

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Dmitrijs MERKULOVs

**CILINDRISKAS ŠŪNAS REFRAKTOMETRS UN TĀ PIELIETOŠANAS
METODOLOĢIJA**

Nozare: Mašīnzinātne

Apakšnozare: Mēraparāti un metroloģija

Promocijas darba kopsavilkums

Rīga 2015

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Transporta un mašīnzinību fakultāte
Biomedicīnas inženierijas un nanotehnoloģiju institūts

Dmitrijs MERKULOVS

Doktora studiju programmas "Inženiertehnika, mehānika un mašīnbūve (RMDM8)" doktorants
Virziens "Medicīniskā inženierzinātne un medicīniskā fizika"

**CILINDRISKAS ŠŪNAS REFRAKTOMETRS UN TĀ PIELIETOŠANAS
METODOLOĢIJA**

Nozare: Mašīnzinātne
Apakšnozare: Mēraparāti un metroloģija

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji:
Dr. habil. phys.
J.DEHTJARS
Dr. habil. sc.ing.
P.ŠIPKOVŠ

Rīga 2015

UDK 543.452
MD 7S

Merkulovs D.
Cilindriskās
šķūnas refraktometrs un
tā pielietošanas metodoloģija
Promocijas darba kopsavilkums
R.: RTU, 2015- 32 p.

Iespiests saskaņā
ar RTU TMF BINI institūta
2015.gada 22. janvāra
lēmumu, protokols
Nr 3.



Darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā
"Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai"
#2009/0144/1DP/1.1.2.1.2/09/IPIA/VIAA/005

IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiks publiski aizstāvēts 2015.g. 30. jūnijā, plkst.15, Rīgas Tehniskās universitātes Transporta un mašīnzinību fakultātē, Ezermalas ielā 6, 405. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Juris Krizbergs, Dr. sc. ing.
Rīgas Tehniskās universitāte

Viktors Gavrilovs, Dr. Phys.
Fizikālās enerģētikas institūts, Latvijas Zinātņu akadēmija

Jurijs Ņikitenko, Dr. Phys.
Apvienotais kodolpētījumu institūts, Dubna, Krievija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Dmitrijs Merkulovs.....(Paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts angļu valodā. Tas satur ievadu, 4 daļas, secinājumus, 52 zīmējumus, 9 tabulas, 10 pielikumus, kopā 118 lappuses. Literatūras sarakstā ir 116 nosaukumi.

SATURS

PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJAIS RAKSTUROJUMS	5
Tēmas aktualitāte	5
Darba mērķis un uzdevumi	5
Pētījumu metodes	5
Zinātniskā novitāte	6
Praktiskais pielietojums	6
Aizstāvamās tēzes	6
Galveno publikāciju saraksts	6
Promocijas darba apjoms un struktūras apraksts	8
PROMOCIJAS DARBA SATURS	9
Darbā izmantotie apzīmējumi un saīsinājumi	9
1.nodaļa. REFRAKCIJAS INDEKSS UN ŠĶIDRUMU SASTĀVS	9
1.1. Refrakcijas indeksa mērīšanas principi	9
1.2. Šķidrumu komponentu koncentrācijas, to blīvums un refrakcijas indekss	10
1.3. Šķidrumu temperatūru ietekme uz refrakcijas indeksu	12
1.4. Refrakcijas indekss atkarībā no viļņa garuma	12
2.nodaļa. REFRAKTOMETRI. PAŠREIZĒJIE SASNIEGUMI	13
3.nodaļa. GAISMAS STARU DAUDZKĀRTĒJA REFRAKCIJA UN ATSTAROŠANA CILINDRISKAJĀ ŠŪNĀ AR ANALIZĒJAMO ŠĶIDRUMU ATKARĪBĀ NO TĀ REFRAKCIJAS INDEKSA	13
3.1. Cilindriskās šūnas refraktometru fizikālā pieeja	13
3.2. Mēramā šķidruma refrakcijas indeksa ietekme uz gaismas staru novirzi refraktometra izejā	14
3.3. Cilindriskās šūnas refraktometri un teorijas pamatprincipi	16
3.4. Refraktometru matemātiskā modelēšana	21
3.5. Cilindriskās šūnas refraktometra veidotā attēla analīze	22
4.nodaļa. CILINDRISKĀS ŠŪNAS REFRAKTOMETRU IZMANTOŠANA ŠĶIDRUMU REFRAKCIJAS INDEKSU MĒRĪŠANA	23
4.1. Refraktometru shēmas	24
4.2. Mērījumu rezultātu apstrādes algoritms	25
4.3. Refraktometru kalibrācija	26
4.4. Refraktometru īpašību apskats	29
SECINĀJUMI	31
LITERATŪRA	32

PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJAIS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

Šķidrumu refrakcijas indekss (RI) sniedz nozīmīgu informāciju par šī šķidruma fizikālajām īpašībām, t.sk. blīvumu un koncentrāciju, tādējādi nodrošinot iespēju noteikt un kontrolēt šķidrumu sastāvu.

Šī zinātniskā darba mērķis ir izstrādāt refraktometru un tā pielietošanas metodoloģiju, nolūkā panākt augstāku RI mērījumu izšķirtspēju (salīdzinot ar pašlaik pieejamajām mērierīcēm). Šim mērķim RI tiek mērīts kā lāzera stara (kas virzās cauri ar analizējamo šķidrumu pildītai cilindriskai šūnai) vairākkārtēja novirze.

