення фракційного складу проводиться за допомогою стандартного приладу.

1.3. Методи визначення вмісту води у пальному

Методи визначення вмісту води в нафтопродуктах можна розділити на хімічні і фізичні. Хімічні методи засновані на взаємодії води з хімічними реагентами. Ефект такої взаємодії оцінюють різними способами: по виділенню газу, теплоти, зміні забарвлення продуктів реакції та ін. Фізичні методи засновані на прямому визначенні вмісту води без зміни її молекулярного стану. Для цієї мети застосовують інструментальні методи аналізу — оптичні, хроматографічні, електричні, дистиляційні та ін.

1.3.1. Хімічні методи визначення вмісту води у пальному

Хімічні методи поділяються на якісні і кількісні [2].

Якісні застосовують для встановлення факту присутності води в нафтопродуктах. Ці методи засновані на зміні кольору хімічних речовин у присутності води або зміні pH_{cp} водного розчину, внаслідок чого забарвлюється індикатор. Як хімічні речовини для цієї мети застосовують різні комплексні солі або їх суміші, наприклад сірчаноокислу сіль тривалентного заліза, жовту і червону кров'яні солі, сульфат заліза та ін. Відоме вживання індикаторного паперу, просоченого розчином бромиду кобальту II, різних паст, які наносять на метршток для визначення рівня підтоварної води.

Кількісні методи визначення вмісту води в нафтопродуктах включають волюмо-, титро- і калориметричні.

Волюмометричні методи засновані на вимірі об'єму газу, що виділяється при взаємодії води в нафтопродуктах з хімічними реагентами, наприклад простими і комплексними гідридами, карбідами, нітридами металів, амідами та ін. Ці реагенти при взаємодії з водою утворюють відповідно водень, ацетилен,

аміак. Найкращими реагентами є гідриди, серед яких найбільш поширений гідрид кальцію. Вміст води (%) визначають по формулі:

$$G_B = 100kV_0/G_H, \quad (1.1)$$

де, k — кількість води, відповідна 1 м³ газу, що виділився, кг;

V_0 — об'єм газу, що виділився, приведений до нормальних умов, м³;

G_H — проба нафтопродукту, кг.

Титриметричні методи засновані на прямому визначенні води при титруванні розчинами хімічних реагентів. Ці методи в порівнянні з волюмометричними мають велику точність, тому їх застосовують для визначення малих кількостей води в нафтопродуктах. Найчастіше для цієї мети використовують реактив Фішера, що є розчином йоду, піридину і сірчистого ангідриду в метанолі.

Реакції протікають швидше при надлишку йоду і сірчистого ангідриду. Реактив Фішера токсичний, нестабільний при зберіганні. Окрім реактиву Фішера для титрування води застосовують гідразид натрію, гідрид барію, перхлорат нітронію, йод неграничними ефірами.

Калориметричні методи засновані на екзотермічній взаємодії хімічних реагентів з водою, що знаходиться в нафтопродуктах. По кількості теплоти, що виділилася визначають кількість води в паливах

Необхідною умовою калориметричних методів визначення води в нафтопродуктах є здатність реагенту вступати в реакцію з водою з виділенням достатньої кількості теплоти, а також його хімічна інертність по відношенню до вуглеводневих палив. Із зменшенням вмісту води необхідно використовувати реагенти з великим тепловим ефектом. Досить великі ефекти мають прості і комплексні гідриди, п'ятиокис фосфору, сірчана кислота та ін. В якості реагенту найбільш підходить гідрид кальцію, оскільки він в порівнянні з іншими доступними реагентами при взаємодії з водою має найбільший енергетичний ефект.

Кількість теплоти, що виділилася, можна виміряти звичайними термометрами, термопарами, термометрами опору, термометричними пірометрами та ін.

1.3.2. Фізичні методи визначення вмісту води у пальному

Фізичні методи, так само як і хімічні, поділяються на якісні та кількісні.

Кількісні методи засновані на різних ефектах поведінки води в нафтопродуктах при дії зовнішніх чинників. У термічному методі при нагріванні нафтопродукту до 130—150 °С присутність води визначають по характерному потріскуванню.

Для якісного визначення води використовують властивості деяких матеріалів змінювати геометричні розміри, люмінесціювати в ультрафіолеті при наявності води та ін.

Серед кількісних методів визначення води найбільш поширені граві- і діелькометричні. Вміст води можна визначити також по магнітній проникності, діелектричній напруженості, тангенсу кута діелектричних втрат, методами ПЧ-, КР-спектроскопії, нефелометрії, фотоколориметрії, хроматографії та ін. Найбільш поширений метод, оснований на діелектричній проникності.

Діелькометричні методи

Прилади для діелектричної проникності рідких речовин в даний час широко відомі і мають різні конструкції. Серед багатьох методів вимірювання діелектричної проникності найбільш поширений мостовий метод. Суть його полягає у розбалансу моста, що є функцією ємності датчика. Із зменшенням вимірюваної ємності частота генератора живлення має бути збільшена. Напругу генератора балансують відносно землі. Високу точність можна отримати, якщо вимірювану ємність підключити паралельно конденсатору, зрівноважити міст його допомогою, від'єднати вимірювану ємність і знову зрівноважити міст. Різниця показів конденсатора дає шукану ємність.

Діелектрична проникність досліджуваного нафтопродукту:

$$\varepsilon = (C_1 - C_2) / C_0, \quad (1.2)$$

де C_1 — ємність заповненого продуктом датчика; C_2 — паразитна ємність; C_0 — ємність порожнього датчика.

Простота визначення, малі габаритні розміри вимірювального пристрою дозволяють використовувати мостовий метод для швидкого визначення вмісту води в будь-яких нафтопродуктах.

Оптичні методи

Оптичні методи можна успішно застосувати для визначення вмісту води. Поглинання групи ОН води спостерігається в області, близькій ІЧ - області спектру ($3760—3600\text{ см}^{-1}$), а також при $1630—1600\text{ см}^{-1}$. Положення смуг поглинання води зміщується у бік менших частот при утворенні водневих зв'язків з гетероорганічними з'єднаннями. Таким чином, характеристичне поглинання груп ОН води в її сумішах з вуглеводнями і реальними нафтопродуктами буде різним. Необхідно враховувати також поглинання груп ОН, що належать продуктам окислення вуглеводнів. У ІЧ-спектрах характеристичне поглинання води лежить близько $3654—3600\text{ см}^{-1}$ і характеризується сильною інтенсивністю. Кількість води по коливальних спектрах поглинання визначають за допомогою калібрувальних кривих або таблицях, що виражають залежність інтенсивності поглинання від концентрації води.

Серед оптичних методів визначення вмісту води достатньо широко застосовуються методи нефелометрії, засновані на порівнянні прозорості еталонної і досліджуваної рідини. Паливо диспергатор, тиску, потім розділяється на два потоки, що робочу і порівняльну камери. Перед еталонною камерою паливо нагрівається до температури, при якій вода повністю розчиняється. Фотоелементи включені по мостовій схемі і працюють від спільного джерела світла. Кількість води визначають по «каламутності» палива в робочій камері.

Оптичні методи можуть бути використані також для визначення вмісту води по її взаємодії зхімічними реагентами з ефектами фарбування.

1.4. Методи визначення вмісту сірки у пальному

Для бензину, що відповідає нормам “Євро-1”, вміст сірки має становити не більше 0,1%, “Євро 2” – не більш 0,02%, “Євро-3” і “Євро-4” – не більш 0,003%.

За нашим ДСТУ кількість сірки в бензині не має перевищувати 0,05%. Тобто ми не укладаємося у норми “Євро-2”.

1.4.1. Випробування пального на мідній пластинці

Дослідження пального на мідній пластинці дає можливість встановити (якісно) наявність в пальному вільної сірки і активних сірчистих сполук (сірководень, меркаптани та ін.).

Вміст вільної сірки і активних сірчистих сполук в пальному не допускається тому, що вони викликають інтенсивну корозію резервуарів і деталей двигуна. Про наявність в пальному сірки і активних сірчистих сполук судять по зміні кольору мідної пластинки, що занурена в досліджуване пальне.

Випробування пального на мідній пластинці відбувається наступним чином.

Досліджуване пальне заливають в пробірку до висоти близько 60 мм і опускають в нього щипцями зачищену мідну пластинку. Перед дослідом вона зачищається шліфувальною шкіркою до чистоти поверхні $\nabla\nabla\nabla 8$, промивається спиртом або ефіром і просушується на фільтрувальному папері. Пробірка з пластинкою, зануреною в досліджуване пальне, поміщається на водяну баню, де утримується при температурі 50 ± 2 °C на протязі 3 годин.

Рівень води в бані повинен бути вище рівня пального в пробірці. По закінченні трьох годин пластинку витягують з пробірки, відмивають її поверхню від відкладених смол ацетоном або спиртово-бензольною сумішшю (в співвідношенні 1:1) і порівнюють з кольором пластинки, що не підлягала дослідю. Для кожного досліджуваного зразка пального проводиться не менше двох випробувань. Якщо хоча б при одному випробуванні пластинка покрилась темно-коричневими або сіро-сталевими плямами, то вважається що пальне не

витримало випробування. При всіх інших змінах кольору або відсутності змін кольору пластинки вважається, що продукт витримав випробування.

1.4.2. Автоматичний аналізатор сірки

Існують такі хімічні методи визначення вмісту сірки: спалювання проби в лампі, спалювання проби у бомбі, прискорений метод. Всі вони не забезпечують оперативного контролю, оскільки тривалість аналізу цими методами коливається від однієї до десяти і більше годин.

Із автоматичних методів визначення вмісту сірки найбільш перспективним є радіометричний, в якому використовується м'яке γ - випромінювання радіоактивних ізотопів (Fe^{55}).

Ослаблення вузьких пучків γ - випромінювання при проходженні через аналізовану речовину описується експоненціальним законом [3]:

$$I = I_0 e^{-\mu_M \rho l}, \quad (1.3)$$

де μ_M - масовий коефіцієнт послаблення; ρ - щільність шару речовини, що поглинається; l - товщина шару поглинаючої речовини.

Ослаблення γ - випромінювання визначається в основному наступними ефектами:

Фотоефект. Процес фотоелектричного поглинання гамма-кванта електронної оболонки супроводжується вириванням електрона на оболонки. Ослаблення γ - випромінювання за рахунок фотоефекту відіграє тим більшу роль, чим менша енергія випромінювання і чим більший атомний номер поглинаючого середовища.

Комптон-ефект полягає у взаємодії гамма-кванта з електроном. В результаті такої взаємодії гамма-квант відхиляється від початкового напрямку і втрачає частину енергії, яка передається електрону. Прискорений електрон виривається з електронної оболонки атома і летить під деяким кутом до напрямку польоту гамма-кванта. При енергіях гамма-квантів близько 0,5 - 1,5 МеВ ослаблення випромінювання за рахунок комптон-ефекту відіграє головну роль.

Гамма-випромінювання порівняно слабо поглинається речовиною. Найбільш сильна залежність масового коефіцієнта ослаблення випромінювання μ_M від складу спостерігається тоді, коли переважаючим процесом взаємодії є фотоефект. Для контролю хімічного складу речовин використовують м'яке γ -випромінювання з енергією не більше 0,3 МеВ.

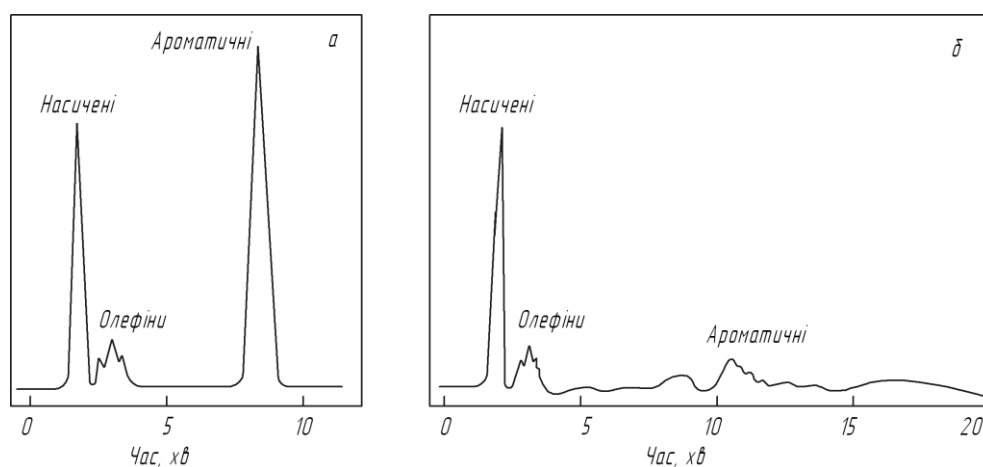
Дане дослідження проводиться за допомогою аналізатора АЖС-1. Аналізатор АЖС-1 складається з датчика, електронного блоку і реєстратора. В якості детектора у ньому використане випромінювання сцинтиляційного лічильника, який складається з сцинтилятора і фотоелектронного помножувача. Сцинтилятор володіє властивістю давати світловий спалах при поглинанні попавшої у нього частини γ - кванту. Нестабільність коефіцієнта посилення фотоелектронного помножувача і всього підсилювального каскаду компенсується використанням у приладі компенсаційної схеми. Основна похибка даного приладу не перевищує 0,1 %.

1.5. Хроматографічний метод аналізу пального

Досить точним методом визначення групового вуглеводневого складу бензинів, є метод заснований на високоефективній рідинній хроматографії. Перевагою даного методу є те, що зразки можна аналізувати без попередньої підготовки, можна здійснювати аналіз в потоці і, крім того, діолефіни визначаються у складі олефінів, а не у складі ароматичних вуглеводнів, як по методу ФІА (флюорисцентно-індикаторна адсорбція). За допомогою цього методу, використовуючи звичайний рідинний хроматограф високого тиску і високоефективну колонку, протягом 10 хвилин можна отримати хроматограму, що складається з трьох піків: насичені, олефінові і ароматичні вуглеводні. Для цього 3 мкл зразка розділяють на скляній колонці (30см \times 4 мм), заповненій активованим μ -порасилом з розміром частинок 10 мкм. Як детектор використовують диференціальний рефрактометр. Використання в якості рухомої фази з'єднання, що містить фтор Fluorinert FC-78, та має надзвичайно низьку елююючу силу ($e^\circ = - 0,25$) в порівнянні з *n*-пентаном ($e^\circ = 0,00$), і високоефективної колонки забезпечує відділення насичених вуглеводнів від

ненасичених. Низький показник заломлення рухомої фази (близько 1,25) забезпечує високу чутливість детектора і дозволяє працювати з малим розміром проби. Ароматичні вуглеводні елюються при зміні напрямку потоку елюента на зворотній. Це забезпечує елювання всіх ароматичних вуглеводнів у вигляді одного вузького піку, як показано на рисунку 1.1.

Кількість ароматичних вуглеводнів розраховують безпосередньо з використанням калібрувального коефіцієнта, отриманого при калібруванні детектора по ароматичній фракції, виділеної з бензину.



- а) – тяжкий бензиновий дистилят із змінами напрямку потоку;
- б) - тяжкий бензиновий дистилят без змін напрямку потоку.

Рисунок 1.1 – Хроматограми бензинових дистилятів

Такий розрахунок не приводить до великих помилок того, що показник заломлення циклічних ароматичних вуглеводнів, що википають в межах температури кипіння, а отже, і коефіцієнт чутливості детектора відносно постійний (у межах $\pm 2\%$). Оскільки показник заломлення сильно змінюється залежно від структури і молекулярної маси насичених і олефінових вуглеводнів, пряме вимірювання вмісту цих груп за площею піків неможливий. Проте було знайдено, що відношення різниці показників заломлення олефінів і розчинника до різниці показників заломлення насичених вуглеводнів і розчинника для різних бензинів постійне і рівне 1,10. Це дає можливість розраховувати вміст насичених і ненасичених вуглеводнів без додаткового калібрування детектора за формулами [2]:

$$H = (100 - A) \frac{1,10S_H}{1,10S_H + S_0}$$

$$O = (100 - A) \frac{1,10S_0}{1,10S_H + S_0}, \quad (1.4)$$

де A , H , O - вміст ароматичних, насичених і олефінових груп, %; S_H і S_0 - площі насичених і олефінових піків відповідно.

Описаний метод застосовний для аналізу моторних бензинів, бензинів каталітичного і термічного крекінгу, авіаційних палив. Стандартне відхилення для олефінів при вмісті їх на рівні 40% складає для цього методу 1,7% проти 7,6% для методу ФІА, а для ароматичних вуглеводнів (при рівні 15%) складає 0,32% проти 3,2% для методу ФІА .

1.6. Аналіз методів контролю якості нафтопродуктів і постановка задачі на магістерську роботу

Методи для визначення октанового числа, що описані в пункті 1.1 використовуються в лабораторіях, на нафтопереробних заводах та ін. Ці методи призначені тільки для лабораторних випробувань і є стандартними методами для визначення ОЧ. Негативною стороною цих методів є те, що ці методи дозволяють отримати результати досліджень не раніше ніж через 1-2 години, а в реальних умовах роботи заводських лабораторій як правило 2-3 години, що є досить довго і не дозволяє контролювати даний параметр пального при виробництві.

Фракційний склад пального визнається за допомогою стандартного приладу.

Дане дослідження триває близько 15 ± 5 хвилин, проводиться тільки в лабораторних умовах і вимагає клопіткої праці лаборанта, який повинен уважно слідкувати за приладом, його показами і відповідно до методики проводити дане дослідження нафтопродукту.

Хімічні методи проводяться у лабораторних умовах з використанням певних реагентів відповідно до методу дослідження, і вимагає певного часу на проведення контролю. Також це певні витрати на реагенти, потрібно слідкувати за умовами їхнього зберігання, що не завжди є зручно, оскільки дані

дослідження проводяться в лабораторних умовах. Фізичні методи по визначенню вмісту води представлені великою кількістю методів вирішення даного питання. Деякі з них дають досить непогані результати, хоча як правило фізичні методи визначення вмісту вологи в нафтопродукті призначені для лабораторного дослідження.

Метод випробування пального на мідній пластині дозволяє тільки якісно визначити наявність сірки у нафтопродукті. Для кількісного визначення сірки в нафтопродукті використовують автоматичний аналізатор сірки, що описаний в пункті 1.4.2 та розрахований для автоматичного контролю сірки в процесі виробництва нафтопродукту. Даний метод є небезпечним для здоров'я людини, оскільки в ньому використовується гамма випромінювання.

На даний час хроматографічний метод дослідження нафтопродукту дає найбільш детальну інформацію про хімічний склад нафтопродукту. За цією інформацією можна судити про всі характеристики пального. Хоча хроматограф досить дорогий прилад і для проведення контролю приладами такого типу потрібно від 15 хвилин до 2 годин, що є не завжди зручно. Прилади такого класу не використовуються у польових умовах, а призначені для лабораторного дослідження.

Сучасні автомобільні бензини, як правило, є сумішами компонентів, що отримуються різними технологічними процесами. У бензинах залежно від вуглеводневого складу сировини і технології отримання може міститися більше 200 індивідуальних вуглеводнів різної будови вміст яких, а також їх взаємодія між собою і визначає властивості бензину.

Особливе значення при приготуванні якісних бензинів має знання показників якості що характеризують експлуатаційні властивості товарних бензинів (октанові числа (ОЧ) по моторному і дослідницькому методах (MON, RON), густина, фракційний склад, вміст сірки, вміст ароматичних з'єднань).

