

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ РЕФРАКТОМЕТРЫ ДЛЯ АНАЛИЗА ПРОЗРАЧНЫХ СРЕД

© 2009 г. А. И. Пеньковский; Р. А. Сафина; А. В. Гусихин; Э. И. Федоров; Р. И. Волков;
М. И. Филатов; Л. А. Николаева; Е. В. Цыганова; Н. С. Боровкова; Д. Д. Хамелин;
М. В. Антипова; В. И. Верещагин

Центральное конструкторское бюро “Фотон”, г. Казань

E-mail: photon@mi.ru

Описываются лабораторные и промышленные рефрактометры для анализа крепости водки, спирта (в том числе коньячного и синтетического), контроля качества напитков, моторных топлив, стекла и других прозрачных сред.

Ключевые слова: рефрактометры, дифференциальные рефрактометры, измерение показателя преломления водки, спирта; температурный коэффициент показателя преломления.

Коды OCIS: 120.4640, 120.5710

Поступила в редакцию 04.05.2009

Толчком к созданию ряда промышленных дифференциальных рефрактометров послужили Федеральный закон “О государственном регулировании производства и оборота этилового спирта, алкогольной и спиртосодержащей продукции” и Постановление Правительства Российской Федерации № 826 от 08.06.1997 г. “Об организации оснащения технологических линий по производству алкогольной продукции приборами учета объемов производства этой продукции”.

В состав комплекса приборов учета, кроме расходомера, измеряющего общий объем V_0 розлитой алкогольной продукции, и датчика температуры t , должны входить измеритель крепости (объемной доли этилового спирта A_0 в процентах) и вычислитель объема безводного спирта V_c , израсходованного на приготовление данной продукции.

Согласно ГОСТ Р 52472-2005 [1] и ГОСТ Р 52473-2005 [2] крепость водки и спирта в лабораториях измеряют ареометрическим методом, что занимает много времени и трудно реализуется в технологических линиях для непрерывных измерений в потоке.

Наиболее удобным и точным является рефрактометрический метод [3], предусматривающий использование зависимости между объемной долей этилового спирта в растворе A_0 и показателем преломления n_D , измеренного в желтом свете ($\lambda_D = 589$ нм) рефрактометром (рис. 1).

Показанная на рис. 1 зависимость $A_0 = f(n_D)$, полученная нами из таблиц [4] путем перерас-

чета весовой доли этилового спирта в объемную и многократно проверенная экспериментально, соответствует данным [5].

Согласно ГОСТ Р 51355-99 [6] и ГОСТ 51652-2000 [7] водку изготавливают крепостью 38, 40, 45 и 56% с погрешностью $\pm 0,2\%$, а спирт из пищевого сырья – крепостью 96,2, 96,0 и 95%, что не выходит за пределы участка кривой 1–2 (рис. 1), соответствующего диапазону A_0 от 0 до 60% и участка кривой 3–4, соответствующего диапазону A_0 от 90 до 100%, где можно достигать высоких точностей измерений A_0 . Например, с помощью погружного рефрактометра Аббе ИРФ-

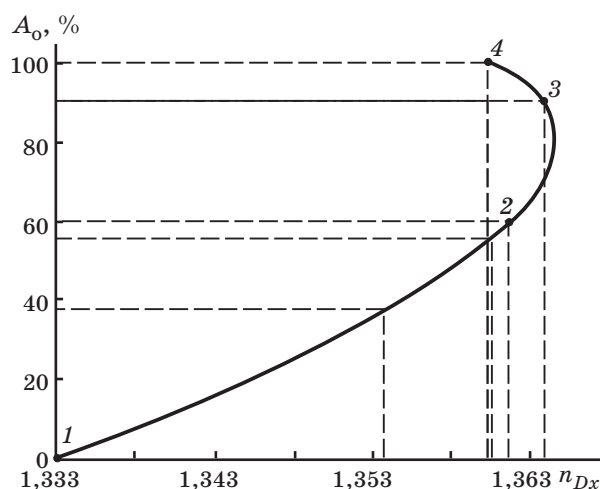


Рис. 1. Зависимость показателя преломления n_{Dx}^{20} от объемной доли этилового спирта A_0 в водном растворе при температуре 20 °С.

451 [5], при термостатировании кюветы, можно измерять показатель преломления жидкостей с погрешностью $\Delta n = \pm 0,00002$ и, соответственно, измерять A_0 водки и спирта с погрешностью $\Delta A_0 \leq \pm 0,05\%$.

