

УДК 541.121:536.7

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ И СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРА КВАРЦЕВЫМ МЕМБРАННЫМ МАНОМЕТРОМ

А.Д. Русин

(кафедра физической химии)

Описана установка для тензиметрических исследований. Определена чувствительность и выполнены статистические оценки инструментальных погрешностей измерения давления пара для трех кварцевых мембранных манометров до 740°C. Сделаны оценки возможных погрешностей измерения давления в ранее опубликованных работах. Показано, что термический дрейф нулевой точки манометра вносит основной вклад в суммарную погрешность давления и может быть источником систематических погрешностей при измерении давления пара при высоких температурах. Предложена методика учета термического дрейфа в тензиметрических измерениях. Для мембранных манометров разной чувствительности оценены минимальные погрешности измерения давления пара с учетом термического дрейфа нулевой точки (от 0,7 до 6,1 мм рт. ст.).

Статический метод измерения зависимости давления пара от температуры существует около 100 лет. Одно из направлений статического метода – исследование равновесий в паре – возникло в начале прошлого века [1]. Однако методы обработки экспериментальных данных по давлению пара сохранились почти без изменений до настоящего времени [2–4].

В разных работах условия равновесия в паре при $V = \text{const}$. формулируются разными способами для каждой конкретной задачи. Это затрудняет выявление его достоинств и недостатков. Общие принципы традиционного решения обратной равновесной задачи по тензиметрическим данным можно представить на основе уравнений равновесного состава, предложенных в [5]

$$q_j = x_j + \sum_i v_{ij} x_i, \quad (1)$$

$$x_i = K_i A^{v_i} \prod_j x_j^{v_{ij}},$$

$$v_i = \sum_j v_{ij} - 1; j = 1, 2, \dots, J; i = J + 1, J + 2, \dots, N. \quad (2)$$

где x_j , x_i – число молей независимых компонентов и зависимых составных частей; q_j – число молей независимых компонентов в гипотетической смеси, состоящей только из выбранных независимых компонентов; v_{ij} – стехиометрический коэффициент реакции образования i -й зависимой составной части из компонентов, а K_i – константа равновесия этой реакции при постоянном давлении; A – переходный коэффициент от парциальных давлений к числу молей в выражении закона действующих масс. При $V = \text{const}$

$A = mRT/V$, где m – число молей исходных веществ, а R – универсальная газовая постоянная. При заданных значениях q_j , K_i , T и A – система уравнений (1), (2) имеет единственное неотрицательное решение относительно x_j , x_i . Если при $V = \text{const}$ экспериментально измерено давление P при температуре T , то к системе уравнений (1), (2) добавляется еще одно уравнение

$$P = A \sum_k x_k, \quad (3)$$

где суммирование ведется по всем составным частям газовой фазы. В системе уравнений (1)–(3) число уравнений на 1 больше числа неизвестных x_j , x_i . Тогда в качестве еще одного неизвестного можно выбрать одну из констант равновесия K_i . При расчетах по II закону термодинамики из зависимости $\ln K$ от $1/T$ находят МНК оценки ΔH и ΔS этой реакции. При расчетах по III закону термодинамики для каждого значения T вычисляют энтальпию i -й реакции

$$\Delta H_{oi}^0 = T(\Delta \Phi_i^* - R \ln K_i)$$

с последующим усреднением полученных результатов. Метод ограничен системами, включающими только одно равновесие с неизвестными ΔH и ΔS .

МНК-оценки ΔH и ΔS не связаны непосредственно с экспериментальными погрешностями давления, т.е. отсутствует критерий сравнения расчета и эксперимента. В систему уравнений (1)–(3) входят экспериментальные, т.е. случайные значения P . Поэтому в общем случае оценки ΔH и ΔS являются смещенными. Вследствие сильной корреляции между МНК-оценками

ΔH и ΔS их погрешности не отражают действительную доверительную область. Поэтому сравнение результатов расчета по II и III законам термодинамики в большинстве случаев не является корректным. Еще в начале прошлого века делались попытки определения ΔH и ΔS двух независимых реакций по изотермам [1]. На сглаженных кривых давления пара с разными суммарными значениями плотности пара выделяли точки, отвечающие одной и той же температуре, и решали систему уравнений, эквивалентную системе уравнений (1)–(3), относительно концентраций в выбранных точках и искомым констант равновесия. Однако применение этого метода к конкретным системам может приводить к существенным расхождениям между расчетом и экспериментом [6, 7].

В [8, 9] предложен новый метод расчета тензиметрических данных. При $V = \text{const}$ он основан на минимизации дисперсии адекватности давления пара как функции энтальпий независимых реакций

$$\sum_{i=1}^n (P_{\text{эсп}} - P_{\text{расч}})_i^2 / (n - m), \quad (4)$$

где n – число экспериментальных точек, а m – число определяемых энтальпий независимых реакций. Могут быть проанализированы различные гипотезы о составе пара и выбраны наиболее вероятные из них, т.е. наилучшим образом удовлетворяющие опыту. Критерием адекватности выбранной модели равновесия опыту является сравнение (4) с экспериментальной выборочной дисперсией давления пара. При расчетах по III закону термодинамики определяют взаимосогласованный набор термодинамических свойств всех составных частей изучаемой системы. На основании (4) впервые установлена непосредственная связь между экспериментальной погрешностью давления и результатами термодинамических расчетов по зависимости давления пара от температуры.

Из (4) вытекает необходимость экспериментального определения выборочной дисперсии давления, что в свою очередь требует существенного изменения методики проведения тензиметрического опыта. Повышение точности измерения давления и температуры становится неотложной задачей в дальнейшем развитии статического метода, поскольку оно непосредственно способствует дискриминации равновероятных моделей равновесия и получению более надежных данных о составе пара и термодинамических характеристиках независимых равновесий. Однако предварительно необходимо выяснить, какова реальная точность измерений давления, проведенных в опубликованных работах, выявить инструментальные

и другие возможные систематические ошибки измерения давления и найти пути их уменьшения. В большинстве оригинальных работ отсутствуют статистические оценки инструментальных погрешностей измерения давления пара. Не ясно, как влияет температура на положение нулевой точки мембранного манометра. В настоящей работе ставилась задача выявления основных источников инструментальных погрешностей давления, разработки методики их статистической оценки, а также изучения термического дрейфа нулевой точки мембранного манометра и разработки методики его учета в тензиметрических измерениях.