Скорочення перевищення ОЧ над нормованим, скорочення вмісту дорогих добавок, раціональне використання компонентів товарних бензинів, при приготуванні бензину на виробництві дає економію в десятки мільйонів доларів в рік.

Під час компаундування потрібно контролювати співвідношення компонентів змішування, їх якісні характеристики, концентрації, а також отримуваний в результаті змішування товарний бензин. Чим швидше буде отриманий результат, що характеризує властивість отриманого в результаті змішування бензину, тим швидше може бути внесена поправка в приготування бензину.

Одним з методів швидкого (on-line) отримання результату, що характеризує властивість бензину, є використання аналізатора якості, що працює в ІЧ-області. Саме розробка такого приладу і буде завданням на магістерську роботу.

Постановка задачі на магістерську роботу:

1. Теоретично обґрунтувати можливість розробки приладу для контролю якості різних сортів пального, зокрема, визначення октанового числа, вмісту сірки та води в пальному.
2. Розробити функціональну та електричну принципову схеми приладу для контролю якості нафтопродуктів на оптичному принципі дії.
3. Розробити конструкцію приладу для контролю якості нафтопродуктів.
4. Розробити конструкцію електронного та механічного вузлів приладу. Цей прилад повинен працювати в ІЧ області, швидко проводити дослідження, під'єднуватись до персонального комп'ютера з подальшим збереженням результатів аналізу в базу даних на комп'ютері, бути компактним та мати здатність до роботи в польових умовах, на АЗС, чи в лабораторії. Також, прилад повинен бути не вибагливий при експлуатації і не шкідливий для навколишнього середовища.
5. Розробка методики проведення контролю якості нафтопродуктів за допомогою спроектованого приладу.
6. Здійснити метрологічний аналіз спроектованого приладу.

2 РОЗРОБКА ПРИЛАДУ ДЛЯ КОТРОЛЮ ЯКОСТІ НАФТОПРОДУКТІВ

2.1 Теоретичне обґрунтування оптичного методу контролю якості нафтопродуктів

2.1.1 Дисперсія світла

Будь-яке середовище, за винятком абсолютного вакууму, володіє дисперсією, тобто залежністю показника заломлення електромагнітних хвиль від їх частоти. Найкращим наближенням до вакууму є міжпланетний і міжзоряний простір. За астрофізичними даними середня щільність речовини в міжпланетному просторі складає біля одного атома (іона) на 1 см^3 . У міжзоряному просторі нашої Галактики середня концентрація речовини — близько 10^{-2} атомів на 1 см^3 , а в міжгалактичному просторі ще менше. У кращих же вакуумних приладах вона не менше за 10^4 атома на 1 см^3 , а зазвичай значно більше.

Відсутність дисперсії біля міжзоряного простору доводиться астрономічними спостереженнями над затьмареннями подвійних зірок. Допустимо, наприклад, що червоні промені в міжзоряному просторі поширюються швидше синіх. Тоді при початку затьмарення повинна була б спостерігатися зміна кольору зірки від нормального до синього, а при закінченні — від червоного до нормального. При колосальних відстанях до зірок цей ефект не міг би вислизнути від спостереження, навіть якщо б різниця в швидкостях червоних і синіх променів виявилася досить малою. Насправді у видимій області спектру він виявлений не був. Ще Араго на підставі своїх спостережень над подвійною зіркою Альголь прийшов до висновку, що різниця між швидкостями червоних і синіх променів в усякому разі не може перевищувати однієї стотисячної швидкості світла [4].

Звичайно, відсутність дисперсії видимого світла в міжзоряному просторі експериментально доведена лише з тією точністю, яку може забезпечити експеримент. Спостереження над пульсарами за допомогою сучасних

радіоприймальних пристроїв дозволили встановити наявність дисперсії міжзоряного простору в області радіо діапазону.

Феноменологічна теорія Максвелла, що не містить ніяких атомно-молекулярних констант, не давала пояснення дисперсії світла. Для цього необхідні атомістичні уявлення. Дисперсія світла виникає в результаті вимушених коливань заряджених часток — електронів і іонів — під дією змінного поля електромагнітної хвилі.

У класичній теорії Г. А. Лорентца будова систем, що коливаються, — атомів і молекул — і їх коливання описуються на основі класичних уявлень про рух і законів Ньютона. Теоретичному розгляду найпростіше піддається дисперсія в газах, оскільки в цьому випадку в першому наближенні можна не враховувати складну взаємодію атомів і молекул середі. Для не дуже щільних газів основні припущення теорії виконуються з меншою натяжкою, чим в випадку середовища, що конденсує. Тому експериментальну перевірку цих припущень краще всього проводити саме на газах, для яких і теорія розроблена краще. Надалі ми в основному обмежимося цим простим випадком.

Всі електрони, що входять в атом, можна розділити на периферійні, або оптичні, і електрони внутрішніх оболонок. На випромінювання і поглинання світла в оптичній області спектру роблять вплив практично тільки оптичні електрони. Власні частоти електронів внутрішніх оболонок дуже великі, так що їх коливання в полі світлової хвилі практично не збуджуються. Тому в теорії дисперсії можна обмежитися розглядом одних тільки оптичних електронів.

Для простоти передбачимо спочатку, що в атомі є всього один оптичний електрон. У класичній теорії дисперсії оптичний електрон розглядається як затухаючий гармонійний осцилятор, коливання якого в полі світлової хвилі описуються рівнянням: $m\ddot{r} = -kr - g\dot{r} + eE'$, де m — маса, e — заряд електрона, $-kr$ — квазіпружна повертаюча сила, що прагне повернути електрон в положення рівноваги, $-g\dot{r}$ — сила, аналогічна силі тертя і введена для врахування поглинання світла, E' — напруженість електричного поля, що діє на електрон. Поле E' відрізняється від середнього макроскопічного поля E , що

входить в рівняння Максвелла, але у випадку нещільних газів цією відмінністю можна нехтувати. Розділивши на m , приведемо попереднє рівняння до вигляду

$$\ddot{r} + 2\gamma\dot{r} + \omega_0^2 r = \frac{e}{m} E', \quad (2.1)$$

де

$$\omega_0^2 = \frac{k}{m}, \quad 2\gamma = \frac{g}{m}.$$

Магнітною силою $\frac{e}{c}[\nu H]$, що діє на електрон, ми нехтували, оскільки швидкість електрона ν досить мала в порівнянні з швидкістю світла c .

Ця сила виявляється лише в світловому тиску, який в звичайних умовах малий і в розглядуваному нами питанні не грає істотної ролі.

Всі сили, що діють в середині атомів і молекул, мають електричну природу. Такими силами визначається і внутрішня структура цих часток. Проте пояснити цими силами існування і структуру атомів і молекул, на основі класичних уявлень, виявилось неможливим. Це було зроблено тільки у рамках квантової фізики. Жодних квазіпружних сил і сил тертя, пропорційних швидкості заряджених часток, в атомах і молекулах немає. Правильна теорія дисперсії повинна брати до уваги тільки реально існуючі сили і ґрунтуватися на квантових законах. Таку теорію дає квантова механіка. Проте вона приводить до вражаючого результату, що у відношенні дисперсії і поглинання світла атоми і молекули поведуться так, як би середовище було набором осциляторів з різними власними частотами і коефіцієнтами згасання, що підкоряються класичним рівнянням руху Ньютона.

Власні частоти і коефіцієнти загасання не можуть бути розраховані на основі класичної моделі. У класичній теорії на них треба дивитися як на формально введені постійні. Обчислення цих постійних і розкриття їх дійсного фізичного сенсу можливе тільки в рамках квантової теорії. На класичну ж теорію треба дивитися як на теорію, що дає модель дисперсного середовища, яка приводить до правильних остаточних результатів, якщо до неї застосовувати закони класичної механіки.

Потім від цього зауваження можна перейти до викладу класичної теорії дисперсії, не побоюючись, що зміст цієї теорії буде сприйнятий неправильно.

Припустимо, що поле E представляється плоскою хвилею $E = Ae^{i(\omega t - kr)} = E_0(r)e^{i\omega t}$. Амплітуда поля $E_0 = Ae^{-ikr}$ змінюється від точки до точки. Значить в різних точках траєкторії на електрон діє поле різної амплітуди. Вказана призводить до появи так званої просторової дисперсії.

Однак ми знехтуємо цією обставиною, припускаючи, що амплітуда коливань електрона r_0 мала в порівнянні з довжиною хвилі λ .

Для теорії дисперсії має значення не загальне, а тільки часткове вирішення рівняння (2.1), яке описує вимушені коливання осцилятора $r = r_0 e^{i\omega t}$. Амплітуду r_0 можна визначити шляхом підстановки цього виразу в формулу 2.1. Якщо знехтувати різницею між E і E' то отримаємо [4]:

$$r = \frac{e/m}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\omega\gamma} E \quad (2.2)$$

Атом в електричному полі набуває дипольного моменту $P = er = \beta E$, де β - поляризованість атома, яка визначається формулою:

$$\beta = \frac{e^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\omega\gamma} \quad (2.3)$$

Якщо N — число атомів в одиниці об'єму, то вектор поляризації середовища буде $P = Np = N\beta E$, а індукція

$$D = E + 4\pi P = \varepsilon E, \quad (2.4)$$

де

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi N e^2 / m}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\omega\gamma} \quad (2.5)$$

Матеріальне рівняння $D = \varepsilon E$ приймає такого ж вигляду, як і у формальній теорії Максвелла, з тією істотною відмінністю, що діелектрична проникність ε тепер залежить від частоти ω . Тому зберігають силу всі раніше отримані результати, якщо в них постійну ε замінити функцією $\varepsilon(\omega)$. Функція $\varepsilon(\omega)$ вийшла комплексною. Цього і слід було чекати, оскільки в нашій моделі враховано поглинання світла. Введемо комплексний показник заломлення по формулі

$$\sqrt{\varepsilon} = n - i\kappa \quad (2.6)$$

де n — показник заломлення, $i\aleph$ — показник згасання середовища. Обидві функції $n(\omega)$ і $\aleph(\omega)$ залежать від частоти. Таким чином, отримують принципове, хоча і формальне пояснення не лише дисперсія, але і абсорбція світла.

Піднесемо (2.6) до квадрату і порівняємо реальні і уявні частини отриманого співвідношення і співвідношення (2.5). Тоді отримаємо

$$n^2 - \aleph^2 = 1 + 4\pi \frac{Ne^2/m}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2\gamma^2} (\omega_0^2 - \omega^2), \quad (2.7)$$

$$n\aleph = 4\pi \frac{Ne^2/m}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2\gamma^2} \omega\gamma. \quad (2.8)$$

За допомогою цих формул показники заломлення і згасання n і \aleph можна виразити через частоту ω і молекулярні параметри N і e^2/m .

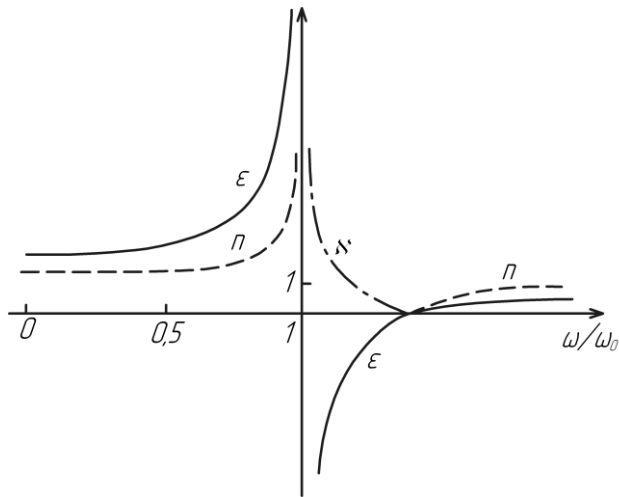
Далеко від власної частоти ω_0 , де $2\omega\gamma \ll |\omega_0^2 - \omega^2|$, уявною частиною в (2.5) можна знехтувати і отримати наближену формулу:

$$\varepsilon = n^2 = 1 + \frac{4\pi Ne^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (2.9)$$

Формула для n такого вигляду вперше була отримана Зельмейером в 1871р. у механічній теорії ефіру.

Звичайно, у формулі самого Зельмейера немає жодного натяку на зв'язок показника заломлення із діелектричною проникністю ε і взагалі із іншими величинами, що характеризують електричні властивості середовища.

На рисунку 2.1 суцільною лінією представлений графік функції $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$. Під час переходу через точку $\omega = \omega_0$ ця функція зазнає стрибка від $+\infty$ до $-\infty$. Показник заломлення n представлений штриховою лінією, а показник згасання \aleph — штрих-пунктирною лінією. Величина n перетворюється в нуль на ділянці, де $\varepsilon(\omega) < 0$.



- Суцільна лінія - графік функції $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$;
- Штрихова лінія - показник заломлення n ;
- Штрих-пунктирна лінія - показник згасання \aleph .

Рисунок 2.1 – Графік показника заломлення та згасання

Показник згасання \aleph , навпаки, на цій ділянці відмінний від нуля, і перетворюється в нуль при всіх інших частотах. Величина \aleph описує саме згасання, а не поглинання хвиль, оскільки криві на рисунку 2.1 відносяться до моделі непоглинаючого середовища (діелектрична проникність ε всюди вагома). Втім, ці висновки мають формальний характер, оскільки поблизу власної частоти ω_0 співвідношення $2\omega\gamma \ll |\omega_0^2 - \omega^2|$ не виконується, а тому формулу (2.9) застосовувати не можна. В дійсності під час переходу через точку $\omega = \omega_0$ величини ε , n , \aleph повинні змінюватися безперервно, ніде не перетворюючись в нескінченність.

Зокрема, гілка кривої $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$, що піднімається лівіше за точку $\omega = \omega_0$ повинна переходити в ту, що опускається, щоб зімкнутися з іншою гілкою, що піднімається, розташованою правіше від тієї точки.

Це зауваження дозволяє без особливих зусиль представити хід кривих n і \aleph в області смуги поглинання. Типовий вигляд кривих $n = n(\omega)$ і $\aleph = \aleph(\omega)$ приведений на рисунку 2.2.

Там, де поглинання невелике, показник заломлення $n(\omega)$ зростає з частотою. В цьому випадку говорять, що дисперсія нормальна. В області сильного поглинання $n(\omega)$ зменшується з частотою. Таку дисперсію називають аномальною. Її важко спостерігати через сильне поглинання.

Теоретичні міркування, викладені вище, справедливі не тільки для електронів, але і для іонів, і до того ж в останньому випадку класичні уявлення більш обґрунтовані зважаючи на велику кількість іонів. У всіх тілах спостерігається не одна, а декілька смуг поглинання. Щоб це врахувати, в класичній модельній теорії приймається, що речовина побудована з часток різного типу — електронів і іонів, які поведуться як затухаючі гармонійні осцилятори з різними власними частотами. У газах можна нехтувати їх взаємодією.

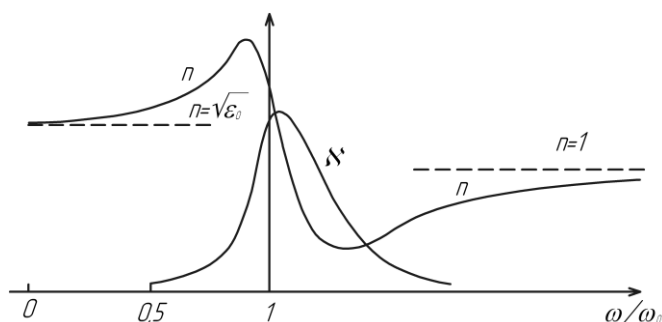


Рисунок 2.2 - Вигляд кривих $n = n(\omega)$ і $N = N(\omega)$

Тоді формула (2.5) набирає вигляду:

$$\varepsilon = 1 + \sum_k \frac{4\pi N_k e_k^2 / m_k}{\omega_k^2 - \omega^2 + 2i\omega\gamma_k}, \quad (2.10)$$

де N_k , m_k , e_k , ω_k , γ_k — концентрація, маса, заряд, власна частота і коефіцієнт згасання осцилятора k -го типу, а підсумовування ведеться по всіх k .

Кожній власній частоті відповідає своя лінія поглинання, поблизу якої показник заломлення міняється аномально. Спільний хід показника заломлення в залежності від частоти представлений схематично на рисунку 2.3.

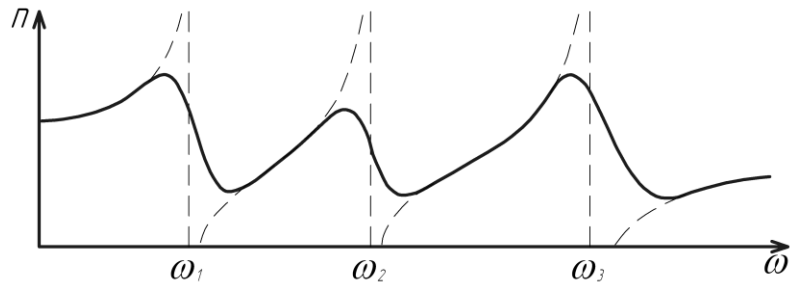


Рисунок 2.3 - Спільний хід показника заломлення в залежності від частоти

Порівнюючи формулу (2.10) з досвідом, можна знайти коефіцієнти $C_k = N_k e_k^2 / m_k$. За цими даними можна оцінити питомі заряди e_k / m_k і зробити висновок щодо природи осциляторів. Дійсно, заряди e_k по порядку величини не можуть істотно відрізнятись від елементарного заряду $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ СГСЕ, а N_k — від числа атомів в одиниці об'єму, тобто від $N_{AB} \rho / A$, де N_{AB} — число Авогадро, ρ — щільність (густина) речовини, A — атомна маса (по старій термінології — атомна вага). Таким чином

$$C_k = \frac{N_k e_k^2}{m_k} \approx \rho \frac{N_{AB} e^2}{A} \cdot \frac{e_k}{m_k} = \rho \frac{F}{A} \cdot \frac{e_k}{m_k},$$

де $F = N_{AB} e = 2,9 \cdot 10^{14}$ СГС \cdot $z \cdot e_k v^{-1}$ — число Фарадея. За допомогою цієї формули можна оцінити величини e_k / m_k .

Таким шляхом, у згоді з теоретичними уявленнями, було знайдено, що всі осцилятори чітко підрозділяються на дві групи: в одній питомі заряди по порядку величини такі ж, як і в електронів, в іншій — як в іонів. Першим відповідають смуги поглинання, що лежать в ультрафіолетовій (рідше — у видимій), другим — в інфрачервоній області спектру.

Формула (2.10) і відповідні їй формули для n і \mathfrak{K} застосовні і в випадку металів. У інфрачервоній області спектру основну роль відіграють вільні електрони, для яких слід покласти $\omega_k = 0$. Впливають також іони поблизу їх власних частот.

У видимій і ближній до неї ультрафіолетовій областях спектру формула (2.10) задовільно узгоджується з досвідом, якщо поряд з вільними електронами

врахувати також електрони, зв'язані в іонах металу (коливання самих іонів в цих областях спектру не відіграють важливої ролі).

Врахуємо тепер, взаємодію молекул поляризованих електричним полем світлової хвилі. Для цього скористаємося методом діючого поля.