Однако известные точные лабораторные рефрактометры не приспособлены для работы в технологических линиях спиртовых и ликероводочных заводов. Они не дифференциальные, содержат измерительные призмы из стекла, температурный коэффициент dn/dt которого в сотни раз меньше dn/dt спиртосодержащих растворов [5]. Поэтому для измерений A_0 с погрешностью $\Delta A_0 = \pm 0,2\%$ даже в нормальных климатических условиях (от 10 до 35 °С) требуется термостатирование кюветы с погрешностью $\pm 0,05$ °С, что в потоке исследуемого продукта выполнять сложно.

Нами разработана схема дифференциального рефрактометра ИРФ-471М (рис. 2) с призмами из жидкостей с близкими температурными коэффициентами dn/dt , на базе которой налажен выпуск различных модификаций рефрактометров ИРФ-471МВ (для водки), ИРФ-471МС (для спирта), ИРФ-471МСК (для коньячного спирта), ИРФ-471МСС (для синтетического спирта), ИРФ-471МТ (для моторных топлив), ИРФ-471МН (для напитков).

Квазимонохроматический свет с максимумом спектральной плотности излучения на $\lambda \approx 589$ нм от источника 1 (рис. 2) цилиндрической линзой 2

направляется на узкую щель (диафрагму) 3, находящуюся в фокальной плоскости объектива 4. Для достижения равномерности освещения щели 3 на плоскую грань линзы 2 нанесено рифление в перпендикулярном направлении относительно образующей цилиндрической поверхности. Далее параллельный в плоскости чертежа свет направляется на дифференциальную кювету, состоящую из внешней полости, образованной плоскопараллельной стеклянной пластиной 5 (защитное стекло), призмой 9 и корпусом 10, и внутренней полости в виде ромбовидной вставки с наклонными под углом Θ к пучку света четырьмя стеклянными пластинами 7. Внутренняя полость заполнена эталонной жидкостью, например, для модификации ИРФ-471МВ раствором этилового спирта в воде крепостью $A_0 = 40\%$ ($dn/dt \approx 2,67 \times 10^{-4}$ 1/град). Ромбовидная вставка со всех сторон омывается исследуемой жидкостью, например водкой, которая протекает через внешнюю полость. Наклонные под углом $\Theta = 30^\circ$ пластины 7 вместе с защитным стеклом 5 и призмой 9 образуют по ходу лучей четыре пары смежных призм из исследуемой 6 и эталонной 8 жидкостей, главные сечения которых совпадают с главным сечением призмы 9 и перпендикулярны длинной стороне щели 3. Покидающий кювету свет падает на второй объектив 12 с фокусным расстоянием f' , в фокальной плоскости которого установлен матричный фотоприемник 17 телекамеры 16.

Если показатель преломления n_{Dx} жидкости 6 равен показателю преломления n_{D0} эталонной жидкости 8, то спроектированное объективами 4 и 12 изображение щели 3 в плоскости чувствительных элементов приемника 17 в виде яркой полосы света будет находиться в нулевом (исходном) положении x_0 .

В этом случае микропроцессор 14 определяет показатель преломления $n_{Dx} = n_{D0} = 1,355104$, а на индикаторе 13 отображается крепость эталонного раствора $A_0 = 40,0\%$.

Если $n_{Dx} \neq n_{D0}$ и отличаются между собой на величину $\Delta n_D = n_{Dx} - n_{D0}$, то после кюветы пучок света отклоняется в плоскости главного сечения смежных призм на угол $\beta = \arcsin(\Delta n_D 4 \operatorname{tg} \Theta)$, изображение щели смещается в положение x относительно x_0 на величину $\Delta x = x_0 - x = f' \operatorname{tg} \beta$, где f' – фокусное расстояние объектива 12. Формирователь сигналов 15 и микропроцессор 14 определяют разницу показателей преломления между эталоном и исследуемым продуктом

$$\Delta n_D = n_{D0} - n_{Dx} = \sin[\operatorname{arctg}(\Delta x / f')] / (4 \operatorname{tg} \Theta) \quad (1)$$