Lai noteiktu šķidrumu RI, tradicionāli tiek izmantotas dažāda veida mērījumu metodes un mērierīces [2, 3, 5, 6, 8, 9, 11, 17, 19], atkarībā no mērāmo objektu dažādības, nepieciešamās mērīšanas izšķirtspējas un mērīšanas uzdevumiem.

Pašlaik pieejamie kompaktie portatīvie refraktometri nespēj panākt RI mērīšanas izšķirtspēju, lielāku par 10^{-4} RI.

Tai pat laikā pieaug pieprasījums pēc relatīvi lētām un kompaktām RI mērierīcēm ar mērīšanas izšķirtspēju, kas pārsniegtu 10^{-5} .

Promocijas darbā novirzes lielums, kurš ir atkarīgs no mērāmā šķidruma RI, tiek mērīts kā šūnai caurejošā lāzera staru kūļa projekcija uz lineāro optisko elementu, t.i., lineāro CMOS vai CCD attēla sensoru. Lai ievērojami uzlabotu RI mērījumu izšķirtspēju, tiek izmantota atkārtota lāzera stara refrakcija un atstarošana, tam virzoties caur cilindriskas formas šūnu, kas satur analizējamo šķidrumu.

Tā rezultātā var tikt vairākkārtīgi palielināts no šūnas izejošā stara novirzes lielums. Šim nolūkam izmantota jauna lāzera stara projekcijas pozīcijas detektēšanas metode, balstoties uz lineārā optiskā sensora pielietošanu.

Darba mērķis un uzdevumi

Mērķis

Izstrādāt jaunus fizikālos pamatprincipus un pieeju portatīvo refraktometru augstas RI mērīšanas izšķirtspējas ($\sim 10^{-5}$) sasniegšanai un to pielietošanai.

Uzdevumi

1. Izstrādāt jaunu cilindriskas šūnas refraktometru (CŠR) izveides fizikālos pamatprincipus.
2. Izstrādāt CŠR matemātiskos modeļus refraktometru īpašību noteikšanai.
3. Izstrādāt CŠR prototipus, to skaitā optiskās, elektroniskās, datorizētās un mehāniskās sistēmas.
4. Izstrādāt CŠR kalibrēšanas metodoloģiju un tās algoritmu šķidrumu RI un koncentrāciju mērījumiem.
5. Izpētīt jaunizveidoto CŠR RI mērīšanas izšķirtspēju.
6. Pārbaudīt CŠR praktisko pielietojamību.

Pētījuma metodes

Lai sasniegtu izvirzītos mērķus un realizētu dotos uzdevumus, promocijas darba izstrādes procesā pielietotas šādas pētījumu metodes:

Origin 6.1 - matemātiskā statistika (regresijas analīze);

Mathcad 14 - modelēšanas un mērījumu datu apstrāde;

Pētījumu rezultātu uzskatāmības nodrošināšanai tiek izmantotas tabulas, diagrammas un attēli.

Zinātniskā novitāte

Pirmo reizi

1. Izstrādāti refraktometru darbības pamatprincipi, kur izmanto optiskā stara daudzkārtēju refrakciju un atstarošanas cilindriskā šūnā, tā palielinot RI mērījumu izšķirtspēju par vienu pakāpi, sasniedzot $IS = 10^{-5}$.
2. Izstrādāts un analizēts matemātiskais modelis, kurā ņemta vērā temperatūras ietekme uz IS detektēšanu, parādot iespēju sasniegt IS līdz 10^{-7} . Ir pierādīts, ka vairākkārtēja gaismas staru virzīšana cauri cilindriskai šūnai ar tajā iepildītu šķidru mērāmo paraugu palielina RI mērījumu izšķirtspēju atbilstoši šo staru virzīšanas ciklu skaitam.
3. Izstrādāts RI mērīšanas algoritms un metode, kur izmanto detektējamā stara interferences ainas pirmā minimumvietu, panākot mērīšanas izšķirtspēju $2 \cdot 10^{-5}$.

Praktiskais pielietojums

- CŠR ar šķīdumu jauno RI un koncentrāciju mērīšanas principu tika pielietoti šādos projektos:
 - Project "Methanol fuel cell sensor adaptation and other control and measurement systems" TOP 06-14. Fizikālās enerģētikas institūts, Rīga, Latvija.
 - ERAF projekts "Innovative bio-ethanol dehydration technology and design parameters of the measuring device" 010/0281/2DP/2.1.1.1.0/10/APIA/VIAA/003. Fizikālās enerģētikas institūts, Rīga, Latvija.
- Firmā ELMi Ltd. (Rīga, Latvija) ir uzsākusi 6 CŠR prototipu ražošanu komerciālai lietošanai un tirdzniecībai. Šie prototipi 27.07.2014. g. tika demonstrēti konferencē Pittcon Pitsburgā, ASV (the Pittsburg Conference (Pittcon) in Chicago, IL, USA on July 27 2014). Patlaban šīs ierīces tiek ekspluatētas ASV un Vācijā.