При измерении давления пара используют нульманометры разных типов. Наиболее удобны серповидные (или ложечковые) мембранные манометры (их использовали и в настоящей работе). На рисунке приведена схема экспериментальной установки для измерения зависимости P от T . Реакционный сосуд 2 жестко крепится на стальном кронштейне, привинченном к стене помещения. К мембране 5 припаян подвижный шток 7, а к задней стенке верхней части реакционного сосуда – неподвижный шток 12. На концах подвижного и неподвижного штоков приклеены плоские зеркала 10 и 11 размером $2 \times 2,5 \times 1$ мм. Оптическое окно 15 диаметром 45 мм и толщиной 4 мм соединялось со шлифом реакционного сосуда на вакуумной смазке. При высоких температурах верхняя часть реакционного сосуда нагревалась до 45 – 50° . В ряде случаев окошко обдувалось воздухом, и тогда его температура падала до 22 – 27° .

Оптическая схема регистрации смещения подвижного штока под действием разности давлений ΔP на стенках мембраны представлена на рисунке. Свет от источника 17 (гелий-неонового лазера ЛГН-203) проходил через линзу 16 с фокусным расстоянием 4 мм, отражался от зеркал 10 и 11 и фокусировался на экран 18 (лист масштабной-координатной бумаги, наклеенный на стену помещения). Диаметр светового пятна на экране был равен ~ 1 мм. Длина подвижного штока составляла 215 – 225 мм, а длина мембраны – 45 ± 1 мм. Расстояние от зеркал 10, 11 до экрана ~ 4300 мм. Поэтому коэффициент усиления такой оптической системы равен ~ 16 , что близко к наилучшим результатам, представленным в литературе. Оси координат на экране: x – горизонтальная, y – вертикальная (далее координаты y выражены в миллиметрах). При изменении давления световое пятно подвижного штока смещалось по оси y . Отсчет положения светового пятна на экране производили визуально. В отдельном измерении отсчет проводили с точностью $\sim 0,2$ мм. Можно было заметить смещение светового пятна от подвижного штока на $0,5$ мм.

Реальная погрешность отсчета координаты выявлялась при статистической оценке результатов измерений. Для определения смещения реакционного сосуда, как целого, использовали отражение светового пучка от от наружной и внутренней поверхностей оптического окна (на рисунке не показано). Координаты подвижного и неподвижного штоков обозначались через y_1 и y_2 соответственно.

Реакционный сосуд помещен в 4-секционную печь 3, установленную на штативе, жестко связанном со стальным кронштейном реакционного сосуда. Печь можно было перемещать по вертикали. Каждая секция печи имела внутреннюю обмотку и питалась от отдельного терморегулятора ВРТ-3. В печь вставлен выравнивающий блок 6 из нержавеющей стали, закрытый шамотовой вставкой 8 и асбестовой шапкой 9,

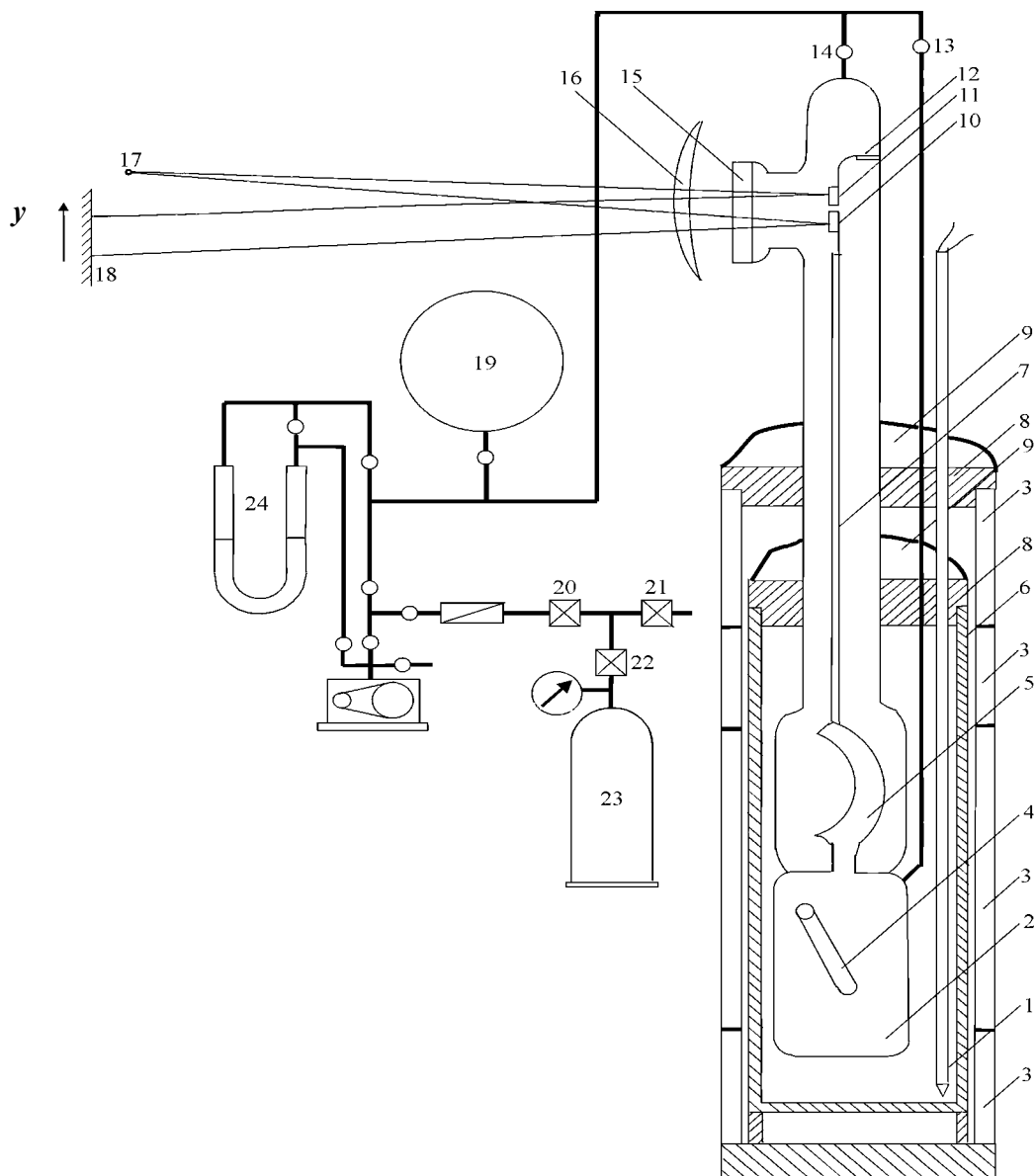


Схема экспериментальной установки

а также две термопары Pt–Pt/10%Rh: подвижная 1 и неподвижная 4. Положение подвижной термопары определяли по миллиметровой шкале (на рисунке не показана). Холодные спаи термопар опущены в сосуд Дьюара со смесью дистиллированной воды и льда на глубину 100 мм. ЭДС термопар измеряли потенциометром Р-345. Согласно калибровкам термопар по точкам замерзания олова, кадмия и цинка по методике [10, 11] отклонение от ЭДС стандартной термопары [12] не превышало 0,008–0,013 мВ.