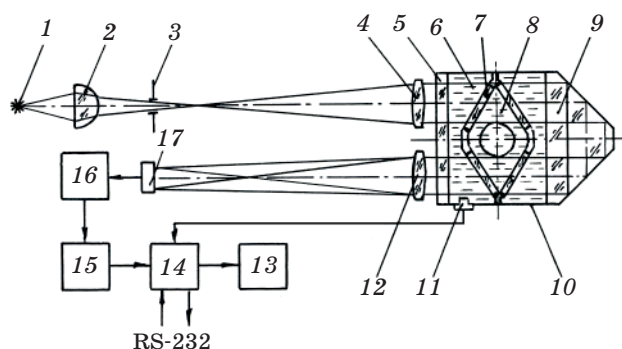


Рис. 2. Схема дифференциального рефрактометра. 1 – источник света, 2 – цилиндрическая линза, 3 – диафрагма (щель), 4, 12 – объективы; 5 – защитное стекло, 6 – исследуемая жидкость, 7 – наклонные к пучку света четыре плоскопараллельные пластины, 8 – эталонный раствор, 9 – призма БР-180°, 10 – корпус кюветы, 11 – датчик температуры, 13 – индикатор, 14 – микропроцессор, 15 – формирователь сигналов, 16 – телекамера, 17 – фотоприемник (ПЗС-матрица).

и показатель преломления исследуемого продукта

$$n_{Dx} = n_{D0} + \Delta n_D. \quad (2)$$

Перед тем как определять объемную долю спирта A_0 , микропроцессор 14 учитывает информацию о измеренной датчиком 11 температуре t и концентрации примесей C (в основном сахаров), которые добавляют в водки в процессе купажа. Информация о примесях может поступать в процессор 14 от внешних устройств, например от проточного сахариметра, по каналу связи.

Зависимости показателя преломления исследуемого продукта n_{Dx} от температуры t и крепости A_0 являются нелинейными функциями (рис. 3). Экспериментально установлено, что температурную поправку Δn_D^t можно представить в виде зависимости

$$\Delta n_D^t = 0,01(t - 20^\circ)(n_{D0} - n_{Dx}) + 0,00653(t - 20^\circ)^2(n_{D0} - n_{Dx})^2. \quad (3)$$

Поправку Δn_{DS} , учитывающую влияние примесей, можно выразить через инкремент показателя преломления сахаров $k = 0,00142$, т. е. можно представить линейной функцией

$$\Delta n_{DS} = 0,00142C, \quad (4)$$

где C – общая концентрация примесей в процентах.

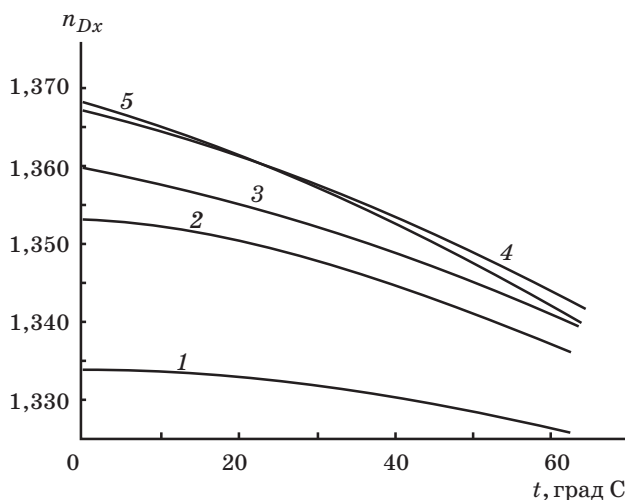


Рис. 3. Зависимости показателя преломления n_{Dx} от температуры водных растворов этилового спирта с различными значениями объемной доли A_0 . 1 – $A_0 = 0$ (вода), 2 – 30, 3 – 40, 4 – 60, 5 – 96,2%.

Далее процессор 14 вычисляет показатель преломления водки, соответствующий температуре 20° без примесей

$$n_{Dx}^{20} = n_{D0} + \Delta n_D + \Delta n_D^t - \Delta n_{DS} \quad (5)$$

и вычисляет крепость A_0 в диапазоне от 30 до 60% с помощью полинома

$$A_0 = (632,328 - 566,954N_D + 2934,13N_D^2) \times (0,357325 - 1,0872N_D + N_D^2)(0,342719 + 0,864933N_D + N_D^2)(0,383516 + 1,24864N_D + N_D^2), \quad (6)$$

где $N_D = (N_{Dx}^{20} - 13500) \times 32$ – вспомогательная переменная.

Результаты измерений объемной доли спирта A_0 , температуры t , показателя преломления n_{Dx}^{20} отображаются на индикаторе 13 в цифровой форме и передаются по каналу связи внешним устройствам, например специальному вычислителю расхода безводного спирта.

Оценим погрешности измерений σn_D и σA_0 водки рефрактометром ИРФ-471МВ.