У кристалах кубічної системи, побудованих з точкових і ізотропних атомів, поле E' , що діє на молекулу, пов'язано з середнім максвелівським полем E співвідношенням:

$$E' = E + \frac{4\pi}{3} P \quad (2.11)$$

Таке ж співвідношення приблизно справедливо для ізотропних газів і рідин, побудованих з ізотропних молекул, якщо під E' розуміти діюче поле, усереднене по положеннях центрів молекул у фізично нескінченно малому об'ємі середовища. Формула (2.11) виведена в електростатиці, але нею можна приблизно користуватися і в разі змінних полів, коли довжина хвилі велика в порівнянні з міжмолекулярними відстанями.

Передбачатимемо, що всі молекули однакові і кожна з них містить тільки один оптичний електрон. Крім того, нехтуватимемо згасанням, передбачаючи, що частота ω далека від смуги поглинання. У цих припущеннях все, що потрібно зробити, — це замінити в рівнянні (2.1) E' виразом (2.11). Так була отримана формула Мосотті — Клаузіуса:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N\beta \quad (2.12)$$

Підставивши сюди $\varepsilon = n^2$ і вираження для β із формули (2.3), прийдемо до співвідношення [4]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{Ne^2 / m}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (2.13)$$

Воно називається формулою Лорентца— Лоренца. З нього виходить, що для даної речовини при незмінній частоті ω повинне виконуватися співвідношення (2.14) оскільки концентрація N молекул пропорційна густині речовини ρ .

$$r = \frac{1}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \text{const} \quad (2.14)$$

Величина, що стоїть в лівій частині цього співвідношення, називається питомою рефракцією. Таким чином, згідно формулі Лорентца — Лоренца питома рефракція речовини не повинна змінюватися при зміні густини.

У ряді випадків формула (2.14) добре виконується. Так, для повітря при зміні тиску від 1 до 200 атм постійність питомої рефракції виконується із помилкою, що не перевищує 0,1%. Нерідко питома рефракція залишається приблизно постійною навіть під час переходу речовини із пароподібного стану в рідкий. Так, при зрідженні газоподібного кисню (зміна густини в 800 разів) або конденсації водяної пари (зміна густини в 1200 разів) питома рефракція залишається постійною з точністю до 2—3%. Ці факти дивні, тому що в приведених прикладах припущення, в яких виведена формула (2.11), без сумніву не виконуються. Проте є багато випадків відходження від формули (2.14).

Ще більш дивне емпіричне правило, по якому можна приблизно обчислювати рефракцію суміші або хімічної сполуки. Якщо речовина складається з однакових часток (атомів або молекул), то $\delta = Nm$, де m — маса однієї частинки. Тому з формули (2.12) з врахуванням співвідношення $\varepsilon = n^2$ отримуємо

$$\beta = \frac{3}{4\pi} mr \quad (2.15)$$

Поляризованість частинки β , а з нею і величина mr є властивість тільки самої частинки. Правило, яке було згадано вище, полягає в тому, що поляризованість частинки адитивна тобто поляризованість складної частинки дорівнює сумі поляризованих частинок з яких вона складається. Отже

$$mr = \sum m_i r_i \quad (2.16)$$

де m і m_i — маси складової і складених частинок, а r і r_i — питомі рефракції відповідних їм хімічних речовин. Це правило відноситься не лише до механічних сумішей, але і до хімічних сполук. Візьмемо в якості складових частинок атома, а в якості складених — молекули. Тоді $m_i = A_i m_H$, $m = M m_H$, де

m_H — маса атома водню, а M і A_i — відповідні молекулярна і атомні маси.

Тому формула (2.16) переходить в:

$$Mr = \sum A_i r_i \quad (2.17)$$

Добуток питомої рефракції на атомну масу називається атомною, а на молекулярну масу — молекулярною рефракцією. Таким чином, молекулярна рефракція хімічної сполуки дорівнює сумі атомних рефракцій.

Окрім дисперсії, пов'язаної з вимушеними коливаннями електронів і іонів, існує інший вид дисперсії, на який звернув увагу Дебай. Вона виявляється в середовищі з полярними молекулами, головним чином в рідинах. Полярні — це такі молекули, які володіють «твердими» дипольними моментами, обумовленими несиметричним розподілом зарядів усередині молекули. Полярні молекули можуть володіти і «індукованими» дипольними моментами, що збуджуються зовнішнім електричним полем. Як правило, індуковані моменти полярних молекул малі в порівнянні з твердими.

У відсутність електричного поля дипольні моменти полярних молекул ізотропного середовища орієнтуються в просторі по всіх напрямках і притому хаотично. В цьому випадку середовище ніякою електричною поляризацією не володіє. При накладенні електричного поля воно прагне орієнтувати дипольні моменти молекул уздовж поля, причому ця орієнтація постійно порушується із-за теплового руху. В результаті в середовищі виникає електрична поляризація. Якщо електричне поле міняється в часі з частотою ω , то з тією ж частотою мінятиметься ця «орієнтаційна» поляризація і обумовлена нею діелектрична проникність середовища. Амплітуди вимушених обертань полярних молекул залежать від частоти з прикладеного електричного поля. З цим пов'язана дисперсія обертальної частинки діелектричної проникності і показника заломлення.

Не вникаючи в докладний кількісний розгляд, обмежимося якісними зауваженнями.

У полях низьких частот встигає встановитися така ж миттєва поляризація середовища, як і в статичних полях. У такій області частот величини ε і n практично постійні, тобто не залежать від ω . Якщо дипольні моменти полярних

молекул великі, як, наприклад, для води і спиртів, то в цій області частот значення ε і n великі. Так, у випадку води $\varepsilon = 81$, $n = \sqrt{\varepsilon} = 9$.

У іншому граничному випадку дуже високих частот дипольні молекули не встигають помітно повертатися за час порядку періоду світлових коливань. У цій області частот практично немає вимушених обертань молекул, тобто обертальні частинки ε і n випадають. Тому повинна існувати проміжна область частот, в якій величини ε і n аномально сильно зменшуються до тих значень, які вони приймають в оптичній області спектру. Така область частот для води і спиртів лежить в діапазоні сантиметрових радіохвиль. За межами цієї області (з боку високих частот) молекули починають поводитися себе так, як якби вони не були полярними. Цим пояснюється різка розбіжність між показником заломлення води n в оптичній області спектру і значенням $\sqrt{\varepsilon}$ у електростатиці і області низькочастотних електромагнітних хвиль.

Цим же пояснюється, чому в оптиці магнітну проникність μ майже завжди можна вважати рівній одиниці для всіх речовин. Дійсно, механізм намагнічення — такий же, як і поляризації полярних діелектриків. Він полягає в орієнтації магнітних моментів атомів і молекул в зовнішньому магнітному полі. Але цей ефект не має місця у високочастотних полях, видимої та прилягаючої до неї областей спектру.

Підводячи підсумки, дамо схематичний огляд дисперсії у всьому діапазоні частот електромагнітних хвиль. В області радіохвиль, що довше за 1 см важлива тільки одна власна частота $\omega_0 = 0$, якою володіють вільні електрони або іони. У вказаному радіодіапазоні дисперсією практично можуть володіти тільки іонізовані гази. Якщо вільних електронів або іонів немає, то в цьому діапазоні немає дисперсії.

У полярних діелектриках дисперсія з'являється приблизно з сантиметрового діапазону радіохвиль. Показник заломлення зменшується з частотою, тобто дисперсія аномальна, а поглинання велике.

По мірі наближення до власних частот іонів дисперсія стає нормальною, а всередині самої смуги поглинання, обумовленої коливаннями іонів, — аномальною. Після проходження через інфрачервону область поглинання вдалі

від неї вимушені коливання іонів практично припиняються. Тут, а також у видимій і ультрафіолетовій областях спектру дисперсія викликається коливаннями тільки зв'язаних оптичних електронів. У прозорій області (точніше, області слабого поглинання) вона має нормальний, а в області сильного поглинання — аномальний характер. Смуга поглинання лежить зазвичай в області ультрафіолету, а інколи у видимій області.

2.1.2 Абсорбція світла

Проходження світла через речовину веде до виникнення коливань електронів середовища під дією електромагнітного поля хвилі і супроводжується втратою енергії хвилі, витраченої на збудження коливань електронів. Частково ця енергія знову повертається випромінюванню у вигляді вторинних хвиль, що посилаються електронами, частково ж вона може переходити в інші форми енергії. Якщо на поверхню речовини падає паралельний пучок (плоска хвиля) з інтенсивністю I , то описані процеси повинні вести до зменшення I по мірі проникнення хвилі в речовину. Інтенсивність плоскої хвилі виявляє таке систематичне зменшення, згідно закону [5]:

$$I = I_0 e^{-\alpha d}, \quad (2.18)$$

де I_0 — інтенсивність хвилі, проникаючої в речовину, d — товщина шару;

α — коефіцієнт поглинання, залежний від довжини хвилі.

При вимірюванні α треба враховувати, що частина світла відбивається на кордоні досліджуваної речовини, і вносити відповідні поправки, наприклад, за допомогою формул Френеля. Ще зручніше вимірювати інтенсивність світла I_1 і I_2 , що пройшло відповідно крізь шари товщини d_1 і d_2 . Обчислюючи коефіцієнт поглинання із співвідношення $I_1/I_2 = \exp[\alpha(d_2 - d_1)]$, знайдемо дійсне значення α , вільне від поправок на віддзеркалення.

Числове значення цього коефіцієнта α показує товщину шару d , яка рівна $1/\alpha$, після проходження якого інтенсивність плоскої хвилі падає в $e = 2,72$ рази.

Оскільки α є функція довжини хвилі, то зазвичай її значення дають у вигляді таблиці або графіка, що має вигляд, подібний змальованому на рисунку 2.4.

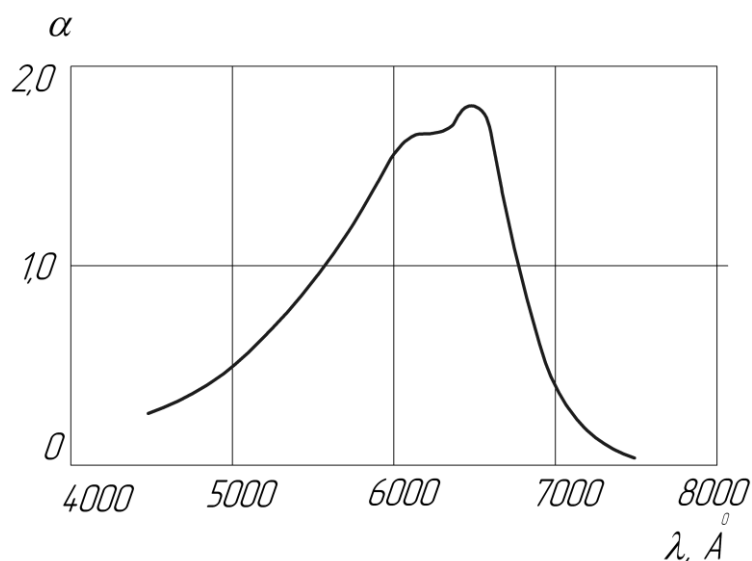


Рисунок 2.4 – Схематичне зображення широкої смуги поглинання

Інколи залежність α від λ має примхливий вигляд, виявляючи існування досить вузьких областей сильного поглинання (великі значення α), тоді як близько розташовані довжини хвиль проходять без помітного ослаблення.

Особливо добре виявляється поглинання при невисокому тиску в парах більшості металів, що є атомів, розташованих на значній відстані один від одного, тобто практично ізольованими. Коефіцієнт поглинання такої пари скрізь дуже малий (близький до нуля) і лише для дуже вузьких спектральних областей (шириною в декілька тисячних мікрометра) виявляються різкі максимуми. Так, для пари натрію коефіцієнт поглинання може бути зображений у вигляді кривої, показаної на рисунку 2.5.

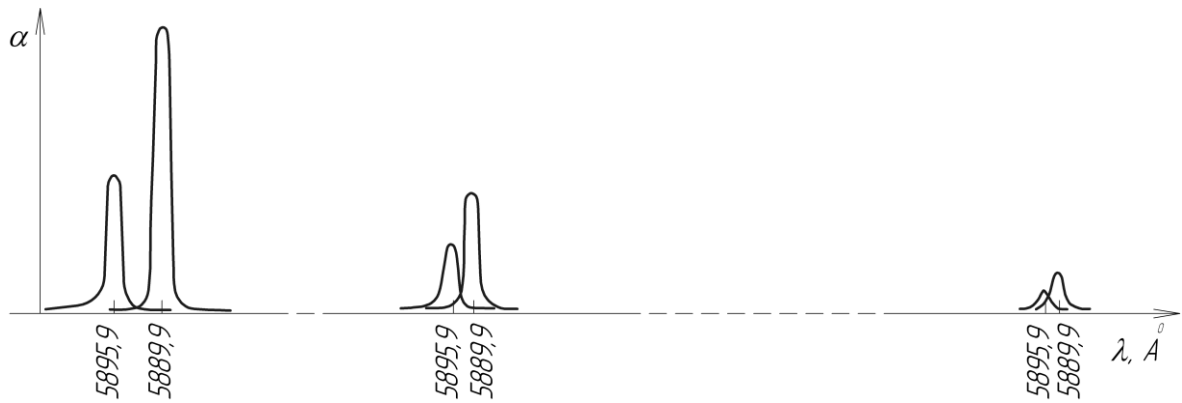


Рисунок 2.5 – Схематичне зображення декількох дуплетів поглинання в парах натрію (максимуми поглинання надзвичайно вузькі, масштаб грубо змінений)

При детально контрольованих умовах досліду удавалося спостерігати в спектрі поглинання пари Na до 50 таких пар (дублетів), які розташовані тим ближче, чим коротша довжина хвилі.

Вказані області різкої абсорбції атомів відповідають частотам *власних* коливань *електронів* усередині атомів. В випадку газів, молекули яких побудовані з декількох атомів, виявляються також *власні* частоти, відповідні коливанням *атомів* усередині молекули.

Оскільки маси атомів в десятки тисяч разів більші від маси електрона, то ці молекулярні власні частоти володіють набагато більшими періодами, тобто відповідають інфрачервоній області спектру.

Якісне уявлення про залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі можна отримати, сфотографувавши суцільний спектр будь-якого джерела через шар поглинаючої речовини.

Чим більший коефіцієнт поглинання для даної довжини хвилі, тим чіткіше виявиться ослаблення відповідних ділянок спектру.

Як правило, спектри поглинання твердих тіл і рідин (включаючи розчини фарб) дають широкі смуги поглинання (плавний хід коефіцієнта α), хоча зустрічаються речовини з порівняно вузькими смугами поглинання (солі рідкоземель, які в сотні і тисячі разів ширші за лінії поглинання атомарних газів. Спектр поглинання багатоатомних газів представляє ряд більш менш

складних смуг, а одноатомні гази (пари металів) характеризуються різкими лініями поглинання, ширина яких нерідко вимірюється сотими долями ангстрематисячними долями мікрометра). У мірі зростання тиску газів їх спектри поглинання стають все більше і більше розпливчатими і при високому тиску наближаються до спектрів поглинання рідин. Ці спостереження показують, що розширення вузьких смуг поглинання є результатом взаємодії атомів один з одним.

Спільна закономірність $I = I_0 e^{-\alpha d}$, що вводить поняття коефіцієнта поглинання α показує, що інтенсивність світла падає в геометричній прогресії, коли товщина шару наростає в арифметичній прогресії, була встановлена експериментально і обґрунтована теоретично Бугером (1729 р.). Вона називається *законом Бугера*. Фізичний зміст цього закону полягає в тому, що показник поглинання не залежить від інтенсивності світла, а отже, і від товщини поглинаючого шару. Закон Бугера виконується в широких межах зміни інтенсивності світла (приблизно 1020 разів).

Проте слід взяти до уваги, що при поглинанні світла молекула переходить в новий, збуджений стан запасуючи поглинуту енергію. Поки вона знаходиться в такому стані, її здатність поглинати світло змінена. Число збуджених молекул в кожний момент залишається незначним, тобто вони дуже короткий час знаходяться у збудженому стані. Для речовин, з якими були виконані вказані дослідження, його тривалість не перевищує 10^{-8} с. До цього типу відносяться більшість речовин, для яких, справедливий закон Бугера. Вибравши спеціально речовини із значно великим часом збудженого стану, можна спостерігати, що при досить великій інтенсивності світла коефіцієнт поглинання зменшується, бо помітна частка молекул перебуває у збудженому стані. Ці відступи від закону Бугера представляють особливий інтерес, оскільки вони є історично першими вказівками на існування нелінійних оптичних явищ, тобто явищ, для яких несправедливий принцип суперпозиції. Подальші дослідження привели до відкриття великого класу споріднених явищ. Таким чином, закон Бугера має обмежену область застосування. Проте у великому числі випадків, коли інтенсивність світла не дуже велика і тривалість перебування атомів і молекул

у збудженому стані досить мала, закон Бугера виконується з високим ступенем точності.

Бугер розглянув питання про поглинання світла середовищем, густина якого не скрізь однакова, і висловив переконання, що «світло може зазнавати однакових змін, лише зустрічаючи однакове число часток, здатних затримувати промені або розсіювати їх», отже, для поглинання мають значення «не товщини, а маси речовини, що містяться в цій товщині». Цей *другий закон Бугера* набуває велике практичне значення, бо досвід дійсно показав, що у багатьох випадках, коли має місце поглинання світла молекулами газів або молекулами речовини, розчиненої в практично непоглинаючому розчиннику, коефіцієнт поглинання виявляється пропорційним числу поглинаючих молекул на одиницю довжини шляху світлової хвилі або на одиницю об'єму, тобто пропорційний концентрації c . Іншими словами, коефіцієнт абсорбції α виражається співвідношенням: $\alpha = Ac$ і узагальнений закон Бугера матиме вигляд [5]:

$$I = I_0 e^{-Acd}, \quad (2.19)$$

де A — новий коефіцієнт, не залежний від концентрації і характерний для молекули поглинаючої речовини.

Твердження, що A є постійна величина, не залежна від концентрації, називають *законом Бера*, який на підставі своїх вимірів поглинання світла забарвленими рідинами також прийшов до цього висновку (1852 р.). Його фізичний сенс полягає в тому, що поглинаюча здатність молекули не залежить від впливу навколишніх молекул. Закон цей треба розглядувати швидше як правило, бо спостерігаються багаторазові відхилення від нього, особливо при значному збільшенні концентрації, тобто значному зменшенні взаємної відстані між молекулами поглинаючої речовини. Досить часто можна виявити залежність A для розчинених речовин від природи розчинника, що також вказує на вплив навколишніх молекул на поглинальну здатність молекули.

У тих випадках, коли коефіцієнт A можна вважати не залежним від концентрації, узагальнений закон Бугера (157.2) виявляється дуже корисним

для визначення концентрації поглинаючої речовини шляхом вимірювання поглинання, яке може бути виконане дуже точно за допомогою фотометрів складної конструкції. Цим прийомом нерідко користуються в лабораторній і промисловій практиці для швидкого визначення концентрації речовин, хімічний аналіз яких виявляється дуже складним (колориметрія і спектрофотометрія, спектральний аналіз абсорбції).

За останні роки особливий розвиток отримав аналіз молекулярного складу складних сумішей, заснований на вимірюванні поглинання в ультрафіолетовій і в інфрачервоній областях спектру. Спектри поглинання багатьох органічних молекул виявляються дуже характерними, завдяки чому вдається надійно встановлювати як молекулярний склад, так і кількісний вміст окремих компонент в суміші.