Aizstāvamās tēzes

1. Izstrādāts un izveidots jauns refraktometrs ar oriģinālu optisko sistēmu un oriģinālu reģistrācijas sistēmu, kas dod iespēju vairākas reizes palielināt RI mērījumu izšķirtspēju (IS).
2. Izveidots jauna CŠR matemātiskais modelis, kas apstiprina RI izšķirtspējas palielināšanas iespēju, salīdzinot ar tradicionālajiem refraktometriem par 3 pakāpēm (no 10^{-4} līdz 10^{-7}).
3. Izstrādāts RI mērījumu algoritms, kas, izmantojot optiskās intensitātes sadalījuma pirmo minimumu, nodrošina RI mērījumu izšķirtspēju līdz 10^{-5} .
4. Jaunais CŠR nodrošina kalibrēto šķīdumu (etanola, saharozes un nātrija hlorīda) koncentrācijas mērījumu izšķirtspējas palielināšanu par vienu pakāpi.
5. Izveidots un kalibrēts jauns CŠR, kā arī veikta šīs ierīces testēšana.

Galveno publikāciju saraksts

- Izdevumi

1. Kozlov V., Merkulov D., Vilitis O., New method for measuring refractive index of liquids Proc. SPIE 4318, Smart Optical Inorganic Structures and Devices, 89 (March 8, 2001), pp. 89-92. ISSN: 0091-3286, e-ISSN: 1560-2303 doi:10.1117/12.417582. (SCOPUS datu bāzē).
2. Vilitis O., Merkulovs D., Optical cell for measuring refractive index and concentration of liquids, Latvian Journal of Physics and Technical Sciences, Riga, 2004, 4 p.58–66. ISSN 0868 - 8257.

3. Vilitis O., Šipkovs P., Merkulovs D., Refrakcijas indeksa noteikšana šķidrumiem cilindriskā ķīvetē, *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, Riga, 2008, vol.45, no., pp.50–62. ISSN 0868-8257.
4. Vilitis O., Shipkovs P., Merkulovs D., Determining the liquids refractive index by using a cylindrical cuvette, *Measurements science and technology*, 2009, no. 20, 117001 (8pp), ISSN 1361-6501, eISSN 1361-6501, doi:10.1088/0957-0233/20/11/117001. (SCOPUS datu bāzē).
5. Vilitis O., Shipkovs P., Merkulovs D., Determination of two-liquid mixture composition by assessing dielectric parameters 1. Precise measuring system, *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, Riga, 2013, no.4, pp.62–73. ISSN 0868 - 8257. DOI: 10.2478/ipts-2013-0027. (SCOPUS datu bāzē).
6. Vilitis O., Shipkovs P., Merkulovs D., Rucins A., Zihmane-Ritina K., Bremers G. Determination of two-liquid mixture composition by assessing its dielectric parameters 2. Modified measuring system for monitoring the dehydration process of bioethanol production, *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, Riga, 2014, no.1, pp.54–61. ISSN 0868 - 8257. DOI: 10.2478/ipts-2014-0006. (SCOPUS datu bāzē).
7. Merkulovs D., Dekhtyar Y., Vilitis O., Shipkovs P., Merkulova V., *Cylindrical Cuvette Light Refraction Measurements Technology to Analyses Biomedical Liquids*, *International Federation for Medical and Biological Engineering (IFMBE)*, Volume 45, 2015, pp 298-301, DOI:10.1007/978-3-319-11128-5_74, Online ISBN:978-3-319-11128-5, ISSN:1680-0737 (Springerlink).

- Patenti

1. Vilitis O., Kozlovs V., Merkulovs D., Mironovs I., Divstaru refraktometers, Patents LV12549, International Publication Date 20.12.2000.
2. Vilitis O., Kozlovs V., Merkulovs D., Plaša diapazona šķidrums laušanas koeficienta mērīšanas paņēmieni un refraktometers tā īstenošanai, Patents LV13294, International Publication Date 20.05.2005.
3. Vilitis O., Merkulovs D., Refraktometra gaismas staru kūļa optiskā attēla detektēšanas paņēmieni, Patents LV13598, International Publication Date 20.09.2007.
4. Vilitis O., Šipkovs P., Merkulovs D., Šķīdumu koncentrācijas mērīšanas paņēmieni un sensors tā īstenošanai, Patents LV13728, International Publication Date 20.07.2008.

- Konferenču tēzes

1. Merkulovs D., Kozlovs V., Vilitis O. A new methods for measuring refractive index of liquids, 2-nd International Conference «Advanced Optical Materials and Devices», Vilnius, 16-19 August, 2000, Semiconductor Physics Institute, Lithuania 2000 lpp 33, ISSN 1392-0952.
2. Merkulovs D., Vilitis O., Kozlovs V. Refractometer DBR-11, New Method for Measuring Refractive Index of Transparent liquids, Hightechbaltic2001, Exhibition Research Technologies Innovation 2001, International Exhibition Centre, Riga, September 14-15.
3. Merkulovs D., Vilitis O., Kozlovs V. Refractometer, 23-th Inter-national Award for Technology and Quality. New Millenium Award, (Trade Leader's Club), December 21, 2001, Madrid, Spain; January 10-12, 2002, Geneva, Switzerland.
4. Merkulovs D., Vilitis O., Kozlovs V. Double beam detector of refractive index – main features, 3rd International Conference on Advanced Optical Materials and Devices AOMD-3, Riga, August 19-22, 2002.
5. Merkulovs D., Vilitis O., Kozlovs V. Pocket Refractometer, Baltic Industry 2003., November 5-8, 2003.