Давление компенсации измеряли по ртутному манометру 24 катетометром КМ-10 (диаметр трубок манометра 21 мм). Подвижные осветители менисков позволяли получить четкое изображение в поле зрения катетометра. Манометр смонтирован на жестком плато в закрытом кожухе, дверца которого открывалась только на время измерения давления (~3 мин). Кожух манометра подвешен на кронштейне, и его положение можно было регулировать вокруг вертикальной оси в плоскости рабочих участков трубок манометра, а также вокруг горизонтальной оси кронштейна. Катетометр выставлялся по отвесу – медной проволоке диаметром 0,05 мм. Затем положение кожуха манометра регулировали таким образом, чтобы получить резкое изображение менисков ртути обоих колен манометра по всей их длине без изменения фокусировки зрительной трубы катетометра. Правое колено манометра периодически откачивали до 10^{-3} мм рт. ст. В измеренную разность уровней ртути вводили поправки на температуру ртути в манометре и ускорение силы тяжести. По данным [13], на территории МГУ $g = 981,5195 \text{ см/с}^2$. Инструментальная погрешность измерения разности уровней ртути по катетометру измерялась многократно и составляла 0,03 мм рт. ст. (здесь и далее давление выражено в миллиметрах ртутного столба, а погрешности всех величин указаны для доверительной вероятности 0,95).

Для сохранения чистой поверхности ртути и постепенного удаления следов влаги из установки использовали осушенный аргон в качестве компенсирующего газа. Предварительную осушку аргона проводили в статических условиях. В стальной баллон емкостью 40 л, заполненный гранулированным КОН (“х.ч.”), подавали аргон марки “чистый” до давления 12–15 атм и выдерживали в нем не менее двух недель. Перед опытами сухим аргоном заполняли стальной баллон 23 (рисунок) до давления 5 атм. Игольчатые вентили тонкой регулировки 20–22 служили для заполнения баллона 23 и подачи аргона в систему компенсации. В течение всего периода эксплуатации вся установка либо находилась под вакуумом, либо была заполнена сухим аргоном.

С повышением температуры, когда уже достигнуто тепловое равновесие, нулевая точка совершает плавные колебания, что делает невозможным точное измерение давления, особенно при высоких температурах. Это связано с конвекционными потоками, возникающими в компенсационной части реакционного сосуда. Для устранения этих колебаний в компенсационной части установки имеется демпфирующая емкость 19 объемом 8 л. Кроме того, для всех мембранных манометров наблюдаются постоянные колебания с частотой ~10–20 Гц и амплитудой ~20 мм, не зависящие от температуры. Их амплитуда возрастает с увеличением чувствительности мембранного манометра. Было показано, что эти колебания связаны с колебаниями стен и перекрытий помещения. Колебания сопровождаются биениями, при этом изображение светового пучка подвижного штока стягивается в точку. Это позволяет, с одной стороны, надежно измерить координату у подвижного штока, а с другой – устранить возможные погрешности, связанные с остаточной деформацией мембраны. Поскольку мембранный манометр является устройством дифференциального типа, то при измерении давления должно соблюдаться условие постоянства температуры и в реакционном сосуде, и в компенсационной части установки. В течение рабочего дня температура в помещении повышалась на 1–2 градуса. Для термостатирования компенсационной части ее основной объем (демпфирующая емкость 19) покрывали снаружи слоем монтажной пены толщиной 4–5 см. Благодаря этому во время измерения давления при любой температуре в течение 3–5 мин оставались постоянными координата y_1 подвижного штока и уровни ртути в манометре 24.

Для оценки инструментальных погрешностей измерения давления была определена чувствительность трех мембран, интервал чувствительности которых соответствовал манометрам, используемым в опубликованных прежде работах. Точное сравнение с литературными данными затруднительно, поскольку в большинстве работ чувствительность, как производную от смещения мембраны по давлению, не определяли. Такие измерения опубликованы только в [14] для спирального манометра очень низкой чувствительности. В [15–18] упоминается об измерениях чувствительности ложечковых мембран, однако никаких данных не приводится. Как правило, под чувствительностью подразумевают минимальную разность давлений на стенках мембраны, которую можно заметить. Обычно эта величина составляет 0,1–0,5 мм рт. ст.

Перед измерением чувствительности реакционный сосуд помещали в термостат из пенопласта, и

через 30 мин начинали измерения. Во время измерения разности давлений ΔP температура реакционного сосуда изменялась на несколько сотых долей градуса. Установку заполняли аргоном до давления P_0 (30–100 мм рт. ст.) при открытых кранах 13, 14. На экране 18 измеряли координату y_1^0 (нулевая точка). После этого закрывали один из кранов 13 или 14 и добавляли аргон так, чтобы световой пучок подвижного штока сместился бы на 10–40 мм. Измеряли координату y_1 и давление P . Эту операцию повторяли несколько раз при поочередном перекрытии кранов 13, 14. Результаты измерений обрабатывались методом наименьших квадратов (МНК) по уравнениям