Цей метод відрізняється великою чутливістю, бо при малих концентраціях досліджуваної речовини c можна збільшити поглинання за рахунок збільшення товщини шару d . При дослідженні сумішей дуже складного складу виникають проблеми унаслідок накладення смуг поглинання різних речовин. Ця проблема більше виявляється в ультрафіолетовій області, ніж в інфрачервоній, бо, як правило, смуги поглинання в ультрафіолетовій частині спектру ширші, ніж в інфрачервоній. Істотну допомогу при аналізі надає попередня підготовка проби (розгін і деякі інші фізико-хімічні операції), які дозволяють розділити складну суміш на ряд фракцій простішого складу. Нерідко дуже корисним виявляється перехід від рідини до пари, а також вивчення абсорбції при низьких температурах.

Отже, можна зробити висновок, що закони абсорбції світла в основному визначаються властивостями атома або молекули, що поглинає світло, хоча дія навколишніх молекул може значно спотворити результат. Особливо у випадку рідких і твердих тіл вплив оточення інколи радикально змінює абсорбуючу здатність атома внаслідок того, що під дією полів навколишніх молекул поведінка електронів, визначаючих оптичні властивості атомів, змінюється до невпізнання. Особливо разюче в цьому відношенні поведінка металів. Добре відомо, що пари металів, таких, як срібло або натрій, є настільки ж ізолятори,

як і пари (гази) інших речовин, тоді як металеве срібло або натрій є якнайкращими провідниками електрики. Таким чином, поведінка найслабше зв'язаних з атомами електронів в ізольованих атомах металів і в конденсованому металі різко відрізняється. Відповідно до цього металевий натрій не виявляє жодних ознак спектру поглинання, характерного для пари натрію, що зображений на рисунку 2.5.

Амплітуда плоскої хвилі, що поширюється в поглинаючому середовищі на глибину z , виражається співвідношенням

$$I = I_0 e^{(-\frac{2\pi}{\lambda_0} n'' z)} \quad (2.20)$$

Цей закон еквівалентний закону Бугера, бо в даному випадку

$z = d$, а коефіцієнт поглинання α виразиться через $\frac{2\pi}{\lambda_0} n'' z$, оскільки інтенсивність хвилі пропорційна *квадрату* амплітуди. Як ми бачили, при $g = 0$ коефіцієнт n'' (а отже, і α) перетворюється в нуль, тобто середовище, для якого $g = 0$, не поглинає світла.

Якщо інтенсивність світла і амплітуда коливань зарядів досить велика, то повертаюча сила вже не матиме квазіпружного характеру, і атом можна уявити собі як *ангармонічний осцилятор*. З курсу механіки відомо, що при розгойдуванні такого осцилятора синусоїдальною зовнішньою силою (частота ω) в його русі з'являються складові, що змінюються з частотами, кратними ω_1 — подвійними, потрійними і т.д. Нехай власна частота осцилятора ω_0 , що підрахована в гармонійному наближенні, збігається, наприклад, з частотою 2ω . Енергія коливань зарядів в цьому випадку досить велика, вона передається навколишньому середовищу, тобто виникає селективне поглинання світла з частотою, рівною $\omega = \omega_0/2$. Таким чином спектр поглинання речовини, окрім лінії з частотою ω_0 , повинен містити лінії з частотами, рівними $\omega_0/2$, а також $\omega_0/3$ і т.д. Коефіцієнт поглинання для цих ліній збільшуватиметься із зростанням інтенсивності світла.

В рамках квантових уявлень власній частоті коливань ω_0 відповідає частота переходу $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$ між позиціями m і n , що мають енергії E_m і E_n .

Отже, лінії поглинання з $\omega_0/2$ відповідає перехід атома із стану n в стан m з одночасним поглинанням двох фотонів, тобто

$$E_m - E_n = \hbar\omega_{mn} = 2\hbar\omega. \quad (2.21)$$

Лінії $\omega_0/3$ відповідає перехід, що супроводиться поглинанням трьох фотонів і т.д. Це явище отримало назву *багатофотонне поглинання*.

Багатофотонне поглинання може виявлятися досить різноманітно. Якщо, наприклад, речовину опромінювати світлом, у складі якого є спектральні компоненти з частотами ω_1 і ω_2 , то може відбутися поглинання двох фотонів $\hbar\omega_1$ і $\hbar\omega_2$ за умови, що $\omega_1 + \omega_2 = \omega_{mn}$. Відзначимо також, що в результаті поглинання багатьох фотонів оптичний електрон може також відірватися від атома (*багатофотонна іонізація*).

2.1.3 Визначення складу пального оптичним методом

Розглянемо характерні області поглинання ароматичних і неграничних вуглеводнів в ІЧ- області.

ІЧ-спектри поглинання ненасичених зв'язків досить характеристичні. Багато з характеристичних частот подвійних зв'язків знаходяться в області частот валентних коливань С—О і С—С, так що наявність смуги поглинання з характерним значенням частоти ще не можна вважати доказом присутності подвійного зв'язку певного типу, проте відсутність відповідної смуги поглинання однозначно про відсутність неграничних груп.

Арени краще всього виявляються в ІЧ-області по смугах валентних коливань С—Н при 3030 см^{-1} і коливань С=C в області $1600\text{—}1500 \text{ см}^{-1}$. Якщо присутність аренового кільця встановлена, то розташування заступників можна визначити по поглинанню в інтервалах $2000\text{—}1660$, $1250\text{—}1000$ і $1000\text{—}650 \text{ см}^{-1}$. Найбільш важливим є інтервал $2000\text{—}1660 \text{ см}^{-1}$, досліджуючи який можна

отримати досить повні дані про характер заміщення. Решта областей служить для підтвердження і уточнення цих даних.

Ідентифікація карбонових кислот по ІК-спектрам достатньо надійна. Досить швидко можна визначити і кількість карбонових кислот. Кореляції карбоксильної групи приведені в таблиці. 1.

Для визначення кількості кислот можна отримати по калібрувальних пробах залежність між оптичною щільністю і кислотністю нафтопродуктів [2].

Тіоли характеризуються досить слабким поглинанням в ІЧ-спектрах, і в сумішах з нафтопродуктами їх можна визначити лише при досить високих концентраціях.

Таблиця 1 – Характеристичне поглинання карбоксильної групи ІЧ-областіка

Коливання	Частота, см^{-1}
1. Валентні групи ОН карбоксилу:	
1.) вільної	3560-3500
2) зв'язаної	2700-2500
2. С=Щ кислот:	
1) насичених аліфатичних	1725-1700
2) α, β ненасичених	1715-1690
3) ароматичних	1700-1680
4) із внутрішнім водневим зв'язком	1670-1650
Валентні С-О або деформовані ОН	1440-1395
	1320-1211
Деформовані ОН	950-900

Для тіолів характеристичним є поглинання валентних коливань зв'язків S—H і C—SH. Деформаційні коливання зв'язку S—H не можуть бути використані для дослідження, оскільки плоске деформаційне коливання S—H в ІЧ-спектрі не виявляється, а неплоске — слабо поглинає в межах $830\text{—}825\text{ см}^{-1}$, де його важко інтерпретувати через накладення. Деформаційні коливання

зв'язку S—SH повинні поглинати в області частот нижче 400 см^{-1} . Ця область ІЧ-спектрів тіолів поки не вивчена.

У тіолах симетричні валентні коливання зв'язку S—H обумовлюють поглинання в області $2595\text{—}2538\text{ см}^{-1}$ (рисунок 2.6). Поглинання тіолів $C_1\text{—}C_2$ лежить в досить вузькій області ($2567\text{—}2545\text{ см}^{-1}$). Із збільшенням молекулярної маси тіолів поглинання S—H зміщується в область вищих частот. Таким чином, частота поглинання валентних симетричних коливань залежить від індуктивності, мезомерії, конформаційних особливостей структури вуглеводневого скелету. Найімовірніше, індуктивність є головною причиною зміни частоти поглинання, тому існує лінійна залежність між точним значенням частоти і сумою електронегативних заступників в молекулі.

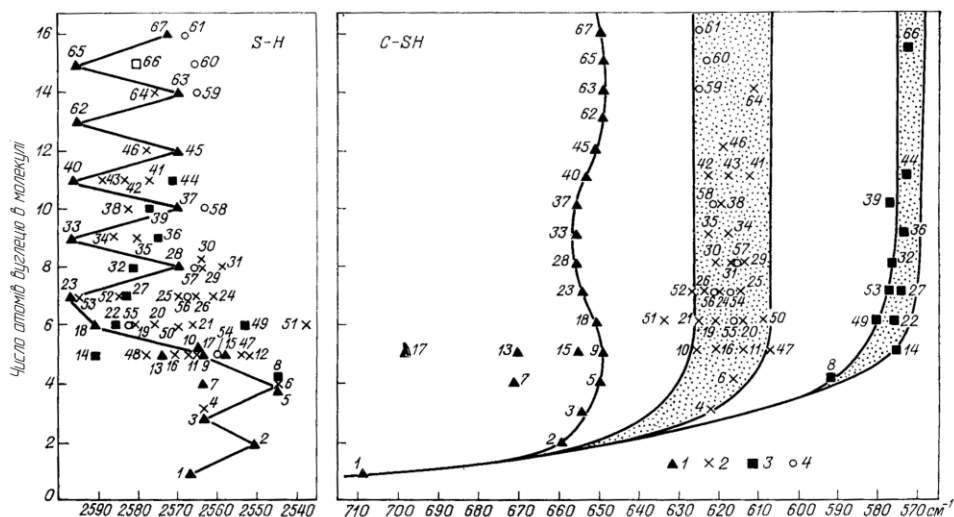


Рисунок 2.6 – Вплив будови тіолів на характеристичне поглинання зв'язків S-H і C-S

Для первинних тіолів $C_7, C_9, C_{11}, C_{13}, C_{15}$ нормальної будови частота поглинання зв'язку S—H має досить точне значення близько 2596 см^{-1} , а $C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}$ зрушена в область менших частот (2570 см^{-1}). Ця ж закономірність спостерігається і для більш низькомолекулярних тіолів, але тільки в області менших частот. Тіоли знепарною кількістю вуглецевих атомів C_1, C_3, C_5 поглинають в межах $2567\text{—}2564\text{ см}^{-1}$, з парним C_2, C_4 — в області $2550\text{—}2545\text{ см}^{-1}$. В 1-гексантиол, S—H- зв'язок якого поглинає при 2591 см^{-1} .

Зв'язок S—H ароматичних тіолів C_7 — C_{16} поглинає в межах 8 см^{-1} (2568 — 2560 см^{-1}); у тіофенолі, ця частота вища — 2584 см^{-1} . Інтенсивність поглинання зв'язку S—H в аліфатичних тіолах закономірно зменшується із збільшенням їх молекулярної маси, відповідно цьому зменшується і коефіцієнт екстинкції (рисунок 2.7).

Первинні, вторинні і третинні аліфатичні насичені тіоли з однаковою молекулярною масою мають практично однакову інтенсивність поглинання зв'язку S—H. На рисунку 2.7 показана, як приклад, інтенсивність поглинання тіолов C_4 і C_{12} ізомерної будови

В порівнянні з аліфатичними циклічні насичені тіоли мають велику інтенсивність поглинання зв'язку S—H і відповідно цьому більший коефіцієнт екстинкції (рисунок 2.7). Із збільшенням числа вуглецевих атомів в циклі інтенсивність поглинання S—H зменшується. Найбільшу інтенсивність поглинання серед циклічних насичених тіолів матиме циклопропантіол. Із збільшенням довжини і числа бічних вуглецевих заступників інтенсивність поглинання зв'язку S—H зменшується, наближаючись до інтенсивності поглинання аліфатичних насичених тіолів. Найбільша інтенсивність поглинання зв'язку S—H характерна для тіофена, що пояснюється специфічною електронною будовою бензолового кільця. Введення в тіофенол металних груп значно зменшує інтенсивність поглинання S—H-зв'язку (приблизно у 4 рази).

Така ж закономірність спостерігається і для тіонафтола і його алкілгомологів, проте інтенсивність поглинання зв'язку S—H цих менше (приблизно у 2 рази) в порівнянні з тіофенолом і його алкілгомологами.

Слід зазначити, що введення метиленової групи в тіофенол зменшує інтенсивність поглинання зв'язку S—H більш ніж в 5 разів (рисунок 2.7). Із збільшенням кількості метиленових груп між атомом сірки і атомом вуглецю бензолового кільця інтенсивність поглинання зв'язку S—H все більш наближатиметься до інтенсивності поглинання аліфатичних тіолів.

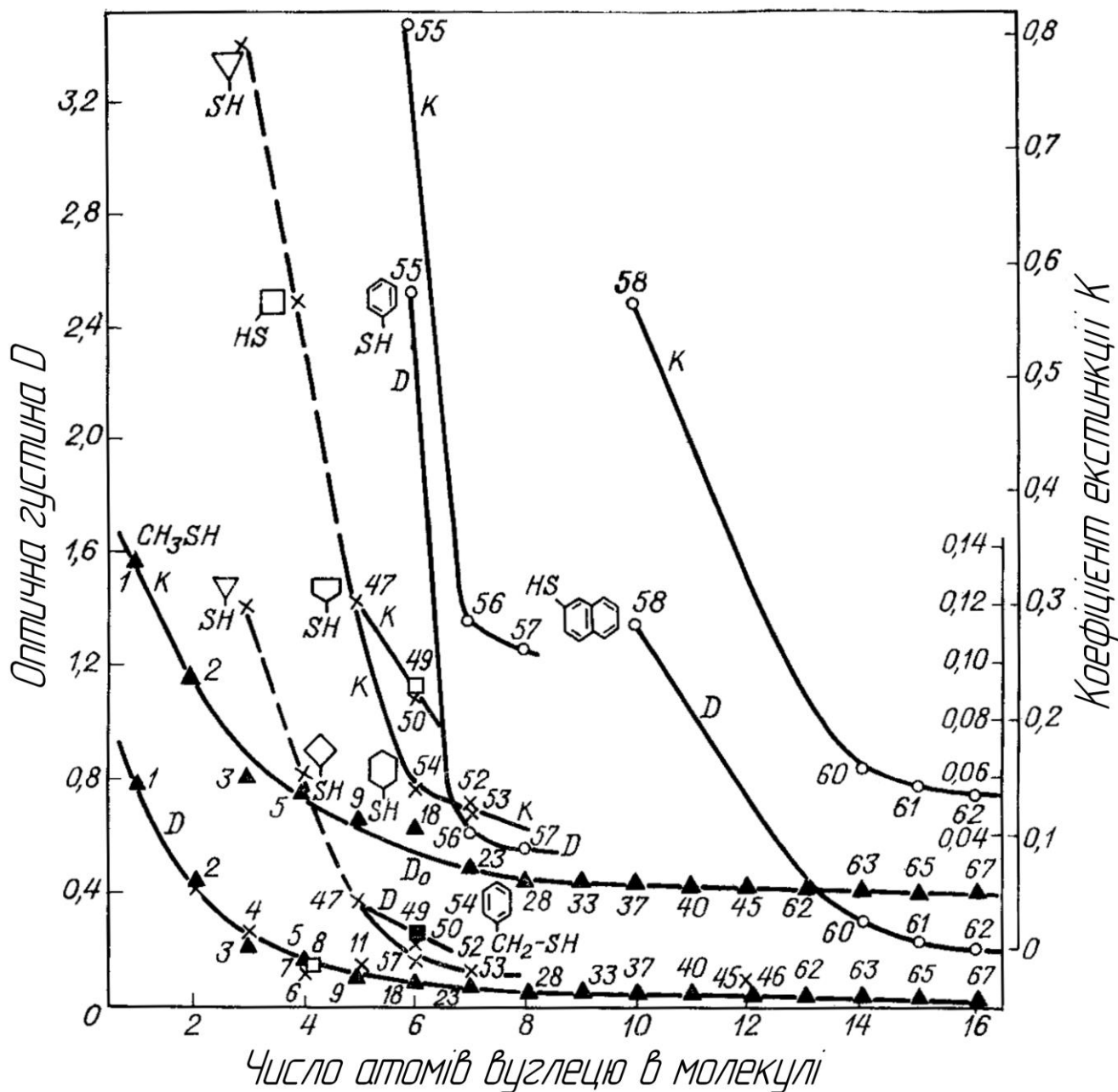


Рисунок 2.7 – Оптична густина та коефіцієнт екстинкції тіолів в області $2595-2538 \text{ cm}^{-1}$

Тіоли на відміну від спиртів, кислот і амінів утворюють слабкі водневі зв'язки. Частота поглинання S—H практично не змінюється в спектрах тіолів в рідкому, газоподібному стані а також в нейтральних розчинниках. Якщо розчинник має основні властивості, то частота поглинання істотно зменшується, що свідчить про збільшення енергії взаємодії функціональної групи розчинника з групою S—H тіола. Калориметрично певна енергія

водневого зв'язку тіолів з полярними розчинниками не перевищує 6,28 кДж/моль.

Валентні коливання C—S тіолів, як відомо, виявляються у вигляді відносно слабкого поглинання в області 700—600 см^{-1} . У дослідженні поглинання валентних коливань C—SH слід розглядати область 700—500 см^{-1} .

В результаті вивчення характеристичного поглинання тіолів встановлено що зв'язки C—S первинних, вторинних і третинних аліфатичних насичених тіолів поглинають відповідно в областях 655—645, 625—615, 590—575 см^{-1} . При збільшенні молекулярної маси тіолів від C_1 до C_5 відбувається суттєве зменшення частоти поглинання, яке для C_1 — C_5 , C_1 —вт C_5 і C_1 —трет C_5 складає приблизно 60, 90 і 130 см^{-1} . Слід зазначити цікаві закономірності поглинання зв'язків C—S в первинних тіолах (рисунок 2.6). Частота поглинання зв'язку C—S в тіолах нормальної будови із збільшенням молекулярної маси систематично зменшується приблизно до C_4 , після цього збільшується до C_9 , потім знову збільшується і зменшується. Найімовірніше, для тіолів ця закономірність буде прослідковуватись і далі. На жаль, відсутність тіолів нормальної будови з молекулярною масою більше 258 не дозволило провести ці дослідження. Слід зазначити також, що із збільшенням «розгалуженості» вуглецевого скелета первинних тіолів частота поглинання зв'язку C—S збільшується, і добре ілюструється тіолами C_5 . Частота поглинання зв'язку C—S ароматичних тіолів практично збігається з відповідною частотою вторинних тіолів.

Інтенсивності поглинання зв'язку C—S первинних, вторинних, а також моноциклічних тіолів відносно невеликі і не суттєво розрізняються за значенням (рисунок 2.8).