Учитывая малость величин β и Δn_D , для четырех пар смежных призм кюветы можно записать

$$\Delta x = 4f' \Delta n_D \operatorname{tg} \Theta. \quad (7)$$

Для раствора этилового спирта в воде 6 (рис. 2) крепостью от 30 до 60% $\Delta n_D = n_{D\max} - n_{D\min} = 1,3616522 - 1,3501621 = 0,0114902$. Если $\Theta = 30^\circ$, $f' = 123$ мм, то $\Delta x_{\max} = 3,264$ мм.

В результате испытаний оптико-электронной схемы рефрактометра установлено, что $\Delta x_{\min} \leq 0,005$ мм, откуда

$$\Delta n_{D\min} = \Delta x_{\min} / 4f' \operatorname{tg} \Theta = 1,76 \times 10^{-5}. \quad (8)$$

Худшие условия работы на краю диапазона измерений при $A_0 = 60\%$, где разница температурных коэффициентов dn/dt эталонного 8 и исследуемого 6 растворов равна $\pm 5,2 \times 10^{-5}$ /град. Если погрешность датчика температуры 11 $\Delta t \approx 0,5^\circ \text{C}$, то температурная поправка Δn_D^t будет учитываться с погрешностью $\sigma n_D^t = \pm 0,5 \times 5,2 \times 10^{-5} = \pm 2,6 \times 10^{-5}$.

Если концентрация C добавленных в водку сахаров определяется сахариметром АП-05 с погрешностью $\Delta C = \pm 0,02\%$, то погрешность в определении поправки n_{DS} микропроцессором 14 будет $\sigma n_{DS} = 0,0014279 \times 0,02 = 2,8 \times 10^{-5}$.

Среднеквадратическая погрешность измерений показателя преломления n_{Dx} рефрактометром ИРФ-478МВ

$$\sigma n_{Dx} = \pm \left[(\sigma n_D)^2 + (\sigma n_D^t)^2 + (\sigma n_{Ds})^2 \right]^{1/2} = 4,207 \times 10^{-5}, \quad (9)$$

что соответствует погрешности измерений крепости водки $\sigma A_0 = \pm 0,1\%$. Эта погрешность измерений вдвое меньше допустимой [6] и обеспечивается, если разница температур эталона 8 и исследуемой водки 6 не выходит за пределы $\pm 0,13^\circ\text{C}$.

Однако перед началом розлива эта разница температур может достигать нескольких градусов. Поэтому в момент начала розлива водки результаты измерений крепости будут недостоверными. Для уменьшения времени выравнивания температур и входа рефрактометра в нормальный режим работы стенки ромбовидной вставки кюветы выполнены тонкими из материала с высокой теплопроводностью, вставка со всех сторон омывается потоком исследуемой водки, а объем вставки с эталонной жидкостью 8 минимальный (менее 6 мл).

При изменениях температуры может происходить значительное объемное расширение эталонного спиртового раствора 8, находящегося в замкнутом объеме, что может быть причиной повышения давления и деформации оболочки вставки, подвижки стеклянных пластин 7 и возникновения неконтролируемой погрешности измерений рефрактометра. Для выравнивания давления в обеих частях кюветы горловина вставки снабжена пробкой с эластичной мембраной.

Модификации рефрактометров для ликероводочной продукции отличаются от ИРФ-471МВ эталонными жидкостями 8, диапазонами измерений и полиномами функции $A_0 = f(n_{Dx})$.

В соответствии с утвержденной Госстандартом методикой поверки все модификации рефрактометров ИРФ-471М для контроля ликероводочной продукции проверяются контрольными растворами этилового спирта, аттестованными с погрешностью $\sigma A_0 \leq \pm 0,1\%$ ($\sigma n_D \leq \pm 4,2 \times 10^{-5}$).

Рефрактометр ИРФ-471МВ проверяется растворами крепостью 30, 40 и 60%, рефрактометры ИРФ-471МС и ИРФ-471МСС содержат эталонный раствор спирта 96,2% и проверяются растворами крепостью 90, 96,2 и 99,3%, а ИРФ-471МСК содержит эталонный раствор 65% и проверяется растворами крепостью 55, 65 и 70%.

Эти рефрактометры зарегистрированы в Государственном реестре средств измерений под № 28596-07 и сертифицированы.

Другие модификации рефрактометров отличаются эталонными жидкостями 8, программами, а также углом Θ наклона пластин 7.