$$\Delta y = \alpha \cdot \Delta P, \quad (5)$$

$$y_1 = \alpha \cdot \Delta P + \beta, \quad (6)$$

где $\Delta y = y_1 - y_1^0$ и $\Delta P = P - P_0$. Полагали $\Delta P > 0$, если $\Delta y > 0$, и наоборот. Результаты измерений и расчетов приведены в табл. 1, 2. В первых трех строках табл. 2 представлены результаты расчетов по уравнению (2), а в следующих строках – по уравнению (3); β – координата нулевой точки y_1^0 , результаты независимых измерений которой представлены в табл. 1; $\rho_{\alpha\beta}$ – коэффициент корреляции; s – стандартные отклонения соответствующих величин. Из табл. 1, 2 следует, что для каждой из мембран прогиб мембраны под действием разности давлений ΔP подчиняется закону Гука, причем чувствительность мембраны не зависит от знака ΔP . Ввиду малых значений коэффициентов корреляции величины коэффициентов линейной регрессии (3) α и β независимы и, следовательно, МНК оценки их выборочной дисперсии имеют смысл. Во всех случаях значения β совпадали со средними значениями y_1^0 , вычисленными по независимым измерениям этой величины во время определения чувствительности мембраны (табл. 1). Стандартное отклонение $s(y_1)$ характеризует погрешность измерения координаты y_1 на экране. Для доверительной вероятности 0,95 эта погрешность составляет 0,9 мм. Инструментальная погрешность измерения давления, связанная с погрешностью измерения координаты y_1 , зависит от чувствительности мембраны и составляет 1,2; 0,6 и 0,3 мм рт. ст. для мембран 1–3 соответственно. Если оценивать чувствительность как минимальное значение ΔP , при котором еще заметно смещение мембраны, то при $\Delta y = 0,5$ мм и $\Delta P = 0,5/\alpha$, получим 0,6; 0,3 и 0,16 мм рт. ст. для мембран 1–3 соответственно, т.е. чувствительность этих мембран соответствует наиболее широко используемым в опубликованных работах мембранам, в том числе и

наиболее чувствительным [16, 17]. При измерениях давления пара нет необходимости подгонять давление компенсации строго под заданную нулевую точку, как это часто принято в практике тензиметрических исследований. Если измерена чувствительность мембраны, то давление пара определяется из соотношения

$$P = P_0 + (y_1 - y_1^*)/\alpha, \quad (7)$$

где P_0 – давление компенсации, измеренное катетометром, когда координата подвижного штока равна y_1 , а y_1^* – координата нулевой точки при температуре T . В случае необходимости чувствительность мембраны можно измерить при любой температуре, используя в уравнении (3) давление компенсации P_0 вместо ΔP . Мембранные манометры можно использовать для абсолютных измерений малых давлений, когда в системе компенсации вакуум. Соответствующие погрешности давления (стандартные отклонения) также приведены в табл. 1, 2. Кроме того, для мембран 2 и 3 была измерена чувствительность при 740°. Результаты этих измерений также представлены в табл. 1, 2. С ростом температуры чувствительность слегка падала. Однако для введения поправок в измеряемое давление P_0 это несущественно, если Δy не слишком велико. Выборочные дисперсии y_1 при комнатной температуре и при 740° незначимо отличаются друг от друга.

В соответствии с (4) и законом сложения дисперсий суммарную инструментальную выборочную дисперсию давления P можно представить как

$$s^2(P) = s^2(P_0) + 2s^2(y_1)/\alpha^2 + (y_1 - y_1^*)^2 \cdot s^2(\alpha)/\alpha^4. \quad (8)$$

В табл. 3 приведены результаты расчета суммарной дисперсии давления и ее составляющих. В скобках указан вклад каждой из составляющих в процентах. Для $(y_1 - y_1^*)$ принимали максимальное значение из табл. 1. При этом полагали, что в реальном эксперименте эта величина всегда может быть меньше. Из табл. 3 следует, что для всех мембран основной вклад в погрешность давления вносит измерение координаты y_1 и погрешность измерения чувствительности. С увеличением чувствительности ее относительный вклад в суммарную погрешность существенно уменьшается. Вклад погрешности измерения давления компенсации катетометром пренебрежимо мал, и хотя у мембраны 3 он в 30 раз выше, чем у мембраны 1, все же он мал по сравнению с другими источниками погрешности давления. В литературе эта погрешность часто приводится как погрешность

Т а б л и ц а 1

ΔP	y_1	y_1^0	ΔP	y_1	y_1^0	ΔP	y_1	y_1^0
Мембрана №1								
43,32	127,4	93,5	43,80	59,4	93,7	38,01	124,0	94,0
-46,19	57,0	93,5	38,38	124,0	94,0	43,32	60,0	94,3
41,69	126,4	93,5	43,24	59,8	94,0	36,02	122,6	94,3
-42,13	60,4	93,6	38,76	124,5	94,0	47,62	57,0	94,0
42,11	126,8	93,7	42,43	60,7	94,0	36,11	122,7	94,0
-43,08	60,6	-	-	-	-	-	-	-
Мембрана №1 (740°C)								
43,27	29,0	60,4	43,79	28,6	60,0	42,59	30,7	60,0
-36,90	87,0	60,3	36,47	86,5	60,0	37,23	87,0	59,7
43,10	28,7	60,3	44,10	31,7	60,0	43,56	28,5	60,0
-36,41	86,6	60,0	37,93	87,5	60,0	39,73	88,6	60,0
Мембрана №2								
9,63	155,6	170,6	-5,51	179,0	170,6	7,58	-159,0	170,6
-6,34	180,0	170,6	7,35	159,4	170,6	-6,34	-180,3	170,5
6,84	160,4	170,6	-5,77	179,4	170,6	7,29	-159,5	170,6
-6,12	180,0	170,6	7,78	158,7	170,6	-	-	-
Мембрана №3								
-9,72	4,0	34,6	9,29	63,0	34,0	10,43	67,0	34,5
-9,38	5,0	34,5	10,34	1,5	34,5	12,11	4,0	34,0
9,24	63,5	34,6	9,30	63,6	34,0	9,37	64,0	34,0
9,59	65,0	34,4	-9,79	3,4	34,5	10,06	2,0	34,5
-9,88	3,0	34,5	8,61	61,6	34,5	-	-	-
Мембрана №3 (740°C)								
-10,66	5,0	35,7	11,52	2,4	35,4	11,03	4,0	36,0
9,86	64,6	35,7	10,51	66,0	35,5	10,55	66,6	35,7
-11,06	3,3	35,7	11,35	2,6	35,5	11,03	3,6	36,0
10,12	64,5	35,0	10,04	64,5	35,4	11,07	68,5	36,0
-10,80	4,4	35,3	10,94	3,6	35,6	-	-	-
10,42	65,6	35,4	9,87	64,6	35,7	-	-	-