6. Merkulovs D., Vilitis O., Shipkovs P. Determining the liquids refractive index by using a cylindrical cuvette, 54th International Scientific Conference, Riga, Latvia, October 14-16, 2013.
7. Merkulovs D., Vilitis O., Shipkovs P. Determination of two-liquids mixture composition by assessing dielectric parameters, 54th International Scientific Conference, Riga, Latvia, October 14-16, 2013.
8. Merkulovs D., Dekhtyar Y., Vilitis O., Shipkovs P. and Merkulova V. Cylindrical cuvette light refraction measurements technology to analyze biomedical liquids, Medical and Biological Engineering (MBEC 2014), Dubrovnik, Croatia 7.-11. sept., 2014.
9. Merkulovs D., Dekhtyar Y., Vilitis O., Shipkovs P. and Merkulova V. Precision cylindrical cell's refractometer to analyze biomedical liquids, 55th International Scientific Conference, Riga, Latvia, October 16-18, 2014.

Galvenie rezultāti tika prezentēti 9 konferencēs (3 starptautiskās un 6 Latvijā)

- Izstādes un semināri

1. Refraktometri tika demonstrēti izstādē BIOTECHNICA 2013, 08.10.2013.-10.10.2013. Hanoverā, Vācijā.
2. Seminārā RTU Biomedicīnas inženierzinātņu un nanotehnoloģiju institūtā 22.01.2015., Rīgā, Latvijā.
3. Seminārā Latvijas Nacionālās Mehānikas Komitejā (LNMK) un RTU Mehānikas institūtā (MI) 17.02.2015., Rīgā, Latvijā.

Promocijas darba apjoms un struktūras apraksts

Promocijas darbs ir uzrakstīts angļu valodā. Tas satur ievadu, 4 daļas, secinājumus, 52 zīmējumus, 9 tabulas, 10 pielikumus, kopā 118 lappuses. Literatūras sarakstā ir 116 nosaukumi.

PROMOCIJAS DARBA SATURS

Darbā izmantotie apzīmējumi un saīsinājumi

a	optiskā elementa cilindra ass attālumu diapazoni, kas pārsniedz mērelementa lineārās skalas viduspunktu;
c	gaismas ātrums vakuumā;
C	koncentrācija;
d	blīvums;
k	cilindriskās formas optiskā elementa rādiusu attiecība r_1 / r_2 ;
L	cilindriskā optiskā elementa lineārā attāluma ass, mērīta elementa plaknē un optiskās ieejas/izejas šķērsriezuma centra kritiskais leņķis sākumstāvoklī;
m	optiskā elementa stara izejas kārtas numurs;
M	masa, kg;
n	refrakcijas indekss;
n_1	refrakcijas indekss apkārtējā vidē;
n_2	optiskā elementa materiāla kivetes refrakcijas indekss;
n_3	šķidruma refrakcijas indekss;
r_1	cilindriskā optiskā elementa ārējais rādiuss;
r_2	cilindriskā optiskā elementa iekšējais rādiuss;
t	temperatūra;
Q	optiskā elementa stara izejas punkts;
α	leņķi;
β	leņķi;
v	gaismas ātrums attiecīgā vidē;
η	optiskais elements optiskajā ieejas-izejas centrālajā leņķī;
λ	gaismas viļņa garums;
Ψ	cilindriskā optiskā elementa optiskās ieejas-izejas centra leņķis attiecībā pret tā asi;
ADC	analogais - ciparu pārveidotājs;
CCD	lādiņa saites matrice;
CŠR	cilindriskas šūnas refraktometrs;
CMOS	komplementārs metālu-oksīda pusvadītājs;
MCU	mikroprocesoru kontrolieris;
MR	RI mērījumu izšķirtspēja;
RI	refrakcijas indekss.

1. nodaļa. REFRAKCIJAS INDEKSS UN ŠĶIDRUMU SASTĀVS

1.1. Refrakcijas indeksa mērīšanas principi

Šī nodaļa ir veltīta literatūras apskatam par refraktometru mērījumu fizikālajiem principiem, mērot gaismas refrakcijas indeksu šķidrumiem.

Refrakcijas indekss (RI) mūsdienās ir svarīgs raksturlielums, veicot šķidro substanču analīzi, kontroli un identifikāciju dažādās rūpniecības nozarēs. Precīza šķidrumu koncentrācijas noteikšana, veicot refrakcijas indeksa (RI) mērījumus, tiek plaši lietota ķīmiskos un fizikālos pētījumos, pārtikas tehnoloģijā, materiālu apstrādē, medicīniskajā diagnostikā, monitoringa sistēmās, kurināmā sistēmās, tiešajā apkārtējās vides piesārņojumu mērīšanā, kā arī daudzās citās sfērās.

Refrakcijas indekss (RI) ir atkarīgs no gaismas ātruma vidē. Vides refrakcijas indekss (n) tiek definēts kā gaismas ātruma vakuumā ($c=299\,792\,458$ m/s) attiecība pret gaismas ātrumu vidē (v):

$$n = \frac{c}{v} \quad (1.1)$$

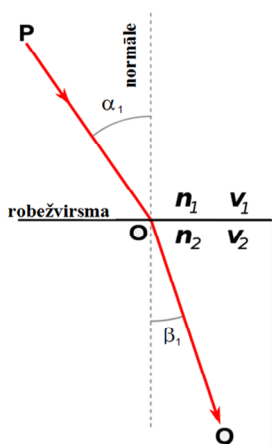
Tā kā gaismas ātrums vakuumā vienmēr ir lielāks nekā vidē ($c > v$), tad n vienmēr ir lielāks nekā 1.