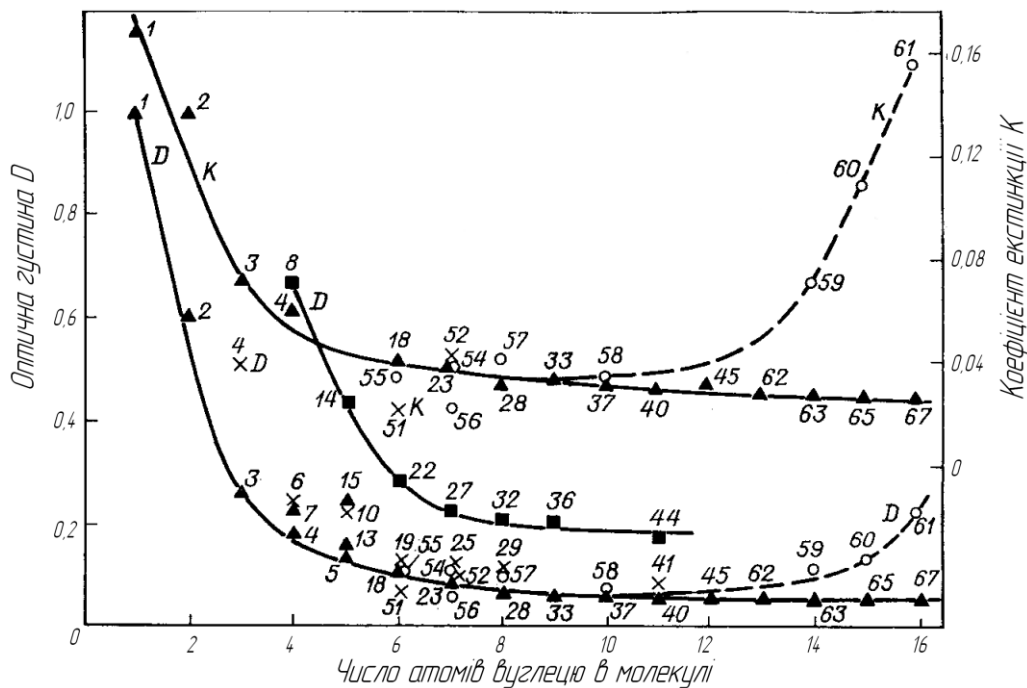
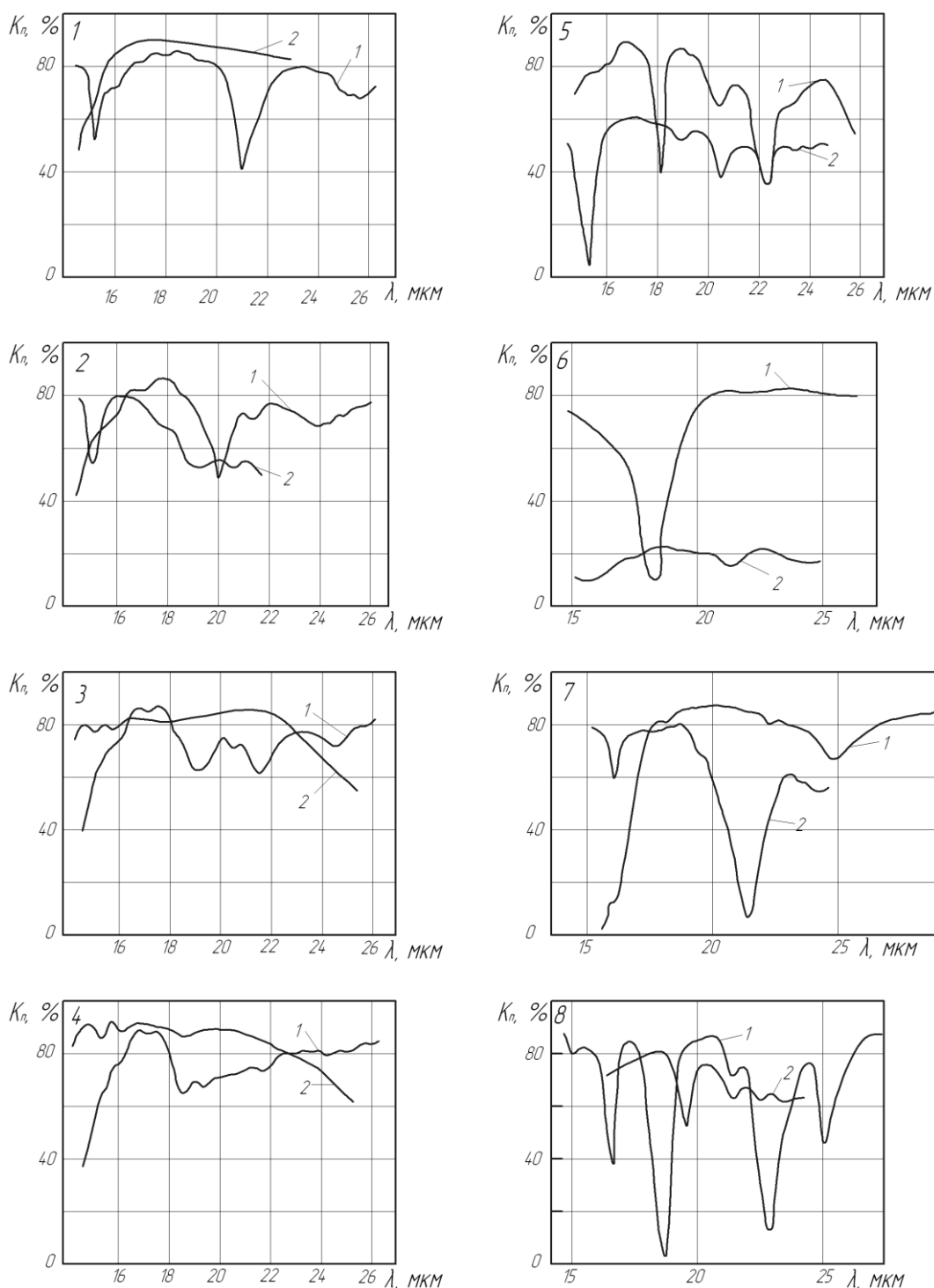


Рисунок 2.8 – Оптична густина та коефіцієнт екстинкції тіолів в області 710-585 cm^{-1}

Варто відзначити, що біля вторинних тіолів із зменшенням молекулярної маси інтенсивність смуги поглинання C—S збільшується в порівнянні з первинними тіолами, а третинних — стає значно більшою. Збільшується також і інтенсивність поглинання зв'язку C—S тіонафтолів у міру збільшення молекулярної маси і розгалуженості вуглеводневого заступника в сусідньому (по відношенню до тіогрупи) положенні, що свідчить про збудження зв'язку C—S внаслідок перерозподілу електронної щільності в молекулі. При інтерпретації зв'язку C—SH необхідно враховувати, що зв'язок C—S інших сіркоорганічних поглинає в цій же області. Тому приведені результати повинні розглядатися комплексно з поглинанням тіолів в короткохвильовій області спектру.

Можливе поглинання зв'язку C—S в області 600—400 cm^{-1} має бути обговорене окремо. Поглинання тіолів нижче 600 cm^{-1} не досліджено. У цій області повинне виявлятися поглинання, обумовлене скелетними коливаннями вуглеводнів. Введення тіольної групи істотно впливає на характер скелетних коливань і відповідно на ІЧ-спектр (рисунок 2.9).



1- н-пентан; н-гептан; н-декан; н-гексадекан; н-бутан; циклогексан;
бензол; метилциклогексан

Рисунок 2.9 – Інфрачервоні спектри вуглеводнів і відповідні їм тіоли в довгохвильовій області

Головною особливістю цього впливу є значне ослаблення або повне усунення основних смуг поглинання скелетних коливань в даній області. Це яскраво виявляється і в циклічних насичених тіолах до C_5 . Наприклад, інтенсивне поглинання кільця циклопентана близько 540 см^{-1} повністю зникає в циклопентантіолі. Вплив тіольної групи на менш напружені цикли позначається

менше. У циклогексантиолі і метилциклогексантиолі смуга поглинання скелетних коливань залишається в цій же області, зрушуючись лише на 20—30 cm^{-1} у бік менших частот. Ці явища швидше всього пояснюються електроакцепторними властивостями вуглецю по відношенню до атомів сірки, які є донорами електронів. Внаслідок цього електронна структура вуглеводневого скелета розпушується і всі частоти зрушуються у бік менших значень. Це зрушення має бути особливо великим в низкомолекулярних аліфатичних і циклічних насичених тіолах (у метантиолі і циклопропантіолі). Відмічені особливості до ароматичних тіолів, можуть і не відноситися із-за специфічної π -електронної структури ароматичних кілець. Повніші уявлення про це можна отримати після квантово-хімічних розрахунків ароматичних тіолів.

Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлені важливі особливості і закономірності поглинання зв'язків S—H і C—S тіолів, які можуть бути використані для ідентифікації і кількісного визначення насичених і ароматичних тіолів.

Даний метод дозволяє визначати октанове число бензину, вміст вологи та сірки. Для дослідження дизельного пального необхідно отримати компоненти, які входять до складу дизельного пального та провести розрахунок ПФ для потрібних частот.

2.2 Розробка функціональної схеми приладу для контролю якості нафтопродуктів

На основі теоретичного обґрунтування прилад для контролю якості нафтопродуктів повинен працювати в інфрачервоній області, тому що в ній розміщені смуги пропускання основних компонентів нафтопродуктів у спектрі поглинання.

Тому в першу чергу в розробленому приладі має бути джерело інфрачервоного випромінювання в якості якого найдоцільніше використати штифт Нернста (блок 4 на функціональній схемі МР.МТ-01.01.000 С2). Оскільки штифт Нернста випромінює широкий діапазон інфрачервоного випромінювання, а кожна з компонентів пального має смугу пропускання на певній довжині хвилі λ_i , то для того щоб здійснювати контроль конкретної i -ї компоненти пального потрібно пропускати через пальне визначену довжину хвилі λ_i . Це можна реалізувати за допомогою набору інтерференційно-поляризованих фільтрів 8, які встановлені на диску 7, що обертається під дією крокового двигуна 3.

Досліджуване пальне 9 буде заливатися в пластикову кювету 10, яка має бути прозорою для інфрачервоного випромінювання. Пройшовши через кювету потік інфрачервоного випромінювання попадає на детектор інфрачервоного випромінювання 15. ЕРС, яку виробляє детектор підсилюється прецизійним підсилювачем постійного струму 16. Підсилений сигнал поступає на АЦП 18. Цифровий код із АЦП обробляється мікропроцесором 19. Результати вимірювань заносяться в блок запам'ятовування даних 20 і виводяться на цифровий індикатор 21.

Кроковий двигун 3 приводиться в дію блоком приводу 2 на який поступають чотирифазні імпульси від комутатора 5.

На комутатор 5 поступають імпульси через ключ 12 від генератора 13.

Для чіткої індикації номера світлофільтру на диску через, який в даний момент проходить інфрачервоне випромінювання з штифта Нернста на рідину 9 і на детектор ІЧВ 15. В диску перед світлофільтром №1 потрібно зробити додатковий отвір, який буде служити для спрацювання фотодіода 11 від світлодіоду 6. Сигнал із світло діоду 11 підсилиться блоком 14 і попаде на формувач імпульсів 17, який виробить керуючий імпульс, що поступить на мікропроцесор.

Після поступлення керуючого імпульсу блоку 17 мікропроцесор 19 відраховує 12 імпульсів із генератора 13, щоб диск 7 повернувся на такий кут при якому центр першого світлофільтру сумістився із віссю пучка

інфрачервоного випромінювання. В цьому положенні мікропроцесор подає сигнал на закривання ключа 12, внаслідок цього кроковий двигун зупиниться на час вимірювання концентрації – і компоненти пального. Після проведення вимірювання концентрації першої компоненти пального на довжині хвилі λ_i результати виводяться на індикатор 21. Тоді мікропроцесор подає сигнал на ключ 12, який відкриється і знову пропустить імпульси з генератора на блок приводу 2, кроковий двигун 3 почне обертати диск 7, мікропроцесор відрахує 25 імпульсів і знову подасть команду на зупинку двигуна і в цей момент 2-й світлофільтр попадає на вісь пучка інфрачервоного випромінювання і почнеться вимірювання на довжині хвилі λ_2 .

Цей процес буде продовжуватись доки не пройде вимірювання на 8-ми визначених довжинах хвиль, тобто для 8-ми компонентів пального.

Запам'ятовані результати можна заносити у персональний комп'ютер для збору, обробки та аналізу даних. Шляхом під'єднання вихідного з'єднувача приладу до вхідного порту ПК.

2.3 Розробка електричної принципової схеми приладу для контролю якості нафтопродуктів

Блок приводу крокового двигуна складається із генератора прямокутних імпульсів побудованого на двох комірках 2& DD7.3, DD7.4 та резисторі VT17. Регулювання частоти здійснюється резистором R38.

Імпульси із генератора після повторювача DD7.2 поступають на комірку DD7.1, яка є керованим ключем, що відкривається при подачі із мікропроцесора на вивід 13 логічної 1, як команди відкривання ключа. Із ключа DD7.1 імпульси поступають на 4-ох фазний розподільувач побудований на D-тригерах за кільцевою схемою із зворотнім зв'язком на елементі 4&HE (мікросхема DD3.1).

4-ох фазні імпульси з повторювачів DD1.1-DD1.4 поступають на ключі, побудовані за схемою Дарнлінгтона (схема загального транзистора) на

транзисторах VT9-VT6. При почерговому відкриванні кожної пари транзисторів буде проходити струм.

Для отримання стабільної напруги +5В, яка живить мікропроцесор використовуємо інтегральний стабілізатор DA1 на мікросхемі KP142EH5A.

В якості джерела ГЧВ було вибрано штифт Нернста, який на схемі позначений як R10. Для коректної роботи штифта Нернста електричною принциповою схемою передбачені резистори R5 і R6. Резистор R6 здійснюватиме попередній підігрів штифта Нернста. В якості детектора інфрачервоного випромінювання вибрано фотодіод VD15 типу АЛ107Б. ЕРС, що буде збуджуватись на цьому детекторі поститиме на вхід прицевійного підсилювача.

Для отримання стабільної напруги ± 15 В яка живить прицевійний підсилювач було вибрано компенсаційний стабілізатор напруги послідовного типу. В даного стабілізатора напруги високий ККД. Він може працювати при сильно змінюваному навантаженні. В наступному питанні здійснено розрахунок і вибір елементної бази даного блока живлення.

В якості прецизійного підсилювача було вибрано інструментальний підсилювач з високим коефіцієнтом подавлення синфазного вхідного сигналу. Резистори R27, R29, R30, R32, що входять до складу підсилювача повинні задовольняти відношення $\frac{R_{30}}{R_{27}} = \frac{R_{32}}{R_{29}}$. Сигнал, що поступає із фотодіода VD15 підсилюється цим підсилювачем і поступає на 2 вивід мікропроцесора. Після чого мікропроцесор обробляє сигнал.

Для керування роботою приладу ми вибрали мікропроцесор типу PIC16F877A. Даний мікропроцесор має вбудований АЦП, що спрощує електричну принципову та монтажну схеми. Зв'язок між мікроконтролером та цифро-аналоговим перетворювачем DD8 реалізований за допомогою цифрової шини I²S. Елементи R36, R37 забезпечують нормальну роботу цифро-аналогово перетворювача DD8. Робоча частота контролера задається за допомогою ланки ZQ1, C9, C10, вона рівна 20 МГц. Зв'язок мікроконтролера та комп'ютера реалізовано за допомогою мікросхеми DD9, яка формує імпульси

потрібної амплітуди для COM порта, по шині R_x , T_x . Елементи C11, C12, забезпечують нормальну роботу мікросхеми DD9. Виведення цифрової інформації та управління рідкокристалічним дисплеєм L-444GD реалізовано в програмі мікроконтролера та здійснюється через виводи 35-40, виводи 4 та 5 призначені для управління рідкокристалічним дисплеєм ИЖКЦ1-1/18. Кнопка SB2 здійснюватиме вивід попередніх результатів дослідження на рідкокристалічний дисплей.

2.4 Розробка конструкції приладу для контролю якості нафтопродуктів

Конструкція приладу для контролю якості нафтопродуктів розроблена на основі функціональної МР.МТ-01.01.00.000 С2 та електричної принципової МР.МТ-01.01.00.000 Е3 схем.

На передній панелі розробленого приладу розміщуємо органи керування даним приладом, а саме 3 перемикачі МТ-1, дві кнопки типу КМ1-1. За допомогою вище названих елементів буде здійснюватись проведення контролю якості пального. Також на передній панелі розміщені блоки цифрової індикації, на які в процесі проведення дослідження будуть виводитись результати контролю. Перший індикатор відобразить відсотковий вміст компоненти в досліджуваному нафтопродукті. Покази другого цифрового індикатора показуватимуть номер компоненти яка зараз досліджується. Для зручності при проведенні контролю бензину на передній панелі розташовано проботримач.

Проботримач призначений для розміщення та підтримування кювети з досліджуванним нафтопродуктом в середині приладу при проведенні дослідження. Проботримач складається із корпусу, панелі, до якої прикріплена ручка, піддона до якого прикручується панель із ручкою. В піддон вставляється заповнена нафтопродуктом кювета. Конструкція піддона забезпечує стійкість кювети при проведенні дослідження. Корпус проботримача кріпиться із внутрішньої сторони приладу до передньої панелі розробленого приладу. В корпусі проботримача зроблено наскрізний отвір діаметром 10мм. В даний отвір із зовнішньої сторони клеюється чорний пластик, який повинен

пропускати інфрачервоне випромінювання. Всі деталі проботримача виконуються із сталі 3 і хромуються.

В якості джерела інфрачервоного випромінювання було вибрано штифт Нернста. Штифт Нернста виготовлений у вигляді циліндрика діаметром 3 мм і завдовжки 20 мм з оксидно-керамічної маси, що складається з оксидів цирконію і ітрію. До кінців циліндрика припаяно електроди з платиного дроту. Нагрівається штифт струмом, що проходить через нього. Оскільки штифт Нернста в холодному стані є діелектриком, то його заздалегідь розігрівають за допомогою спеціальної спіралі. При нагріванні до 400°C штифт стає провідником і під впливом струму, що проходить через нього, нагрівається до 2000 К. У діапазоні довжин хвиль, більших 7 мкм, випромінювач Нернста розглядають як чорне тіло. Для зменшення втрат штифт поміщено в кожух, в якому вмонтовується вікно з матеріалу, прозорого для заданої області випромінювання. Кожух складається із кількох шарів, для зменшення тепловиділення.

Оскільки дослідження нафтопродукту повинні проходити на визначених довжинах хвиль інфрачервоного випромінювання, то після штифта Нернста, який випромінює широкий діапазон ІВЧ розміщено блок світлофільтрів. Він складається із круглого диску, в якому розташовано 8 інтерференційно-поляризованих фільтрів. Перевагою інтерференційно-поляризованих фільтрів є їх здатність до високого пропускання.

Фільтр являє собою набір поляризаторів і кристалічних пластинок, вирізаних паралельно оптичній осі (рисунок 2.10).

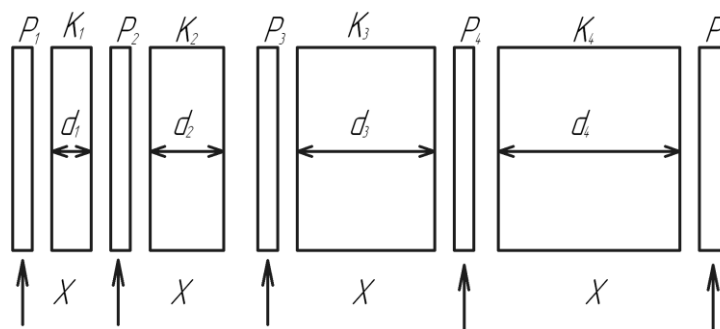


Рисунок 2.10 – Принципова оптична схема ІПФ

Всі поляризатори $P_1, P_2...$ орієнтовані паралельно один одному, а пластинки $K_1, K_2...$ знаходяться в діагональному положенні. Інакше кажучи, головні перерізи пластинок орієнтовані під 45° відносно площини коливань, що пропускаються поляризаторами. На рисунку 2.10 зображений фільтр, що складається з чотирьох комірок. Товщина кристалічних пластинок $K_1, K_2...$ знаходяться в кратному співвідношенні. В наступному розділі приведено розрахунок ІПФ. Також на краю світлофільтра зроблений отвір невеликого діаметру (2мм). Цей отвір призначений для спрацювання фотодіода від світлодіоду.