Т а б л и ц а 2

Параметр	Номер мембраны				
	1	1(740°C)	2	3	3(740°C)
$\Delta y = \alpha \Delta P$					
α	0,787	0,724	1,526	3,165	2,908
$s(\alpha)$	0,008	0,002	0,006	0,006	0,006
$s(\Delta y)$	0,13	0,22	0,15	0,32	0,27
$s(\Delta P)$	0,54	0,32	0,05	0,10	0,10
$y_1 = \alpha \Delta P + \beta$					
α	0,785	0,723	1,525	3,157	2,904
$s(\alpha)$	0,022	0,001	0,022	0,009	0,008
β	93,9	60,1	170,6	34,3	35,7
$s(\beta)$	0,09	0,05	0,05	0,08	0,09
$s(y_1)$	0,37	0,16	0,16	0,35	0,35
$\rho_{\alpha\beta}$	0,057	0,071	0,057	0,04	0,0025

измерения давления пара. Следует отметить, что существующие схемы регистрации смещения подвижного штока могут приводить к существенно большим погрешностям. При использовании микроскопа или оптической схемы с однолинзовым конденсором получают увеличенное изображение конца подвижного штока. При этом очень трудно надежно фиксировать положение изображения.

Уже в первых работах по статическому методу было обнаружено, что для спиральных манометров положение нулевой точки изменяется с температурой [1, 14, 19]. Термический дрейф нулевой точки наблюдается также и для серповидных манометров, однако в литературе отсутствуют сведения по этому вопросу, а также нет количественных данных о влиянии температуры на положение нулевой точки. Это

явление вообще не упоминается в работах конца прошлого века. При измерении зависимости давления пара от температуры положение нулевой точки можно измерить при комнатной температуре перед началом цикла нагрев–охлаждение, а также после его окончания. Однако во время измерения давления при температуре T необходимо каким-либо образом определить положение нулевой точки. Считается, что термический дрейф незначителен, если положение нулевой точки изменяется незначительно после цикла нагрев–охлаждение. На основании этого часто полагают, что при любой температуре опыта положение нулевой точки либо совпадает с ее положением перед началом эксперимента, либо занимает промежуточное положение между началом и концом цикла нагрев–охлаждение [17]. Из вышеизложенного

Т а б л и ц а 3

Параметр	Номер мембраны		
	1	2	3
α	0,787	1,526	3,165
$s^2 (P_0)$	0,00026 (0,03%)	0,00026 (0,18%)	0,00026 (0,90%)
$2s^2(y_1)/\alpha^2$	0,4420 (51,43%)	0,1175 (79,79%)	0,0273 (93,65%)
$(y_1 - y_1^*)^2 s^2(\alpha)/\alpha^4$	0,4171 (48,54%)	0,0295 (20,03%)	0,00159 (5,45)
$s^2 (P)$	0,8594	0,1473	0,02915
$2s (P)$ мм рт. ст.	1,85	0,77	0,34

следует, что термический дрейф нулевой точки может быть источником систематических погрешностей при измерении давления пара при высокой температуре. Поэтому изучение термического дрейфа очень важно для определения реальных погрешностей при измерении давления, а также для дальнейшего развития статического метода.

Был измерен термический дрейф мембран 1–3. Ниже рассматривается зависимость термического дрейфа мембран от ЭДС подвижной термопары, измеренной на уровне средней части мембраны. Термическое равновесие в печи устанавливается за ~2 ч. Скорость изменения температуры при этом составляет 0,01–0,04 град/мин. Во всех измерениях градиент температуры вдоль реакционного сосуда (130–150 мм) не превышал 5°. Перед проведением опытов реакционный сосуд отжигали при 840–850° в атмосфере сухого аргона в течение 24–48 ч. По окончании отжига печь выключали. За счет большой тепловой инерции она охлаждалась до комнатной температуры за несколько часов. Термическое поведение мембран изучали в условиях вакуума ($\leq 0,01$ мм рт. ст.). Мерой смещения подвижного штока мембраны является координата y светового луча, отраженного от зеркала подвижного штока; y_1^0 и y_1^* – координаты нулевой точки при комнатной температуре и температуре T соответственно; y_3 – координата светового луча, отраженного от поверхности оптического окна, а y_2 – координата светового луча, отраженного от зеркала неподвижного штока.

Изменение координаты y_1^* быстро следует за изменением температуры при очередном переключении ВРТ-3 на следующую ступень нагрева и окончательно стабилизируется через ~1 ч, когда в печи устанавливается термическое равновесие, а температура отличается от равновесной на 1–2 градуса. Поэтому иногда измерение ЭДС и координат y проводили с интервалом 1–1,5 ч. Для каждой из мембран осуществляли цикл нагрев–охлаждение, занимающий несколько суток. В течение дня проводили несколько измерений, и печь на ночь не выключали. Это позволяло судить о смещении нулевой точки мембраны во времени при постоянной температуре. При комнатной температуре ЭДС подвижной и неподвижной термопар не измеряли, полагая, что она составляет 0,1 мВ.

Для мембраны 1 измеряли координаты y_1 и y_3 . При этом выяснилось, что значение y_2 также не остается постоянным. Поэтому для мембран 2 и 3 измеряли все координаты от y_1 до y_3 . Кроме того, измеряли координаты смещения всех отраженных лучей по оси x . Мембраны 1 и 2 отличались от мембраны 3 расположением неподвижного штока, припаянного не к задней стенке верхней части реакционного сосуда, а к основанию мембраны. Это было сделано для выявления деформаций разных участков реакционного сосуда при нагреве и охлаждении.

С целью выяснения воспроизводимости было проведено несколько циклов нагрев–охлаждение. Результаты измерения термического дрейфа мембран 1–3 представлены в табл. 4, 5. Отдельные циклы нагрев –

охлаждение разделены в табл. 4, 5 горизонтальной чертой. Как правило, последнюю вечернюю, а иногда и первую утреннюю, температурные точки не измеряли, принимая значение ЭДС, измеренное при той же температуре. Заметное изменение значения y_1 наблюдалось у мембраны 1 уже при 100° , а у мембран 2 и 3 при 450 и 650° соответственно. У мембраны 3 координата y_1 оставалась практически постоянной при повышении температуры до 300° . При охлаждении наблюдался небольшой гистерезис, заметный и при комнатной температуре. Перед вторым циклом нагрев–охлаждение у мембраны 2 было снято оптическое окно и подрегулировано положение зеркала неподвижного штока, вследствие чего изменилась величина y_2 .