Snella likums apgalvo, ka krišanas un laušanas leņķa sinusu attiecība ir vienāda ar gaismas absolūto laušanas koeficientu attiecību, t.i., laušanas leņķis ir lielāks par krišanas leņķi, ja gaisma izplatās no optiski mazāk blīvas vides (vide, kurā gaismas izplatīšanās ātrums ir lielāks) optiski blīvākā (vide, kurā gaismas izplatīšanās ātrums ir mazāks) vidē:

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \beta_1} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{n_2}{n_1}, \quad (1.2)$$

kur α_1 , β_1 ir leņķi, ko atbilstoši veido krītošais un laužtais stars attiecībā pret robežvirsmas normāli, v ir gaismas ātrums attiecīgajā vidē (izteikts SI vienībās metrs sekundē vai m/s) un n ir attiecīgās vides refrakcijas indekss (kam nav specifisku mērvienību) [16].

Gaismas ātrums vidē ir atkarīgs no temperatūras un viļņa garuma. Tā kā gaismas ātrums ir atkarīgs no viļņa garuma, tad refrakcijas indekss tiek mērīts, izmantojot monohromatisku gaismu. Parastajā praksē tiek izmantots dzeltenā nātrija D-līnijas viļņa garums 589,3 nm. Šajā viļņa garumā mērītais refrakcijas indekss parasti tiek apzīmēts kā n_D . Standarta temperatūra ir +20°C vai +25°C [18].



1.1. att. Gaismas refrakcija uz robežvirsmas starp divām vidēm ar dažādiem refrakcijas indeksiem

1.2. Šķidrumu komponentu koncentrācijas, to blīvums un refrakcijas indekss

Kopumā, refrakcijas indeksu multikomponentu maisījumā var raksturot kā funkciju atkarībā no tā temperatūras T , koncentrācijas C un krītošās gaismas viļņa garuma λ [5]:

$$n = n(T, C, \lambda) \quad (1.3)$$

Nodaļās 1.3 un 1.4 tiks detalizēti apskatīti RI atkarībā no temperatūras un gaismas viļņa garuma.

Izejot no formulas 1.3., RI izmaiņu Δn multikomponentu maisījumā var raksturot šādi:

$$\Delta n \approx \frac{\partial n}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial n}{\partial C} \Delta C + \frac{\partial n}{\partial \lambda} \Delta \lambda, \quad (1.4)$$

(pie nelielām temperatūras, koncentrācijas un viļņa garuma izmaiņām). Tā kā lāzera gaismai piemīt ievērojams monohromatisms un viļņa garuma stabilitāte, $\Delta\lambda \approx 0$ un viļņu garuma izraisītos efektus var ignorēt. Šajā darbā izmantotā šķidrumu koncentrācija ir definēta, pamatojoties uz šķīdumu A un B masu

$$C_A = \frac{M_A}{M_A + M_B}, \quad (1.5)$$

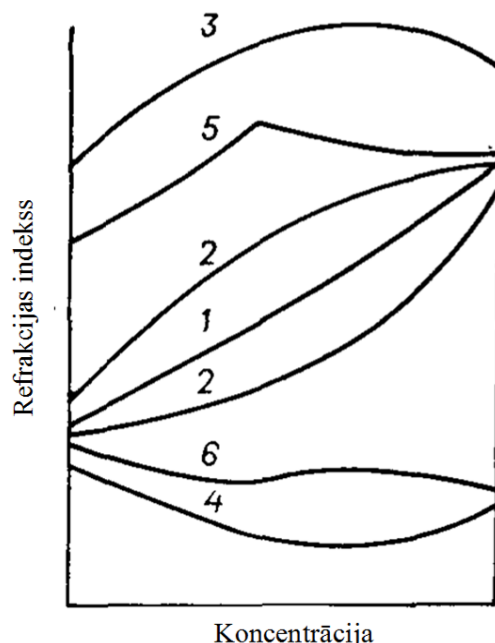
$$C_B = \frac{M_B}{M_A + M_B}, \quad (1.6)$$

kur M - masa, kg.

Parasti, palielinoties blīvumam, palielinās RI. Teorētiskie vides blīvuma un RI attiecības pētījumi, kā arī eksperimentālie dati pierāda, ka pastāv tieša proporcija starp RI funkciju $f(n)$ un blīvumu d :

$$f(n) = rd \quad (1.7)$$

Konstantes faktors r ir konkrētajai substancei specifisks un tiek apzīmēts kā specifiskā refrakcija.



1.2. att. Līkņu veidi, kas raksturo refrakcijas indeksu atkarībā no koncentrācijas (sastāva):
1 – ar nelielu izliekumu; 2 – ar lielu izliekumu; 3 – veidojot maksimumu; 4 – veidojot minimumu; 5 – ar singulāru punktu; 6 – ar pārliekuma punktu [18]

Koncentrāciju var aprēķināt, izmantojot refrakcijas indeksu un temperatūru, ja ir zināmas šīs nelineārās funkcijas. Pastāv vairāki iespējamie temperatūru kompensāciju algoritmi. Praksē parasti tiek izmantots vienkāršais trešās pakāpes polinoms.