Для зміни світлофільтрів даний блок закріплений до крокового двигуна ДШИ-200-3. Який забезпечує прокручування блоку світлофільтрів під час проведення контролю якості нафтопродуктів. Кроковий двигун прикріплений у горизонтальному положенні до кронштейну за допомогою чотирьох болтів.

Кронштейн виготовлений із сталі і прикручується до нижньої частини корпусу розробленого приладу. В якості детектора ІЧВ використано світлофільтр, що встановлюється на кронштейні і розміщується з протилежної сторони кювети відносно штифта Нернста, так щоб випромінюване штифтом Нернста ІЧВ проходило через світлофільтр і кювету з досліджуваним бензином і потрапляло на даний детектор. Детектор, який фіксуватиме сигнал з фотодіоду складається з світлодіоду і розміщується на кронштейні внизу під проботримачем.

Дальше в глибині приладу розміщені на кронштейні електронні блоки, які між собою з'єднуються джгутом. Також в приладі є 2 трансформатори.

Для охолодження потужних кремнієвих транзисторів розраховано радіатора.

На задню панель виноситься з'днувач для сполученням із ПК, тримач запобіжника і шнур із вилкою для під'єднання до мережі 220В.

2.4.1 Розрахунок вузла охолодження

Вхідні дані:

Транзистор КТ815А, що працює при температура навколишнього середовища $t_p = 60^\circ C$ в умовах природного повітряного охолодження. Потужність розсіювання транзистора $P = 4Вт$, внутрішній тепловий опір $R_{\text{вн}} = 2K/Вт$, максимально припустима температура $p-n$ -переходу $t_{p-n} = 150^\circ C$. Площа контакту транзистора з радіатором $S_k = 86,58 \cdot 10^{-6} м^2$.

Розрахунок проводимо в наступному порядку:

1. Приймаємо робочу температуру $p-n$ -переходу $t_{p-n} = 140^\circ C$ і визначаємо допустимий перегрів контакту транзистора з радіатором:

$$t_k - t_p = (140 - 60) - 4 \left(2 + \frac{2,2 \cdot 10^{-4}}{86,58 \cdot 10^{-6}} \right) = 62K$$

2. Визначаємо середній перегрів основи радіатора:

$$\Delta t_s = 0,83 \cdot 62 = 51,46K$$

3. Вибираємо голчасто-штирьовий радіатор з параметрами:

$$h = 15мм,$$

$$S_{\text{ш}} = 7мм,$$

$$d = 2мм.$$

4. Знаходимо коефіцієнт ефективної тепловіддачі вибраного радіатора при $\Delta t_s = 51,46K$:

$$\alpha_{\text{эф}} = 49Вт/(м^2 \cdot K)$$

5. Визначаємо середній перегрів основи радіатора Δt_{s0} в другому наближенні. При цьому вибираємо як матеріал радіатора алюміній А7, у якого $\lambda_p = 210Вт/м \cdot K$, а товщину основи радіатора $\delta_p = 2мм$.

$$S_p = \frac{P}{\alpha_{\text{эф}} \cdot \Delta t_s} = \frac{4}{49 \cdot 51,46} = 1,586 \cdot 10^{-3} м^2$$

$$B = \frac{\alpha_{\text{эф}} \cdot S_p}{\lambda_p \cdot \delta_p} = \frac{49 \cdot 1,586 \cdot 10^{-3}}{210 \cdot 0,002} = 0,185$$

$$q = \sqrt{B \left[1,5 - \left(\frac{\text{sh}(2\sqrt{B})}{2\sqrt{B}} \right)^{-1} \right]} = \sqrt{0,185 \left[1,5 - \left(\frac{\text{sh}(2\sqrt{0,185})}{2\sqrt{0,185}} \right)^{-1} \right]} = 0,437$$

$$\Delta t_{s0} = \frac{\Delta t_K S_K / S_p}{\left[sh(q\sqrt{S_K / S_p}) ch^2 \frac{q}{2} / q - ch(q\sqrt{S_K / S_p}) + 1 \right]^2} =$$

$$= \frac{62 \cdot 86,58 \cdot 10^{-6} / 1,586 \cdot 10^{-3}}{\left[sh(0,437\sqrt{86,58 \cdot 10^{-6} / 1,586 \cdot 10^{-3}}) ch^2 \frac{0,437}{2} / 0,437 - ch(0,437\sqrt{86,58 \cdot 10^{-6} / 1,586 \cdot 10^{-3}}) + 1 \right]^2} =$$

$$= 54,877 \text{ K}$$

6. Уточнюємо площу основи радіатора:

$$S_{p0} = \frac{P}{\alpha_{ef} \cdot \Delta t_{s0}} = \frac{4}{49 \cdot 54,877} = 1,488 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$$

Отже, площа голчасто-штирьового радіатора для транзистора КТ815А становить $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$.

2.4.2 Розрахунок інтерференційно-поляризованого фільтру

В розробленому приладі потрібно встановити 8 інтерференційно-поляризованих фільтри (ІПФ). Кожний з яких пропускає тільки певну довжину хвилі ІЧВ, яка відповідає максимальному поглинанню певної компоненти нафтопродукту. Нижче приведений розрахунок ІПФ.

Перш ніж приступити до розрахунку ІПФ, необхідно знати, яка довжина хвилі буде для фільтру робочою, яка має бути ширина смуги пропускання і на якій відстані можуть знаходитися сусідні максимуми. В цьому випадку можна приступити до вибору матеріалів для кристалічних пластинок і розрахунку (числа ступенів, співвідношень товщини пластинок і ін.). Далі визначають допустимі температурні коливання.

ІПФ можуть, виготовлятися з кристалічного кварцу і ісландського шпату. Подвійне променезаломлення ісландського шпату для $\lambda = 656,28 \text{ нм}$ $\mu = n_e - n_o = 0,169$ при 19°C , для кристалічного кварцу $\mu = 0,009$.

Нехай потрібно отримати ширину пропускання $2\delta\lambda = 0,06 \text{ нм}$ для вказаної довжини хвилі. Товщина кварцової пластинки в цьому випадку для останнього ступеня мала б бути 380 мм. Це практично неможливо зробити. Тому в цьому випадку краще всього взяти пластинку з ісландського шпату. За інших рівних умов її товщина буде становити 20 мм. А для забезпечення досить великої

величини $\Delta\lambda$ (наприклад, 65 нм) при використанні ісландського шпату товщину першої пластинки слід узяти рівною 0,04 мм. Але також практично не реально.

Для першої кристалічної пластинки придатний кварц; товщина пластинки з кварцу дорівнюватиме 0,7 мм, що цілком здійснено.

Важливим є питання, з якого номера ступеня слід переходити від кварцу до ісландського шпату. Тут відіграють роль технологічні обмеження, але і різні температурні коефіцієнти подвійного променезаломлення кварцу і ісландського шпату. Для кристалічного кварцу поблизу лінії H_a зсув максимуму складає 0,08 нм на 1°C , а для ісландського шпату 0,04 нм на 1°C .

Якщо ПФ виконаний з різних кристалів, то внаслідок зміни температури від розрахункової відбудеться його зміна. Задамося можливим значенням зміни між кварцовою і шпатовою частинами фільтру, рівним 0,1 відстаней між сусідніми максимумами останнього ступеня фільтру (кварцова пластина). Н температура фільтру міняється в межах $\pm 10^\circ\text{C}$ від розрахованої. Тоді зсув максимумів для кварцового і шпатового ступенів складе $\pm 0,4$ нм. Звідси витікає, що відстань між сусідніми максимумами останнього кварцового ступеня має бути рівною 4 нм. Порядок інтерференції k , в якому повинен працювати цей ступінь, для $\lambda = 656,3$ нм дорівнює 178. Отже, товщина пластини останнього ступеня складає 11,5 мм.

Максимум пропускання може бути центрований па будь-яку довжину хвилі шляхом зміни додаткової різниці фаз $2\pi\varepsilon_i$ тих пір, поки всі $k_i + \varepsilon_i$ не стануть цілими. Величина ε_i , - повинна змінюватись в інтервалі від -0,5 до +0,5.

2.5 Розробка методики проведення контролю якості нафтопродуктів

Включаємо прилад за допомогою відповідного перемикача на передній панелі інструментів. Висуваємо проботримач та дістаємо з нього порожню пластикову кювету. Перевіряємо стан кювети. При необхідності очищаємо її від бруду чи інших по сторонніх об'єктів. Кювета повинна бути сухою, без залишків іншого нафтопродукту чи речовин за допомогою яких здійснювалось очищення кювети. При необхідності промиваємо кювету спочатку очищеним

бензином, потім розчином поверхнево-активних речовин. Після того промиваємо проточною водою, тоді споліскуємо дистильованою водою і сушимо. Після цього заповнюємо кювету досліджуваним нафтопродуктом. Заповнення проводиться акуратно, так щоб не розлити нафтопродукт на зовнішню сторону кювети. Після заповнення вставляємо її у піддон проботримача та засуваємо проботримач у початкове положення. Перед початком дослідження потрібно нагріти штифт Нернста. Ця операція здійснюється за допомогою перемикача «Нагрів» і займає 10-15 хвилин. Після цього необхідно вибрати режим дослідження.

В даному приладі є два режими дослідження: ручне та автоматичне. Дані режими вибираються за допомогою відповідного перемикача на передній панелі приладу. В автоматичному режимі проведенням дослідження керує мікропроцесор, виводячи на блоки індикації оброблені результати вимірювань. В ручному режимі дослідження нафтопродукту можна вибрати складові контролю та їх кількість.

В даному розробленому приладі можливий контроль бензину за 8 компонентами, а саме:

- н-пентан;
- н-гептан;
- н-декан;
- н-гексадекан;
- н-бутан;
- циклогексан;
- бензол;
- метилциклогексан.

Кожна із вище перерахованих компонент входить в склад бензину в різному кількісному співвідношенні. Отже вибираючи ручний режим дослідження можна здійснювати контроль бензину тільки на певні компоненти, якщо при певних обставинах це стало потрібно.

Вибравши потрібний режим натискаємо перемикач «Пуск». Після натискання на вище згаданий перемикач починається процес дослідження нафтопродукту. Цей процес триватиме декілька хвилин.

В цей час ми будемо бачити на індикаторі 2 номер компоненти, що досліджується. А на індикаторі 1 буде відображатись % вміст даної компоненти в бензині. Покази на індикаторах будуть змінюватись із зміною компоненти. Тобто коли прокрутився блок світлофільтрів на наступну компоненту на індикаторі 2 зміниться номер компоненти, а на індикаторі 1 відобразиться відсотковий вміст компоненти в досліджуваному бензині.

Отримані результати дослідження під час виводу на індикатори 1 та 2 зберігаються в пам'яті приладу. За допомогою кнопки «Пам'ять» можна здійснити перегляд результатів дослідження. При натисканні на дану кнопку на індикаторах 1 та 2 відображаються результати останнього дослідження 1-ї компоненти. При кожному наступному натисканні на індикаторах буде змінюватись компонента. При натисканні 9 разів ми вийдемо з програм перегляду результатів дослідження.

Отримавши результати дослідження вимикаємо нагрів штифта Нернста та вимикаємо прилад. Після цього висуваємо проботримач і витягуємо з нього кювету із досліджуваним нафтопродуктом. Нафтопродукт із кювети видаляємо. Кювету очищаємо від залишків нафтопродукту на стінках. Чисту і суху кювету встановлюємо в піддон і закриваємо проботримач.

3 МЕТРОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРИСТРОЮ ДЛЯ КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ НАФТОПРОДУКТІВ

3.1 Загальний аналіз видів похибок

Забезпечення високої точності вимірювань — важке завдання, і вирішення його належить сфері метрологічного забезпечення. Дослідника, чи технолога цікавить в кінцевому результаті похибка отриманих ними результатів вимірювання. Проте ця похибка складається з багатьох складових. Різновидність прояву похибок та причин їх виявлення викликало необхідність поділу цих складових на певні типи.

Похибка результату вимірювань — це відхилення результатів вимірювання від істинного (дійсного) значення вимірюваної величини.

Аналізуючи причини виникнення похибок, необхідно в першу чергу виділити ті з них, які суттєво впливають на результат вимірювання.

В залежності від форми вираження розрізняють абсолютну і відносну похибки. Абсолютною називають похибку, яка показує на скільки результат вимірювання відрізняється від істинного значення вимірюваної величини [19].

Тобто:

$$\Delta = A - X_{icm} \quad (3.1)$$

де Δ — абсолютна похибка вимірювань;

A - результат вимірювання;

X_{icm} - істинне значення вимірюваної величини.

Абсолютна похибка виражається в тих же одиницях, що й вимірювальна величина.

Відносна похибка вимірювань представляє собою відношення абсолютної похибки вимірювання до істинного значення вимірюваної величини. Відносну похибку визначають в процентах за формулою:

$$\delta = \frac{A - X_{icm}}{X_{icm}} \cdot 100 = \frac{\Delta}{X_{icm}} \quad (3.2)$$

До похибок засобів вимірювання належать інструментальні похибки, методичні похибки.

Інструментальні похибки є в кожному засобі вимірювань, вони можуть бути визначені при його випробуваннях і занесені в паспорт на цей засіб.

Методичні похибки - це такі похибки, які пов'язані з вибраним методом вимірювань даної величини.

В залежності від умов і режимів вимірювання розрізняють статичну і динамічну похибки засобу вимірювання. Статичною називають похибку, яка не залежить від швидкості зміни вимірюваної величини в часі. Статична похибка засобу вимірювання виникає при зміні за його допомогою постійної величини.

Динамічною називають похибку, яка залежить від швидкості зміни вимірюваної величини в часі. Виникнення динамічної похибки зумовлене інерційністю елементів вимірювальної ланки засобу вимірювання, тобто тим, що перетворення в вимірювальній ланці не відбуваються миттєво, а потребують певного часу.

Динамічною похибкою засобу вимірювання є різниця між похибкою засобу вимірювання в динамічних умовах та його статичною похибкою, яка відповідає значенню величини в даний момент часу.

В залежності від характеру виявлення, можливості усунення і причин виникнення розрізняють систематичну та випадкову похибки. Систематичною називають складову похибки вимірювань, яка є постійною або закономірно змінюється при повторних вимірюваннях однієї і тієї ж величини. Причинами виникнення систематичної складової похибки вимірювань (систематичних похибок) є: відхилення параметрів реального засобу вимірювання від розрахованих значень передбачених схемою; нерівноваженість певних деталей засобу вимірювання відносно їх осі обертання, яке призводить до додаткового обертання за рахунок зазорів, що є в механізмі; похибка градування або деякий зсув шкали; знос робочих поверхонь деталей засобу вимірювання; старіння деталей; несправність засобу вимірювання і т. д. Ззовні систематичну похибку неможливо виявити. Виявити її можна тільки при повірці шляхом порівняння робочих засобів вимірювання з зразковими.

Випадковою називають складову похибки, яка змінюється випадково при повторному вимірюванні однієї і тієї ж величини. Випадкова похибка виникає при одночасній дії багатьох джерел, кожне з яких саме по собі непомітно впливає на результат вимірювань, а сумарний вплив всіх джерел може бути достатньо великим, тобто це така похибка, яка не може бути передбачена ні по знаку ні по величині.

Поряд з систематичною та випадковою похибками існує ще і прогресуюча похибка. Прогресуюча похибка змінюється в часі і ця зміна залежить від зміни характеристик окремих елементів засобу вимірювання.

Систематичне відхилення експериментальних даних від вибраної характеристики засобу вимірювання називають похибкою адекватності.

Проте є також і похибка градування, яка залежить від тих похибок взірцевих засобів вимірювання за допомогою яких здійснювалося експериментальне градування робочого засобу вимірювання.

Похибки засобу вимірювань, які залежать від величини вхідного сигналу називаються мультиплікативними, а ті що не залежать - адитивними.

Похибка квантування характерна для цифрових засобів вимірювання, яка виникає при наявності дискретних перетворювачів.

Похибка квантування Δ_k є методичною похибкою самого виміру. Похибка від квантування рівна різниці між результатом виміру без попереднього перетворення величини сигналу x_N і дійсним значенням величини сигналу X :

$$\Delta_k = x_N - X \quad (3.3)$$

Похибка від квантування Δ_k по характеру зміни може бути систематичною і випадковою.

3.2 Аналіз похибок приладу для контролю якості нафтопродуктів

Точність контролю якості нафтопродуктів за допомогою оптичного методу визначається похибкою, обумовленою (як і в будь-якому приладі непрямого вимірювання) методичною, систематичною, інструментальною і

випадковою складовими.

Систематична похибка закладена в похибці при оцифруванні інфрачервоних спектрів пропускання компонентів бензину, оскільки сучасна техніка хоч знаходиться на досить високому рівні і дозволяє забезпечити досить велику точність оцифрування, але використовувані нами засоби своїми власними похибками будуть впливати на результуючу систематичну похибку. Систематичну похибку можна визначити вимірюванням зразкового бензину.

Також слід зазначити, що систематична похибка буде ще визначатись похибкою приймаючого детектора. Цю похибку можна мінімізувати вибравши точний детектор. В якості детектора є фотодіод. І чим більш точніший фотодіод буде обрано, тим менший вплив він матиме на результати вимірювання.

Випадкова похибка буде залежати від температури, відносної вологості та чистоти кювети. Також випадкова похибка буде залежати від дотримання методики проведення контролю, оскільки при не виконанні цієї методики нафтопродукти будуть змінювати свій склад, що призведе до невірних результатів вимірювання. Коливання напруги мережі впливає на штифт Нернста і на потік ІЧВ.

Інструментальна похибка повністю визначається якістю підсилювального і вимірювального блоків приладу для контролю якості нафтопродуктів. На неї впливають такі характеристики, як частота смуги пропускання підсилювача, лінійність і стабільність вимірювача часових інтервалів, число розрядів в цифровому індикаторі і т.п. Сучасний рівень електроніки дозволяє звести інструментальну похибку до десятих і сотих доль відсотка, що дає можливість практично не враховувати її при оцінці сумарної похибки приладу.

До складу методичної похибки входить декілька складових. Дана похибка буде мати місце при отриманні графіка поглинання для кожної компоненти, оскільки дані графіки визначатимуться експериментальним методом, який міститиме певну похибку. Закон Бугера згідно формули 2.19 матиме методичну похибку. Оскільки існують певні відхилення від формули. Із

вище описаного можна зробити висновок, що методичну похибку можна мінімізувати шляхом проведення точних експериментальних дослідження на спектрофотометрі.

3.3 Розрахунок сумарної похибки приладу для контролю якості нафтопродуктів

Електронний блок, а саме інструментальний підсилювач розробленого приладу для контролю якості нафтопродуктів здійснює найбільший вплив на сумарну похибку всього приладу, і необхідно здійснити розрахунок сумарної похибки цього блоку.