Из табл. 4, 5 следует, что термическая деформация оказывает существенное влияние на положение нулевой точки мембранного манометра. Однако с увеличением чувствительности мембраны ее роль уменьшается. Максимальное изменение y_1 мембран 1–3 при $\sim 740^\circ$ составило 40, 30 и 7,5 мм соответственно. Если пренебречь термическим дрейфом нулевой точки и полагать, что ее положение остается неизменным в ходе цикла нагрев–охлаждение, то максимальная систематическая ошибка измерения давления при $\sim 740^\circ$ составила бы 50, 19 и 2,5 мм рт. ст. для мембран 1–3 соответственно. В условиях тензиметрического эксперимента, когда положение нулевой точки измеряют только до и после проведения цикла нагрев–охлаждение, эту систематическую ошибку невозможно выявить. Поскольку кривые нагрева и охлаждения близки друг к другу, эта систематическая ошибка не может проявиться в ходе опыта. Пренебрежение термическим дрейфом может вызвать появление другой систематической ошибки. Ранее в опытах с другими мембранами было обнаружено, что если мембрана остается в нагруженном состоянии в течение нескольких часов, то в ней может появиться течь. При этом нарушается основное условие тензиметрического эксперимента – постоянство массы вещества в объеме реакционного сосуда. Вероятность такой систематической ошибки особенно велика в длительных экспериментах при высоких температурах, когда действительное положение нулевой точки может не соответствовать реальному состоянию мембраны.

Возможно, что наблюдавшееся во многих работах остаточное давление связано с возникновением течи через стенки мембраны в ходе длительного эксперимента. Появление трещин в мембране при длительной работе было описано в одной из ранних публикаций [14].

В предварительных опытах было показано, что, как правило, при нагреве мембрана сжимается. Видимо, это связано с различием площадей выпуклой и вогнутой поверхностей мембраны. Обычно внутренняя вогнутая часть мембраны имеет больший радиус кривизны, чем наружная ее часть. Для уменьшения этого эффекта при изготовлении мембраны 3 внутреннюю поверхность мембраны осторожно осаживали слабым пламенем кислородной горелки, стремясь достигнуть минимального расстояния между стенками мембраны (~ 1 мм). При этом также повышалась чувствительность мембраны и сокращался ее объем.

В качестве меры термического дрейфа нулевой точки для мембраны 1 рассматривали величину

$$\Delta y = (y_1^* - y_3) - (y_1^0 - y_3^0), \quad (9)$$

а для мембран 2 и 3

$$\Delta y = (y_1^* - y_2) - (y_1^0 - y_2^0). \quad (10)$$

По данным табл. 4, 5 были построены графики $\Delta y(E)$. Через точки на графиках проводили плавные кривые, по возможности равноудаленные от всех точек и вычисляли выборочную дисперсию $s^2(\Delta y)$ для каждой кривой. В опытах с мембранами 1 и 2 значение y_1 уменьшалось при нагреве и увеличивалось при охлаждении, т. е. мембраны сжимались при нагреве и распрямлялись при охлаждении. На начальном участке нагрева до 240 – 250° мембрана 3 также слегка сжималась, а затем при дальнейшем нагреве распрямлялась. Полагали, что это связано с различием геометрических параметров мембран 1–3. Термический дрейф нулевой точки является результатом деформации как самой мембраны, так и отдельных частей реакционного сосуда. О деформациях реакционного сосуда можно судить по изменению координат y_2 , y_3 и $x_1 - x_3$. Для всех трех мембран значение y_3 изменялось незначительно в цикле нагрев–охлаждение, только у мембраны 2 при наивысшей температуре наблюдалось заметное изменение y_3 . Однако координата y_2 претерпевала существенные изменения. Изменение y_2 в опытах с мембранами 2 и 3 связано, очевидно, с деформацией отдельных частей реакционного сосуда. Измерения $x_1 - x_3$ показали, что имелась составляющая термической деформации в горизонтальной плоскости, однако она была значительно меньше, чем по оси y , и не влияла на чувствительность мембраны. Таким образом, реакционный сосуд подвергался сложным деформациям в ходе нагрева и охлаждения. Отсюда следует, что полностью исключить термический дрейф нулевой

Т а б л и ц а 4

$E(\text{мВ})$	y_1	y_3	$E(\text{мВ})$	y_1	y_3
Мембрана 1					
0,1	97,4	-23,7	3,390	74	-23,4
0,567	92	-24,4	3,39	73,6	-22,6
1,119	87	-24,6	4,447	65	-23,3
1,745	82,5	-24,6	5,496	62,6	-23,6
2,326	78	-25,4	6,542	62	-24,4
2,32	76	-24,6	4,966	63,6	-23,6
3,437	66,4	-24,3	3,876	65,5	-23,3
4,519	63,3	-23,7	3,87	75,5	-24,6
5,598	63	-24,6	2,790	75,5	-23,3
6,643	63	-24,6	1,678	84	-23,6
5,532	59,4	-25,6	0,588	91,4	-23,6
4,442	61	-25,4	0,1	99,5	-23,7
2,839	74,3	-24,6	0,1	99	-23,6
1,719	80	-24	2,309	82	-22,6
0,1	100	-24,6	3,367	69,5	-22,6
0,1	102,5	-24	3,365	70,6	-23,4
1,211	93,4	-23,7	0,1	99	-23,3
2,297	84	-23,5			