Izmantojot datu analīzes programmu un pamatojoties uz eksperimentāliem datiem tika izveidotas atbilstošas līknes un tika konstatēts, ka ūdens refrakcijas indeksa temperatūras koeficients ir $-1.853 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Augstas izšķirtspējas mērījumiem jāņem vērā arī stikla konteīnera optiskās konstantes, jo gaisma tiek virzīta gan caur konteīneru, gan arī šķīdumu. Atbilstoši literatūrā aprakstītajam [18], stikla refrakcijas indeksa termisko koeficientu veido $10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ pakāpe. Ir acīmredzams, ka var veidoties ļoti neliela kļūda, ja netiek ņemta vērā temperatūras ietekme uz stikla refrakcijas indeksu, mērot šķidrumu refrakcijas indeksu termiskos koeficientus.

1.3. Šķidrumu temperatūru ietekme uz refrakcijas indeksu

Pasaulē pirmajiem jaunizveidotajiem refraktometriem netika nodrošināta temperatūras kompensācija, un šīs ierīces neguva plašu pielietojumu praksē. Tikai tad, kad tika nodrošināta iespēja ražot refraktometrus ar termisko stabilizāciju (tas notika 19. gadsimta otrajā pusē), refraktometri ieguva plašu praktisko pielietojumu [16, 18].

Temperatūras un spiediena ietekmi uz RI nosaka divi faktori:

1) daļiņu skaita izmaiņas tilpuma vienībā sildīšanas vai spiediena maiņas rezultātā (t.i., paplašināšanās koeficients un saspiešanas koeficients), un

2) atkarība no molekulu polarizācijas atbilstoši temperatūrai un spiedienam.

Mainīgo n lineāra ekstrapolācija ir pieļaujama nelielu temperatūru atšķirību gadījumā ($10-20^{\circ}\text{C}$). Jau $40-60^{\circ}\text{C}$ temperatūru robežās ir konstatēta organisko šķīdumu skaidri izteikta (un ne strikti lineāra) atkarība $\partial n / \partial t$ no temperatūras. Precīzi aprēķini n plašām temperatūras robežām, izmantojot empīriskās formulas, tiek veikti šādi:

$$n_t = n + a \cdot t + b \cdot t^2 \dots, \quad (1.8)$$

kur a, b - koeficienti.

Kā piemēru var izmantot empīriskajā formulā izteiktu RI temperatūras atkarību benzolam, nesasniedzot vārīšanās punktu:

$$n_t = 1,51431 - 6,44 \cdot 10^{-4} t + 0,033 \cdot 10^{-6} t^2 - 2,391 \cdot 10^{-9} t^3 \quad (1.9)$$

Šķidrumiem un cietām vielām saspiežamība ir ļoti neliela, spiediena palielināšana par 1 atmosfēru kopumā palielina n par vairākām 10^{-5} vienībām.

Šajā daļā aprakstīti faktori, kuri ietekmē RI mērīšanas izšķirtspēju šķīdumiem ūdenī, atkarībā no koncentrācijas, blīvuma un lāzerstarojuma viļņu garuma. Pierādīts, ka nepastāv lineāra attiecība starp RI un augstāk minētajiem faktoriem [17].

Refraktometru augstā RI mērīšanas izšķirtspēja šādos šķīdumos atkarībā no blīvuma un koncentrācijas nodrošina šo ierīču augsto mērīšanas izšķirtspēju. Taču, nepieciešams ņemt vērā ievērojamo temperatūras ietekmi uz RI mērījumu izšķirtspēju, sākot no 10^{-4} RI [18].

1.4. Refrakcijas indekss atkarībā no viļņa garuma

Refrakcijas indeksu var izskatīt kā faktoru, kur starojuma ātrums un viļņu garums tiek reducēti, ņemot vērā to vakuuma vērtības: gaismas ātrumu vidē atbilstoši formulai 1.1 un viļņa garumu šādā vidē var aprēķināt pēc formulas:

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{n}, \quad (1.10)$$

kur λ_0 ir gaismas viļņu garums vakuumā.

Refrakcijas indekss mainās atkarībā no gaismas viļņu garuma.

Uzziņu literatūrā par vides materiāliem galvenokārt tiek minēti dati n , kas atbilst standarta viļņu garumam. Izstrādājot refraktometrus, kuros tiek izmantots lāzera starojums ar nestandarta viļņu garumu, izmanto empīriski iegūtas vienādošanas formulas. Šādi iegūto RI mērījumu izšķirtspēja var sasniegt līdz 10^{-5} . Ir izveidota plaša RI datu bāze, atkarībā no lāzera viļņu garuma [7].

2.nodaļa. REFRAKTOMETRI. PAŠREIZĒJIE SASNIEGUMI

Šajā nodaļā ietverts klasisko refraktometru pamatelementu apraksts (Abbes refraktometers, Pulfriha refraktometers), tostarp īpašās refraktometru klases - cilindriskās šūnas refraktometra apraksts, kurā kā optiskais mērelements tiek izmantota mēramā šķidruma saturošās cilindriskās šūnas siena.

Neraugoties uz to, ka refraktometrijas metodes tiek lietotas jau ilgstoši, aizvien parādās jaunas publikācijas, kas apraksta inovatīvas refraktometrijas pieejas, jo vecie klasiskie refraktometri neapmierina pieaugošās moderno tehnoloģiju prasības. Tādējādi, rodas pieprasījums pastāvīgi meklēt jaunas konstruktīvas idejas un tehnoloģijas refraktometrijā.