Здійсню розрахунок сумарної похибки по блоку прицезійного підсилювача, а значення похибок інших блоків візьму стандартні [18].

Для розрахунку сумарної похибки необхідно перейти до СКВ кожної складової σ_i . Для цього визначаємо абсолютну похибку по напрузі кожного елемента за формулою:

$$\Delta_{U_i} = \frac{\delta_i U_{ном.i.}}{100} . \quad (3.4)$$

В таблиці 3.1 виписані всі елементи блоку прицезійного підсилювача, їх номінали і відхилення від номінального значення γ_i або відносні похибки δ_i .

Також в даній таблиці наведені результати розрахунків за формулою (3.4).

Переходимо до СКВ σ_i , кожного елемента через коефіцієнт Стюдента z , вважаючи, що розподіл похибок всіх елементів є нормальним, для якого $z = 1,96$:

$$\sigma_i = \frac{\Delta_i}{z} . \quad (3.5)$$

Результати розрахунків за формулою (3.5) приведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.1 - Значення елементів електричного блоку

Позначення елемента	Номінал	$\delta, \%$	$U_{ном.i.}, В$	$\Delta_i, В$
1	2	4	5	6
R14	135 Ом	0.1	15	0,015

R24	10 кОм	0.1	15	0,015
R25	10 кОм	0.1	15	0,015
R27	22 кОм	0.1	15	0,015
R29	22 кОм	0.1	15	0,015
R30	10 кОм	0.1	51	0,015
R32	10 кОм	0.1	15	0,015
VD15		1.3	15	0,195
DA2		1.5	15	0,225
DA3		1.5	15	0,225
DA4		1.5	15	0,225

Таблиця 3.2 - Результати розрахунку СКВ кожного елемента

Позначення елемента	σ_i
R14	0,00765
R24	0,00765
R25	0,00765
R27	0,00765
R29	0,00765
R30	0,00765
R32	0,00765
VD15	0,1
DA2	0,115
DA3	0,115
DA4	0,115

Просумуємо СКВ:

$$\sigma_{\Sigma} = \sqrt{\sum \sigma_i^2} \quad (3.6)$$

Знайдемо за формулою (3.6) суми СКВ для різних елементів:

$$\sum \sigma_{Ri}^2 = 0.00287$$

$$\sum \sigma_{VDi}^2 = 0.01$$

$$\sum \sigma_{DAi}^2 = 0.119$$

Отже, остаточно, за (3.6) отримуємо:

$$\sigma_{\Sigma} = \sqrt{0.00287 + 0.01 + 0.119} = 0.363$$

Обчислимо сумарну абсолютну похибку:

$$\Delta_{\Sigma} = \sigma_{\Sigma} \cdot z, \quad (3.7)$$

де z коефіцієнт Стюдента для НЗР згідно з центральною граничною теоремою теорії ймовірності, яка стверджує, що розподіл випадкових величин (похибок) буде близьким до нормального кожний раз, коли результати спостережень формуються під впливом великої кількості незалежно діючих факторів, кожний із яких лише незначно впливає на результат в порівнянні із сумарною дією всіх інших факторів [20].

Отже, за (3.7) отримуємо:

$$\Delta_{\Sigma} = 0.363 \cdot 1.96 = 0.71$$

Обчислимо сумарну відносну похибку:

$$\delta_{\Sigma} = \frac{\Delta_{\Sigma}}{U_{\text{вих.ном}}} \cdot 100 = \frac{0,71}{220} 100 = 0,32\% .$$

ВИСНОВКИ

В першому розділі магістерської роботи проаналізовано всі існуючі на даний момент методи контролю якості бензину. Вказані їхні позитивні та негативні сторони.

В даній магістерській роботі було теоретично обґрунтовано можливість контролю якості пального оптичним методом. Оцифровано графік n-гептану компонентів бензину для проведення дослідження якості нафтопродукту. Наведено графіки і інших компонентів бензину.

Також було розроблено функціональну та електричну схеми даного приладу. Для оброблення результатів використано мікропроцесор типу PIC16. На основі вище вказаних схем розроблено конструкцію приладу для контролю якості нафтопродуктів. Здійснено розрахунок вузла охолодження та інтерференційно-поляризованого фільтру.

Також було розроблено методику проведення контролю якості бензинів.

У третьому розділі здійснено метрологічний аналіз спроектованого приладу. Проаналізовано види похибок, які присутні при проведенні контролю якості нафтопродукту. Здійснено розрахунок сумарної похибки спроектованого приладу.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ НА ДжЕРЕЛА

1. ДСТУ ISO 5164:2012 Нафтопродукти. Паливо моторне. Визначення детонаційних характеристик дослідним методом (ISO 5164:2005, IDT)
2. Чабанний В. Я., Магопець С. О., Мажейка О. Й. Паливо-мастильні матеріали, технічні рідини та системи їх забезпечення. Кн. 2. Системи забезпечення якості паливо-мастильних матеріалів. Кіровоград: Центрально-Українське вид-во, 2008. – 500 с.
3. Курта С.А. Основи нафтохімії / Сергій Андрійович Курта — Івано-Франківськ: Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2020 —193 с.
4. Кучерук І.М. Загальний курс фізики : у 3-х т. / Т.3. Оптика. Квантова фізика / І.М. Кучерук, І.Т. Горбачук, П.П. Луцик. – Київ.: Техніка, 2006. – 520 с.
5. Стадник В. Й. Оптика. Елементи атомної та ядерної фізики. Навчальний посібник з грифом МОНМСУ / Стадник В. Й. – Львів : Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2008 – 336 с.
6. Вербицький Є.В.. Система електроживлення електронної апаратури. навчальний посібник / К.:НТУУ «КПІ». 2016. – 180 с.
7. Осадчук В.С., Осадчук О.В. О 72 Транзистори. Навчальний посібник — Вінниця: ВДТУ, 2003. — 207 с.
8. Плоткін Я.Д., Янушкевич О.К. Організація і планування виробництва на машинобудівному підприємстві: Навч. видання. – Львів: Світ, 1996. – 352 .,
9. Електроживлення електронних засобів: Практикум [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 171 "Електроніка" / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; укладачі В. В. Макаренко, В. В. Пілінський, В. Б. Швайченко. – Електронні текстові данні (1 файл: 3,9 Мбайт). – К. : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 110 с.
10. Заболотний О.В., Марчук В.І., Караченцев В.Є. Проектування електронних пристроїв: навчальний посібник – Луцьк: РВВ Луцького НТУ, 2018 – 360с. У навчальному посібнику розглядаються необхідні відомості

11. 5. Колонтаєвський Ю.П., Сосков А.Г. Промислова електроніка та мікросхемотехніка: теорія і практикум: Навч. посіб. 2-е вид. – К.: Каравела, 2004, - 432 с.

12. Кісіль І.С. Конструювання вимірювальних приладів: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів / І.С. Кісіль – Івано-Франківськ: Видавництво "Факел", Івано-Франківськ, 2004. – 328 с.

14. Дорожовець М. та ін. Основи метрології та вимірювальної техніки: У 2 т. / М. Дорожовець, В. Мотало, Б. Стадник, В. Василюк, Р. Борек, А. Ковальчик; За ред. Б. Стадника. — Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2005. — Т. 1. Основи метрології. — 532 с.

15. Кісіль І.С. Метрологія, точність і надійність засобів вимірювань: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів. – Івано-Франківськ: В-во „Факел”, Івано-Франківськ, 2002. – 400 с.

16. Поліщук Є.С. Метрологія та вимірювальна техніка – Л.: В-во „Бескид Біт”, 2003. – 545 с.

Додатки

ДОДАТОК А

Оцифрований інфрачервоний спектр n-гептану

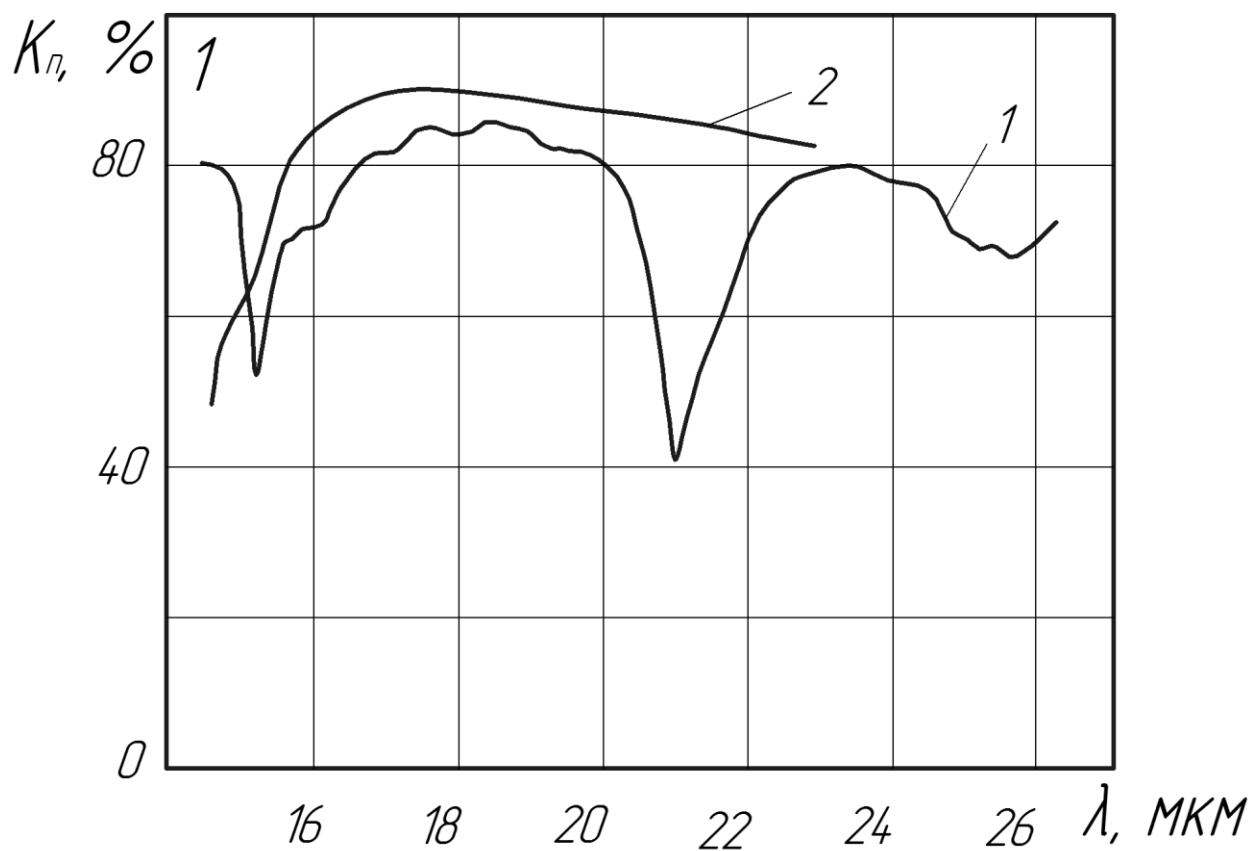
λ , мкм	% вміст		77.8055		85.5096
	42.4182		78.710		85.2260
	43.2554		79.4644		84.8652
	44.2303		80.0744		84.3109
	45.5235		80.5733		83.4778
	47.0705		81.0439		82.7305
	48.8085		81.4467		82.0203
	50.5365		81.7447		81.4407
	52.0641		82.0326		80.9889
	53.3890		82.0912		80.6041
	54.6517		82.1265		80.2737
	55.920		82.1539		80.0212
	57.4147		82.1526		79.8094
	59.0302		82.120		79.5942
	60.4029		82.0716		79.3289
	61.4534		82.0227		78.9856
	62.2619		81.9885		78.5835
	62.9264		81.9841		78.1353
	63.5177		81.9943		77.6631
	64.0599		82.0108		77.1540
	64.5674		82.0504		76.5973
	65.0495		82.1343		76.0089
	65.5132		82.2918		75.4062
	65.9639		82.5312		74.7758
	66.3928		82.840		74.1128
	66.7896		83.1950		73.4150
	67.1627		83.5620		72.680
	67.5188		83.9776		71.9035
	67.8630		84.4811		71.0488
	68.1998		84.9751		70.1129
	68.5332		85.3694		69.1314
	68.8671		85.6637		68.1574
	69.2053		85.9185		67.2267
	69.5519		86.1284		66.2985
	69.9114		86.2851		65.3774
	70.2832		86.3876		64.4757
	70.6422		86.4492		63.6162
	70.9945		86.4804		62.8096
	71.3503		86.4885		62.0043
	71.7208		86.4786		61.1448
	72.1195		86.4506		60.1626
16	72.5664		86.4010		59.0795
	73.0886		86.3286		57.7110
	73.6727	18	86.2311		54.4522
	74.3580		86.1044		52.5632
	75.3829		85.9423		49.8313
	76.7961		85.7442	20	48.7339

	49.3942
	50.5807
	51.8623
	53.1603
	54.4040
	55.6276
	56.8757
	58.1195
	59.5039
	61.2507
	62.6113
	63.7712
	64.8605
	65.8493
	66.7934
	67.7627
	68.9028
	70.3301
	71.3225
	71.9910
	72.5396
	72.9102
	73.1947
	73.3368
	73.2422
	72.9820
	72.6513
	72.3209
	71.8956
	71.5423
	71.3467
	71.2206
	71.1501
	71.1352
	71.1712
	71.2716
	71.4841
	71.8111
	72.1840
	72.6648
	73.2853
	73.9510
	74.5253
	75.0858
	75.6213
	76.0407
	76.3380
	76.5769
	76.7558
22	76.8607
	76.8959
	76.8876

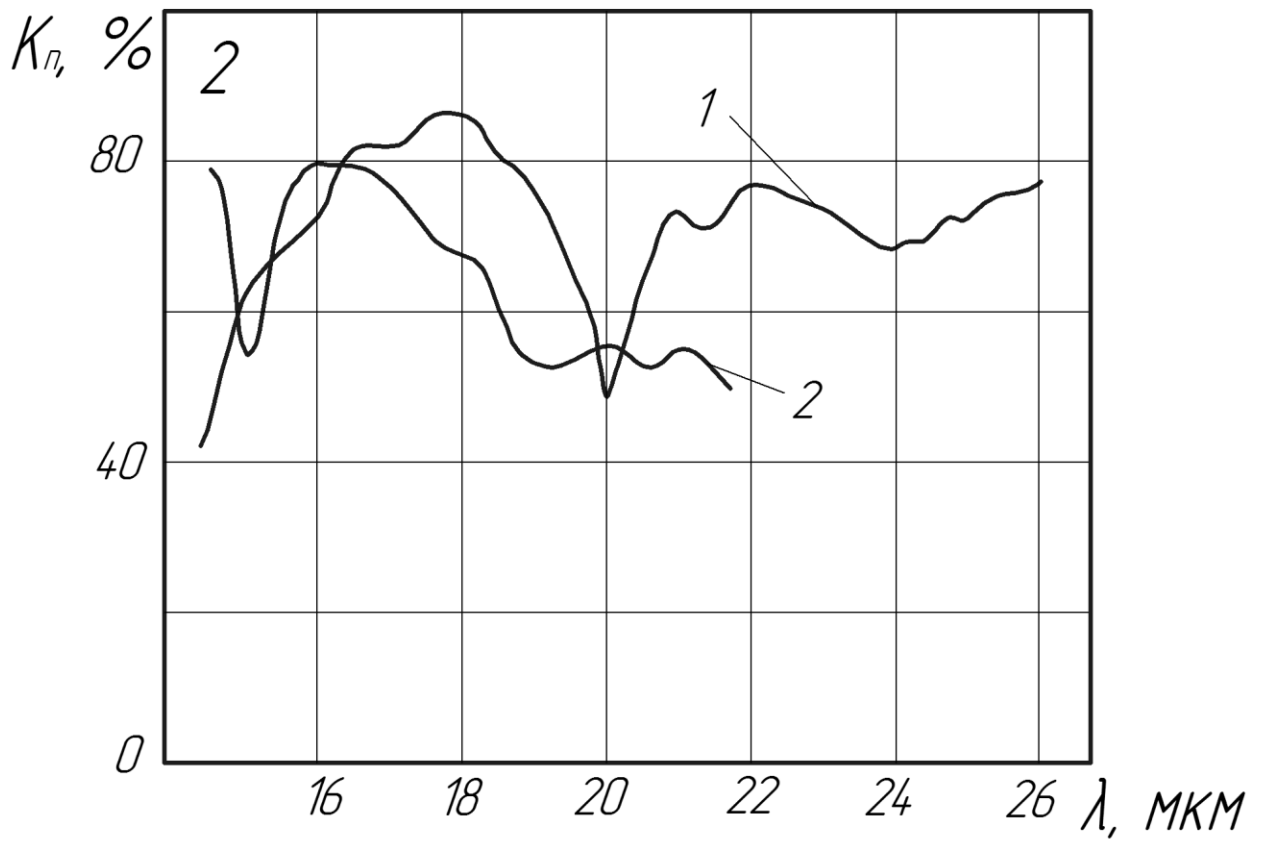
	76.8554
	76.8107
	76.7407
	76.6470
	76.5333
	76.4015
	76.2342
	76.0366
	75.8258
	75.6207
	75.4387
	75.2739
	75.1178
	74.9677
	74.8209
	74.6749
	74.5273
	74.3815
	74.2422
	74.1028
	73.9563
	73.7956
	73.6161
	73.4235
	73.2187
	72.9998
	72.7620
	72.5076
	72.2402
	71.9639
	71.6832
	71.4026
	71.1089
	70.8006
	70.4906
	70.1916
	69.9152
	69.6581
	69.4005
	69.1545
	68.9321
	68.7432
	68.5956
	68.4775
	68.3782
	68.3241
	68.3559
24	68.5275
	68.7943
	69.0735
	69.2811
	69.3699

	69.3782
	69.3501
	69.3178
	69.3137
	69.3805
	69.5622
	69.8366
	70.1891
	70.5970
	71.0737
	71.6622
	72.0439
	72.3112
	72.5025
	72.5995
	72.5363
	72.3751
	72.2126
	72.150
	72.280
	72.5667
	72.9448
	73.3168
	73.6458
	73.9964
	74.3318
	74.6177
	74.8558
	75.0662
	75.2497
	75.4067
	75.5339
	75.6220
	75.6849
	75.7379
	75.7946
	75.8675
	75.9390
	76.010
	76.0937
	76.2048
	76.3571
	76.5428
	76.7630
26	77.0209