Так, для измерения процентного содержания сухих веществ S (Brix) в рефрактометре ИРФ-471МН $\Theta = 7^\circ$, эталоном 8 служит дистиллированная вода, n_{Dx} вычисляются по формулам (1) и (2), а в микропроцессор 14 вместо полинома (6) заносится полином

$$S = 0,084 + 699,82353\Delta n_D - 1801,9215(\Delta n_D)^2 + 4696,422(\Delta n_D)^3 - 6427,26(\Delta n_D)^4, \quad (10)$$

где $\Delta n_D = n_{Dx}^{20} - 1,332987$.

Для измерения показателя преломления n_{Dx} моторных топлив в рефрактометре ИРФ-471МТ $\Theta = 5^\circ$, в качестве эталона 8 используют толуол ($n_{D0} = 1,49693$, $dn/dt = 5,67 \times 10^{-4}$ 1/град), а n_{Dx} микропроцессор 14 вычисляет по формулам (1) и (2).

Рефрактометры ИРФ-471М имеют одинаковую конструкцию. Они монтируются в герметичном стеклопластиковом корпусе со степенью защиты от внешних воздействий IP54. Кювета укреплена снаружи герметичного корпуса через теплоизоляционную прокладку и снабжена теплоизоляционным колпаком, что упрощает обслуживание и эксплуатацию рефрактометров при разности температур протекаемой жидкости и окружающего воздуха до 25°C .

Кроме того, вместо жидкостной кюветы на корпусе рефрактометра можно закрепить дифференциальную кювету (рис. 4) со сменными стеклянными V-образными призмами [5, 8] и вести измерения показателя преломления оптического стекла с погрешностью $\pm 0,00002$.

Склеенные призмы 2 и 5 изготавливаются из одной партии оптического стекла с известным показателем преломления и являются эталоном. Исследуемый образец стекла 3 должен иметь две

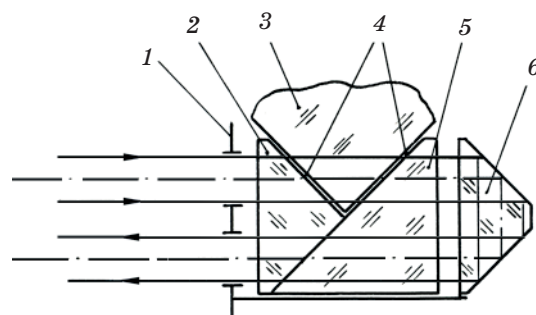


Рис. 4. Схема кюветы для измерения показателя преломления n_{Dx} стекла. 1 – корпус кюветы, 2, 5 – призмы АР-90°, склеенные оптическим клеем; 3 – исследуемый образец стекла, 4 – иммерсионная жидкость, 6 – призма БР-180°.

взаимно перпендикулярные полированные грани и при установке в V-образную призму иметь с ней оптический контакт с помощью иммерсионной жидкости 4.

В этом случае программа микропроцессора упрощается, так как вычисляется и индицируется только показатель преломления

$$n_{Dx} = n_{D0} + \sin[\arctg(\Delta x/f')] / 2, \quad (11)$$

а поправка Δn_D^t может не учитываться из-за малой разницы температурных коэффициентов стекла призм 2, 5 и образца 3.

Дифференциальные рефрактометры ИРФ-471МС, ИРФ-471МСС и ИРФ-471МСК позволяют выполнять измерения показателя преломления или концентрации спиртовых растворов в широком диапазоне температур (от минус 20 до плюс 40 °С) без термостатирования как в динамике (в потоке), так и в статике (в лабораториях, на складах).

Многолетняя эксплуатация рефрактометров ИРФ-471М в линиях розлива ликеро-водочных заводов и на спиртовых заводах показала их высокую надежность.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ Р 52472-2005. Водка. Правила приемки и методы анализа.
2. ГОСТ Р 52473-2005. Спирт этиловый из пищевого сырья. Правила приемки и методы анализа.
3. Пеньковский А.И., Гусихин А.В., Федоров Э.И., Волков Р.И., Филатов М.И., Сафина Р.А., Николаева Л.А., Хамелин Д.Д., Верещагин В.И. Способ измерения крепости водки и устройство для его осуществления // Патент России № 2241220. 2001.
4. Справочник химика. Т. 3. М.—Л.: Химия, 1964. 732 с.
5. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974. С. 36, 115.
6. ГОСТ Р 51355-99. Водки и водки особые. Технические условия.
7. ГОСТ Р 51652-2000. Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия.
8. Молочников Б.И., Лейкин М.В., Исхаков Б.О. Лабораторный автоматический рефрактометр // Приборы и системы управления. 1973. № 8. С. 42–44.