Modernajā pasaulē pastāv ievērojams pieprasījums pēc precīziem refraktometriem ar nelieliem izmēriem un svaru, jo ļoti bieži sensorus nākas iebūvēt dažādās ķīmiskās un bioloģiskās industrijas tehnoloģiskajās sistēmās, kur sensoru ar lieliem izmēriem un masu ievietošana ir problemātiska. Ne vienmēr šeit var sekmīgi lietot pēc klasiskās shēmas izveidotus refraktometrus.

Medicīnas praksē nepieciešams izmantot arvien precīzākus refraktometrus, lai nodrošinātu attālinātu pacientu stāvokļu analīzi. Papildus tradicionālajai refraktometrijas izmantošanai, lai analizētu glikozes koncentrāciju pacientu asinīs un urīnā, veiktu seroloģiskās asins analīzes, noteiktu olbaltumvielu saturu urīnā, mērītu urīna blīvumu, analizētu smadzeņu šķidrumu, noteiktu intraokulārā šķidruma blīvumu, utt., pastāvīgi rodas jauni refraktometru iespējamās pielietošanas veidi, kam nepieciešami vienkāršāki ekspluatācijas principi un piemērotāka konstrukcija masveida produkcijai.

Nelielie sensori ir ļoti nepieciešami kvalitātes kontroles nodrošināšanai biodegvielas industrijā.

Portatīvie un precīzie refraktometri ir nepieciešami mājāsaimniecību apkārtējās vides drošības nodrošināšanai.

Ļoti svarīga ir šo ierīču cena un elektrības patēriņš.

CŠR tiek ierādīta īpaša loma refraktometrijas nozarē. Tiem ir unikāla loma fundamentālās zinātnes analīžu kontroles nodrošināšanā reālā laikā, ķīmiskajās analīzēs un medicīniskajā diagnostikā, kā arī dažādu vielu ražošanā un pārstrādē. Iespēja maksimāli samazināt distanci līdz analizējamam šķidrumam, vienkāršā konstrukcija un iespēja viegli izveidot šūnas ar analizējamo šķidrumu padara tos par konkurentsējīgām mērierīcēm, salīdzinot ar labi zināmajiem klasiskajiem refraktometriem.

Ņemot vērā moderno refraktometru konstrukciju un specifiskās, šajā daļā apspriesti pašreiz lietoto refraktometru trūkumi un priekšrocības.

Pirmajā un otrajā daļā apkopota informācija par zinātniskā darba mērķiem un uzdevumiem.

3.nodaļa. GAIŠMAS STARU DAUDZKĀRTĒJA REFRAKCIJA UN ATSTAROŠANA CILINDRISKAJĀ ŠŪNĀ AR ANALIZĒJAMO ŠĶIDRUMU ATKARĪBĀ NO TĀ REFRAKCIJAS INDEKSA

Šī sadaļa ir veltīta:

- CŠR fizikālo pamatojumu izstrādei un izpētei;
- CŠR matemātisko modeļu izstrādei un izpētei, kā arī matemātiskās modelēšanas veikšanai.

3.1. Cilindriskās šūnas refraktometru fizikālo īpašību apskats

Viens no veidiem, kā uzlabot refraktometra izšķirtspēju, ir vairākkārtēja gaismas staru gaita caur paraugu, kad gaismas stars virzās cauri šādai sistēmai: [ķivetes siena] - [pētāmais

paraugs] - [ķivetes siena] - [pētāmais paraugs] – utt. Tādā veidā ievērojami tiek palielināts izejošā starojuma leņķis, izejot no cilindriskās šūnas.

Jo lielāks ir šādu atstarošanu skaits, jo lielāks ir izejošā starojuma leņķis, izejot no cilindriskās šūnas. Turpmāk darbā tiks pierādīts, **ka no cilindriskās šūnas izejošā starojuma novirzes leņķis palielinās tik daudz reižu, cik reižu palielinās atstarošanu skaits cilindriskās šūnas iekšienē.**

Visos klasiskajos Abbes vai Pulfriha refraktometros tiek izmantota gaismas stara virzīšana cauri paraugam tikai vienu reizi, jo vairākkārtēju gaismas staru gaitu caur paraugu nepieļauj šo refraktometru konstrukcijas īpatnības.

Gaismas stara pavēršana atpakaļ un atkārtota virzība cauri paraugam šādiem refraktometriem ir sarežģīta un neatrisināma problēma. Lai palielinātu refraktometra jutību, iespējams pielietot īpašas lēcas, kas refraktometra konstrukciju padara par ļoti dārgu un sarežģītu. Tomēr, tas palielinātu mērījumu izšķirtspēju.

Taču, ir ļoti viegli novirzīt gaismas staru cilindriskā šūnā, kur cilindrs darbojas gan kā mērelements, gan kā elements, kas novirza gaismas staru atpakaļ šūnā. Iespējama vairākkārtēja šāda cikla atkārtošana un gaismas staru novirzīšana atpakaļ cilindriskā šūnā.

Refraktometram, kur parauga testēšanas zona ir cilindriskas formas, ir daudz priekšrocību, salīdzinot ar refraktometriem, kuru sienas veido stūrus (piemēram, trīsstūra, četrstūra formas, utt.). Turklāt cilindriskai formai piemīt ne tikai tehniska vienkāršība. Cilindriskās formas šūnas ir daudz vieglāk iztīrīt no parauga pēc mērījumu pabeigšanas, salīdzinot ar refraktometriem, kuru sienas ir izveidotas triju un vairāku stūru formā, jo ir ļoti sarežģīta paraugu iztīrīšana no stūriem.