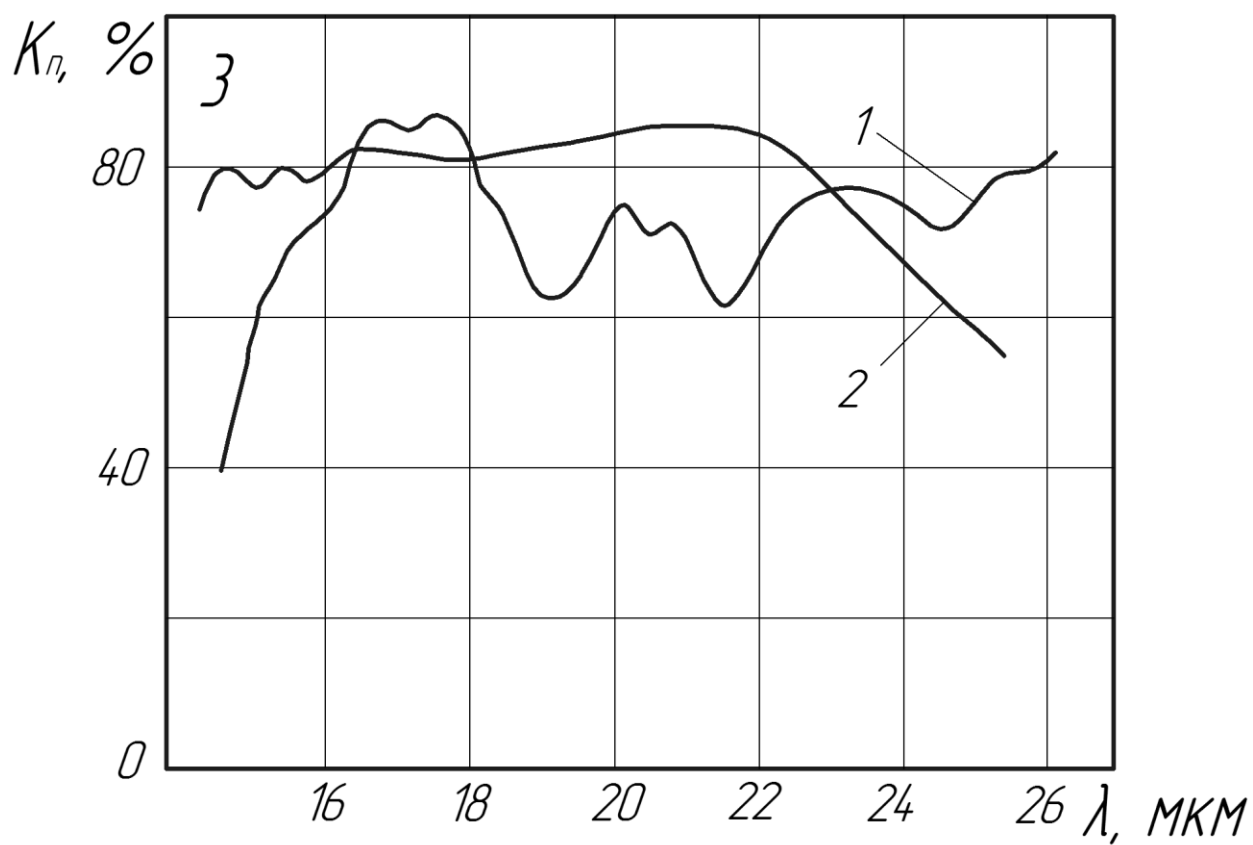
Додаток Б
Інфрачервоні спектри вуглеводнів



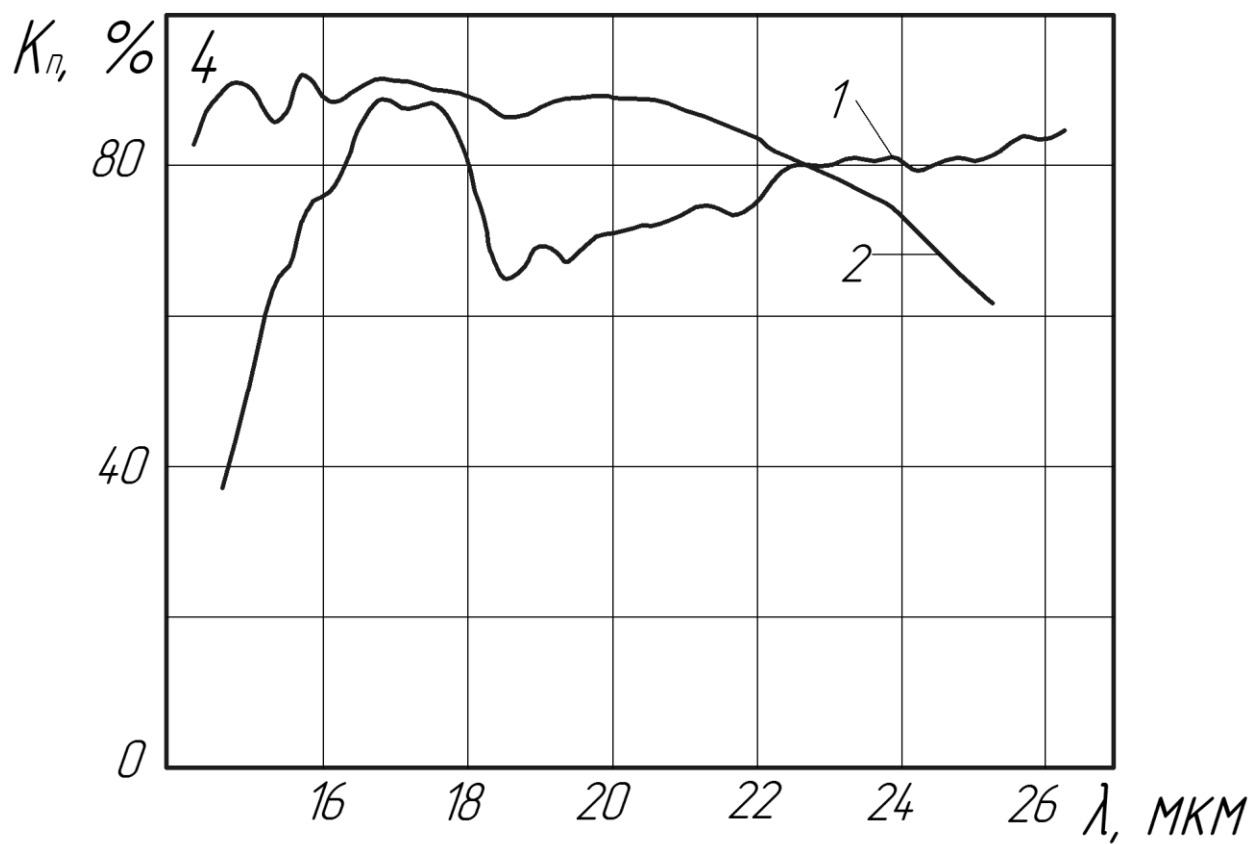
1- н-пентан;



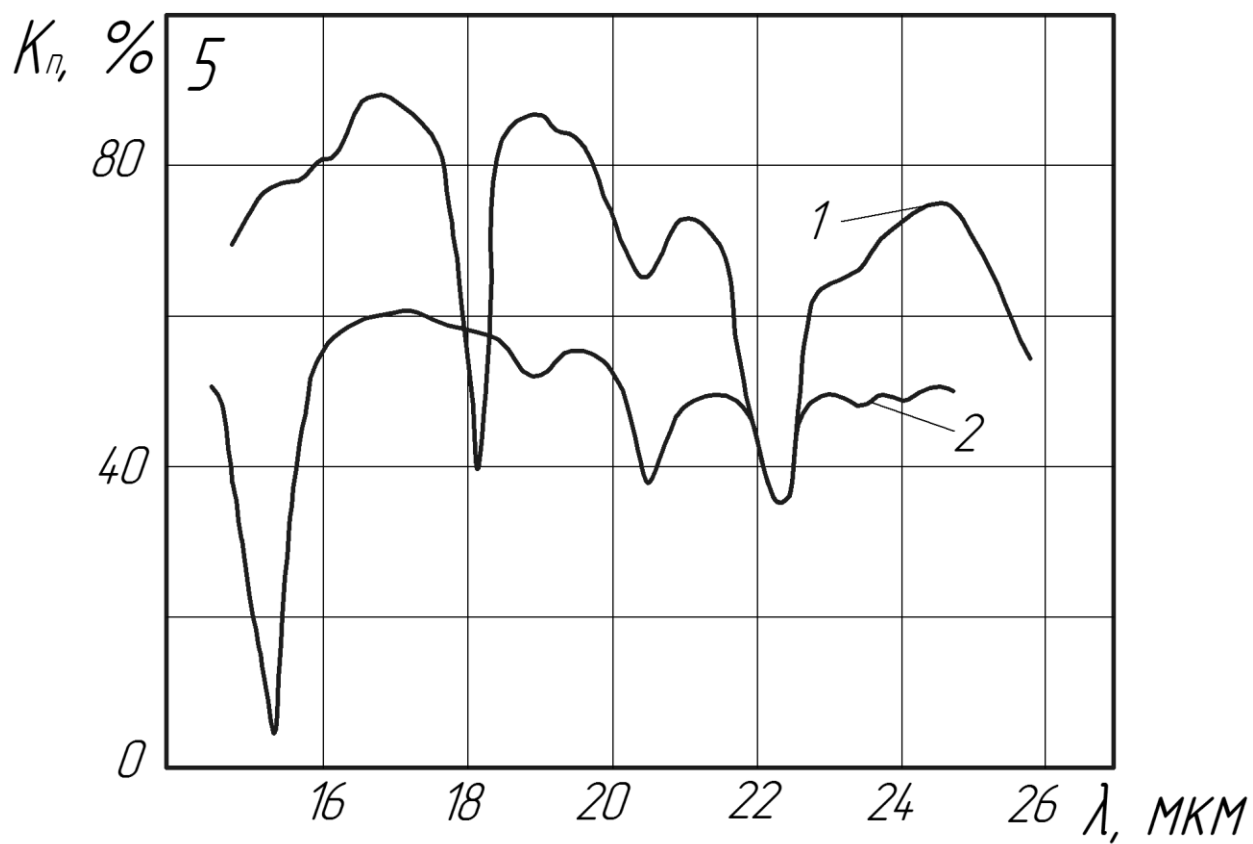
2- н-гептан;



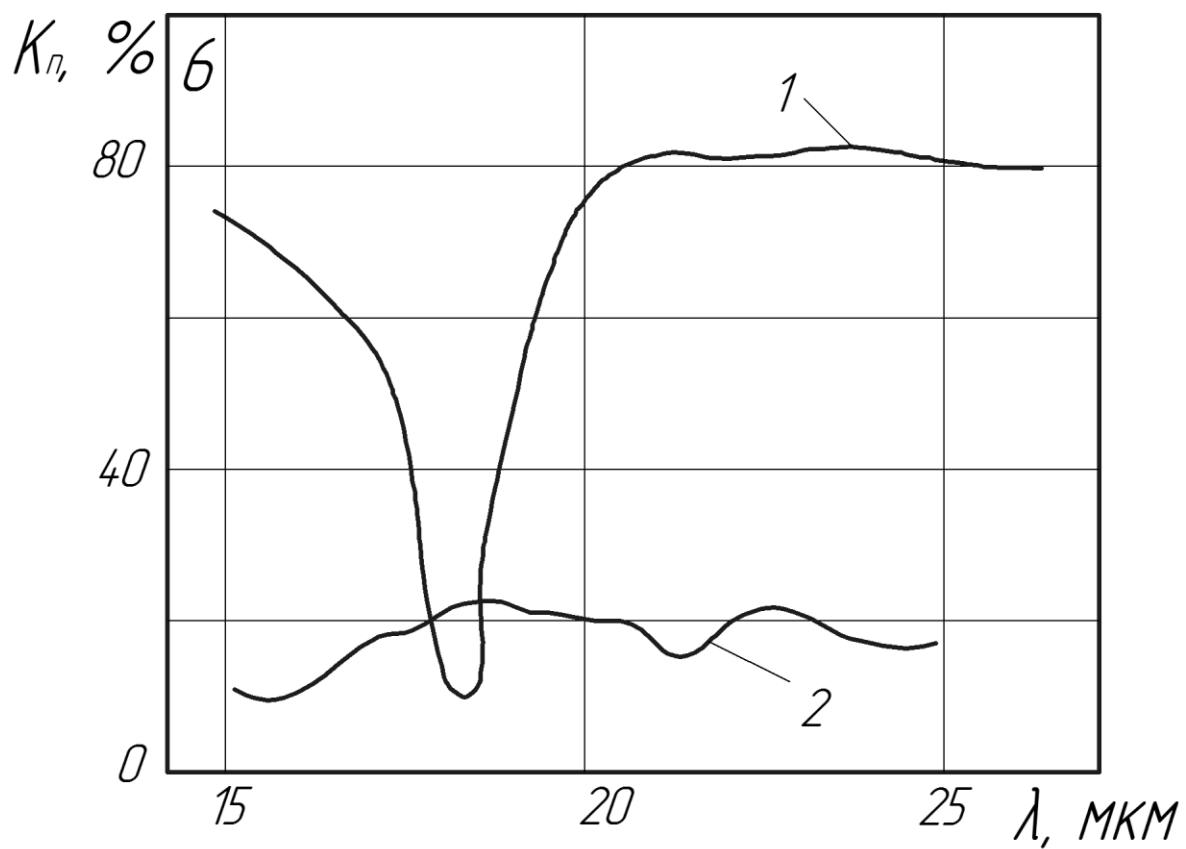
3- н-декан;



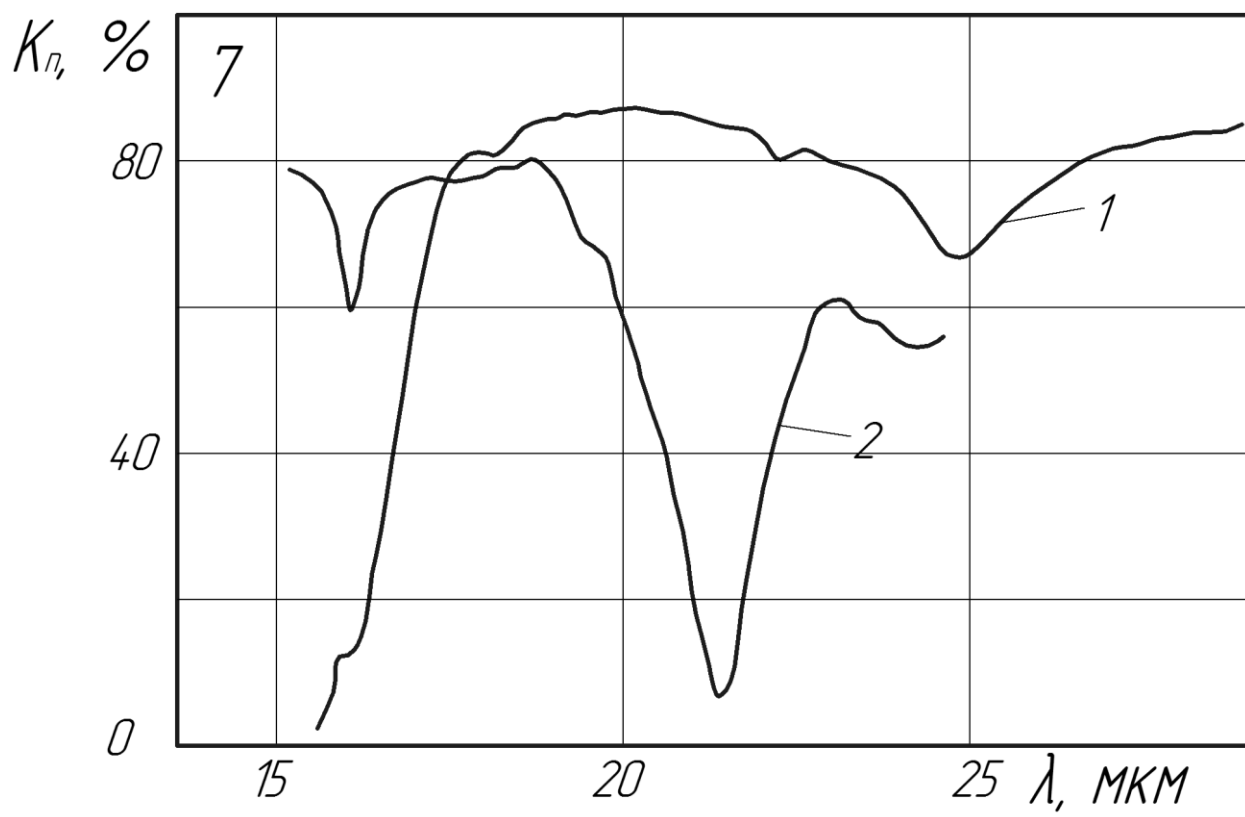
4- н-гексадекан;



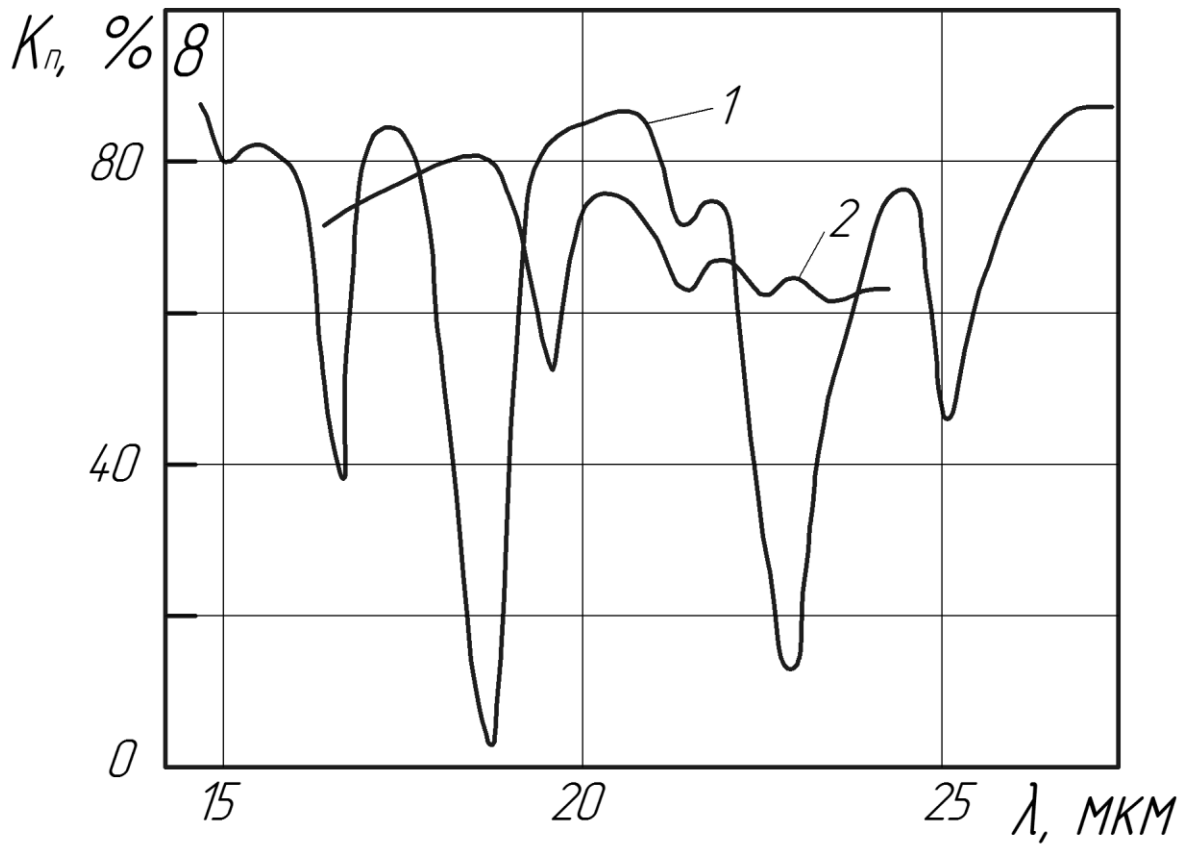
5- н-бутан;



б- циклогексан;



7- бензол;



8- метилциклогексан.