Т а б л и ц а 5

$E(\text{мВ})$	y_1	y_2	y_3	$E(\text{мВ})$	y_1	y_2	y_3
Мембрана 2							
0,1	-170,6	-305,7	-131,3	0,1	-167,4	-333,6	-129,5
0,568	-170,6	-306	-131	2,297	-167,4	-333,5	-128,6
0,561	-169,5	-305	-130	3,382	-174	-334,4	-129
1,187	-169,3	-304,6	-129	4,449	-181,4	-334	-129,5
1,793	-169,5	-305	-128,6	4,989	-183,4	-333,4	-130
1,79	-169	-304	-128,4	4,99	-181	-333,5	-130
2,791	-169,5	-303	-126,6	6,047	-189,7	-335,5	-132,4
3,886	-177	-304,6	-130,5	7,105	-196,4	-340,4	-135,4
3,88	-175	-304	-130,6	5,449	-182,6	-332,6	-130
7,079	-200,6	-318,6	-141	4,963	-179,5	-332,4	-127,5
5,991	-189	-309	-135	3,905	-173,3	-332	-127
5,487	-185	-307,5	-134	3,905	-173,5	-331,6	-126,5
4,403	-178	-306	-131	2,810	-169,6	-331,6	-125,5
4,40	-177	-306	-131	1,688	-168,5	-331,4	-126
3,341	-170,5	-305,5	-129,6	1,400	-168,5	-331,3	-126
2,236	-168,4	-304,5	-128,3	1,030	-168,3	-331,3	-126
1,123	-167,4	-304,3	-128	0,882	-165	-331,4	-126
0,1	-165,5	-304,5	-127,5	0,1	-162	-332	-125,5
Мембрана 3							
0,1	33	38,6	265	0,1	32	37	265
1,244	32	38,4	266	1,316	30,6	37	264
2,154	32	38	266	2,448	30,3	36,5	266
2,15	32	38,4	265,4	3,583	31,3	36	266
3,519	32,6	37,6	265,4	3,53	32	37	267
4,599	33,6	36,5	265	4,620	33	36	266
4,60	34	37,5	264,4	5,703	34,5	34,3	265
5,695	35	34,6	263	5,70	36,5	36	266,6
6,737	36,5	32,4	263	6,773	39,5	30,5	265,5
5,673	34,4	33,6	262,5	5,698	37,5	34	266
4,600	32	34,6	262,5	4,60	35,6	35,5	267
4,61	33,5	35,6	263,6	4,625	35,5	37	267,6
3,533	31,8	36	263,6	3,540	34	37,3	268
2,43	30,5	36	264	2,435	33	37,3	268
2,430	31,4	37	264,5	1,309	33,6	38,5	269,3
1,313	31	37	264,5	0,1	36,7	40,5	271,3
0,1	32,4	37,5	264				

точки мембраны нельзя, однако можно попытаться уменьшить его составляющую, связанную с деформацией самой мембраны. Как уже упоминалось выше, при изготовлении мембраны 3 пытались уменьшить различие между площадями ее наружной и внутренней поверхностей и тем самым уменьшить составляющую термического дрейфа, связанную с самой мембраной. О соотношении двух составляющих термического дрейфа можно судить по соотношению максимального изменения y_1, y_2 в цикле нагрев–охлаждение. Для мембраны 2 максимальное изменение y_1 и y_2 составляет 30 и 15,6 мм соответственно. Для мембраны 3 – соответственно 7,5 и 8 мм. Если для мембраны 2 основной вклад в термический дрейф вносила деформация самой мембраны, то для мембраны 3 вклад обеих составляющих примерно одинаков.

В предыдущих работах не обращалось внимания на форму серповидного манометра. Краткие сведения о методике изготовления серповидных мембран содержатся в [20], однако там, как и в других публикациях, о форме мембраны можно судить только по рисункам, на которых видно, что внутренняя поверхность мембраны меньше наружной. Мембраны 1 и 2 изготовлены обычным способом, и можно полагать, что мембраны, используемые в литературе, ведут себя аналогичным образом при нагреве и охлаждении. На основании данных, представленных в табл. 4, 5, можно предположить, что форма серповидной мембраны существенно влияет на ее термические свойства и определяет вид зависимости положения нулевой точки от температуры, когда внутренняя поверхность мембраны меньше наружной. При этом основную роль играет сжатие мембраны при нагреве, и поведение таких мембран подобно поведению мембран 1 и 2. В таких случаях пренебрежение термическим дрейфом приводит к заниженным значениям давления пара. Если площади наружной и внутренней поверхностей мембраны близки, то термический дрейф нулевой точки может в равной степени зависеть как от соотношения площадей этих поверхностей, так и от деформации различных частей реакционного сосуда. Следовательно, зависимости термического дрейфа от температуры могут быть различными. При этом нельзя исключить и слабой зависимости от температуры. В частности, для мембраны 3 значение Δy практически не зависит от температуры до $\sim 650^\circ$. По существу, термический дрейф является аппаратной функцией реакционного сосуда, которую необходимо определять перед проведением опытов по измерению зависимости давления пара от температуры.

На основании полученных результатов можно сформулировать новые требования к постановке и проведению опытов по определению зависимости давления пара от температуры. Перед опытом необходимо измерить чувствительность мембраны и определить зависимость положения нулевой точки от температуры. Для оценки положения нулевой точки при температуре T в ходе тензиметрического опыта можно, в частности, воспользоваться соотношениями

$$y_1^* = \Delta y + y_3 + (y_1^0 - y_3^0), \quad (11)$$

$$y_1^* = \Delta y + y_2 + (y_2^0 - y_1^0), \quad (12)$$

вытекающими из (9), (10), где Δy определяют из сглаженных кривых зависимостей $\Delta y(E)$.

В соответствии с (7) и (11), (12) суммарная погрешность измерения давления P зависит от погрешности измерения давления компенсации P_0 по ртутному манометру, погрешности определения чувствительности мембраны α от погрешности оценки Δy по зависимости $\Delta y(E)$, а также от погрешностей измерения координат $y_1, y_2, y_3, y_1^0, y_2^0$. Результаты измерения чувствительности показывают, что выборочные дисперсии y_1 для разных мембран незначимо отличаются друг от друга. Этого следовало ожидать, поскольку дисперсия y_1 определяется оптической схемой, одинаковой для всех мембран.

В отличие от координат y_2, y_2^0 и y_3 координаты y_1 и y_1^0 подвержены колебаниям, поэтому выборочные дисперсии последних должны быть больше. Для оценки максимальной выборочной дисперсии давления можно принять, что выборочные дисперсии y_2, y_3, y_1^0, y_2^0 равны выборочной дисперсии y_1 , которую можно определить по измерениям чувствительности мембраны. По закону сложения дисперсий, в соответствии с (7), выборочную дисперсию давления можно представить как

$$s^2(P) = s^2(P_0) + s^2(\Delta y)/\alpha^2 + 4s^2(y_1)/\alpha^2 + (y_1 - y_1^*)^2 \cdot s^2(\alpha)/\alpha^4, \quad (13)$$

где s^2 – выборочные дисперсии соответствующих величин. При вычислении $s^2(P)$ принимали величину $|y_1 - y_1^*|$ равной ее максимальному абсолютному значению при определении чувствительности, основываясь на том, что в опытах по измерению давления пара значение $|y_1 - y_1^*|$ не должно превышать этого предела. В табл. 6 представлены результаты расчета оценок выборочной дисперсии и доверительных интервалов

Т а б л и ц а 6

Параметр	Номер мембраны		
	1	2	3
α	0,787	1,526	3,165
$s^2(P_0)$	0,00026 (0,002%)	0,00026 (0,01%)	0,00026 (0,20%)
$s^2(\Delta y) / \alpha^2$	9,8891 (88,37%)	1,732 (86,74%)	0,0560 (44,15%)
$4s^2(y_1) / \alpha^2$	0,8841 (7,90%)	0,2351 (11,77%)	0,05466 (43,10%)
$(y_1 - y_1^*)^2 s^2(\alpha) / \alpha^4$	0,4171 (3,73%)	0,0295 (1,48%)	0,00159 (1,25%)
$s^2(P)$	11,190	1,997	0,1268
$2s(P)$ мм рт. ст.	6,1	2,8	0,7

давления, а также вклад отдельных составляющих в общую дисперсию давления. Были использованы МНК оценки $s^2(\alpha)$ и $s^2(y_1)$ из табл. 2, а $s^2(\Delta y)$ – из расчета по сглаженным кривым $\Delta y(E)$. В табл. 6 выборочные дисперсии и их составляющие выражены в (мм рт. ст.)², а доверительные интервалы (удвоенное стандартное отклонение) – в мм рт. ст. В скобках указан вклад каждой из составляющих в общую дисперсию давления. Из табл. 6 следует, что основной вклад в погрешность измерения давления вносит термический дрейф нулевой точки (44–88%) и погрешность определения координат y (8–43%). С увеличением чувствительности мембран уменьшается вклад термического дрейфа и возрастает вклад, связанный с измерением координат y . Относительный вклад погрешности измерения разности уровней ртути в манометре, хотя и увеличивается в ~ 100 раз, все же пренебрежимо мал по сравнению с другими источниками погрешности измерения давления. В опубликованных работах погрешность измерения давления рассматривается как погрешность измерения разностей уровней ртути в манометре и иногда как погрешность определения положения подвижного штока мембраны, хотя статистические оценки последней величины в литературе отсутствуют. В данном случае это первый и третий члены соотношения (13). В соответствии с табл. 6, оценки инструментальных погрешностей измерения давления, приведенные в литературе, могут быть занижены в несколько раз, не

считая возможных систематических погрешностей, связанных с термическим дрейфом нулевой точки.

Из табл. 3, 6 следует, что увеличение точности измерения давления связано в первую очередь с повышением чувствительности мембраны и повышением точности измерения координат y . Предел увеличению чувствительности мембраны ставит толщина стенок мембраны, составляющая для мембран $I-3$ 0,05–0,07 мм. Дальнейшее уменьшение толщины стенок мембраны может привести к ослаблению ее механической прочности и быстрому появлению течей при перегрузках. Оптическая схема регистрации смещения мембраны предъявляет высокие требования к качеству ее элементов, особенно зеркал $I1$ и $I2$, которые должны быть идеально плоскими. Поскольку положение реакционного сосуда и экрана строго фиксировано, то малейшее искривление зеркал $I1$ и $I2$ сопровождается расфокусировкой изображения на экране. Ранее удавалось получить четкое изображение диаметром 0,5 мм, но, по-видимому, это предельная величина, которую можно достигнуть.

Исходя из вышеизложенного можно полагать, что в настоящей работе достигнута близкая к максимально возможной точность измерения давления мембранным серповидным манометром. Последующее повышение точности измерения давления может быть осуществлено при использовании дополнительных источников увеличения чувствительности мембраны [21].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Preuner G., Brockmüller* // *Z. f. Physik. Chem.* 1912. **81**. S. 129.
2. *Sedgwick T.O., Agule B.J.* // *J. Electrochem. Soc.* 1966. **113**. P. 54.
3. *Oppermann H.* // *Z. anorg. allg. Chem.* 1989. **576**. S. 229
4. *Ермина Е.В., Алешин В.А., Поповкин Б.А.* // *ЖНХ*. 1998. **43**. С. 508.
5. *Brinkley S.R.Jr.* // *J. Chem. Phys.* 1946. **14**. P. 563; 1947. **15**. P. 113.
6. *Русин А.Д.* // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 1981. **22**. С. 435.
7. *Русин А.Д.* // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 1982. **23**. С. 30.
8. *Русин А.Д., Яковлев О.П.* // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 1972. **13**. С. 716.
9. *Русин А.Д., Яковлев О.П.* // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 1973. **14**. С. 541.
10. *McLaren E.H.* // *Canad. J. of Phys.* 1957. **35**. P. 1086.
11. *McLaren E.H.* // *Canad. J. of Phys.* 1958. **36**. P. 585.
12. *Куинн Е.* *Температура*. М., 1985.
13. *Грушинский Н.П.* // *Астрономич. журн.* 1957. **34**. Вып. 3. С. 469.
14. *Bodenstein M., Katayama M.Z.* // *Z. f. Electrochem.* 1909. **15**. S. 244.
15. *Brooks L.S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. **74**. P. 227.
16. *Richman D.* // *J. Phys. Chem. Solids*. 1963. **24**. P. 1131.
17. *Arita M., Watanabe M.* // *Trans. Japan Inst. Metals*. 1985. **26**. №3. P. 175.
18. *Sadoway D.R., Flengas S.N.* // *Canad. J. Chem.* 1976. **54**. P. 1692.
19. *Preuner G., Schupp W.* // *Z. f. Physik. Chem.* 1910. **68**. S. 129.
20. *Phipps T.E., Spellman M.L., Cooke T.G.* // *J. of Chem. Educ.* 1935. **12**. P. 321.
21. *Русин А.Д., Ерешко Н.А.* Авт. свид. SU №1337685 А1. 1987.

Поступила в редакцию 23.01.03

INSTRUMENTAL AND SYSTEMATIC ERRORS OF THE VAPOUR PRESSURE MEASUREMENTS WITH THE QUARTZ BOURDON GAGE

A.D. Rusin

(Division of Physical Chemistry)

The setup for vapour pressure measurements has been described. Sensitivities and statistical estimates of instrumental errors in vapour pressure measurements have been determined for three quartz Bourdon gauges up to 740°.

The thermal drift of the zero point of these gauges has been investigated. The thermal drift of the zero point has been shown to be the main source of systematic errors in pressure measurements at elevated temperatures. A method for vapour pressure measurements with regard to the zero point thermal drift has been suggested. Minimal possible errors with account of the zero point thermal drift have been estimated to be in the range of 0.6-6 Torr at the confidence level 0.95.