Refraktometru stūros parasti veidojas gāzu pūslīši, kuri bieži paraugos izšķīst un tādējādi maina parauga spiedienu, gāzu pūslīši mēdz veidoties šūnas kaktos.

Liela apjoma gāzu pūslīši var pilnībā bloķēt refraktometra darbību. Pat strauja analizējamā šķidruma pārsūkšanās ne vienmēr palīdz, jo dažreiz gāzu pūslīšu plīšana šūnas kaktos ir neiespējama. Cilindriskās šūnas refraktometriem nav šādu problēmu.

Cilindriskās šūnas ārējā siena ir pārklāta ar gaismu atstarojošu pārklājumu, tādējādi gaismas stari, atkārtoti virzoties cauri cilindriskās šūnas sienām, pilnībā nonāk atpakaļ analizējamajā paraugā [15].

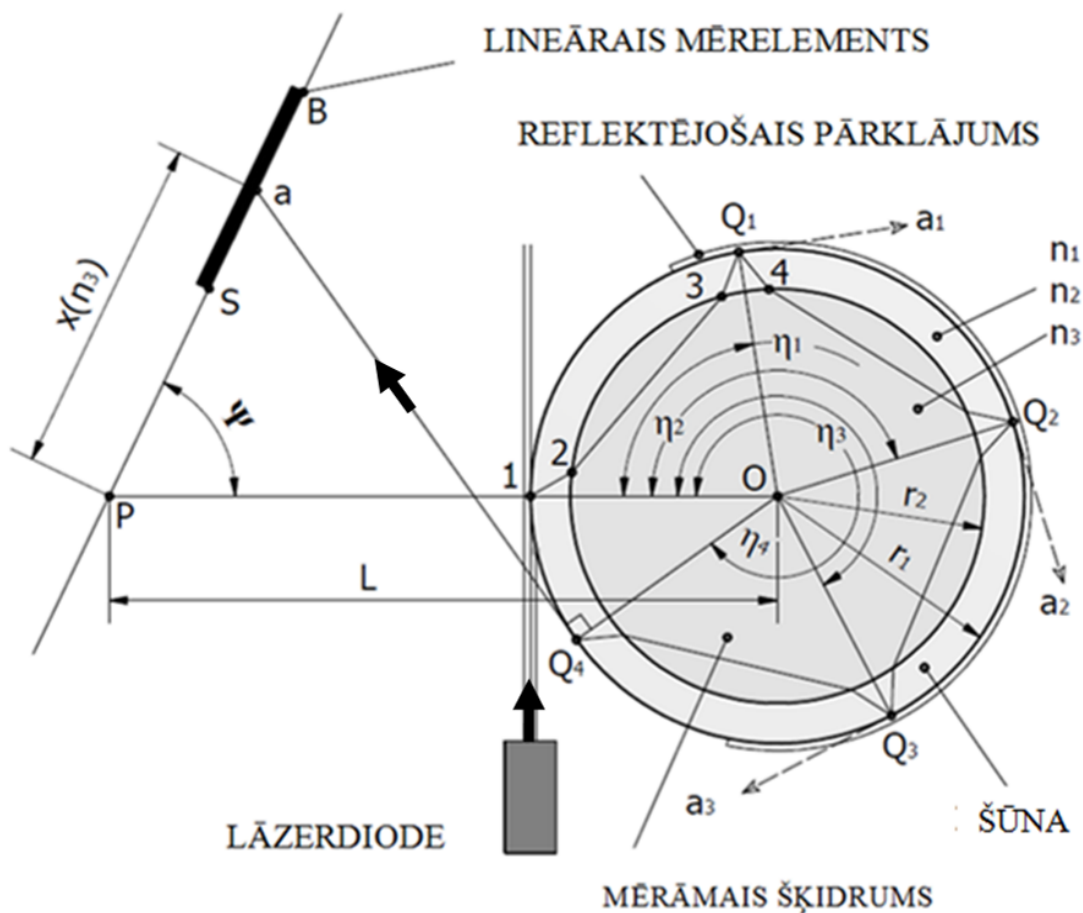
3.2. Mēramā šķidruma refrakcijas indeksa ietekme uz gaismas staru novirzi refraktometra izejā

3.1. att. shematiski parādīts cilindriskās šūnas šķēsgriezums, kas vienkāršoti attēlo lāzera stara gaitu šūnā. Refraktometra mērīšanas sistēma sastāv no lāzera diodes, cilindriskas šūnas ar plānām sienām, kuras šķēsgriezums ir perpendikulārs cilindra asij **O** un lineārajam attēla sensoram. Šūnā var būt iepildīts gan nekustīgs, gan arī plūstošs šķidrums. Stara pozīciju **a** nosaka, izmantojot lineāro CMOS attēla sensoru, bet ierīces vienkāršākajai konstrukcijai izmanto graduētu ekrānu ar nolasāmām sadaļām.

Lāzera stara ass ir virzīta gar šūnas sienas ārējo virsmu tās pieskares virzienā un ir perpendikulāra cilindra asij. Lāzera stars pēc refrakcijas punktā **1** šķērso šūnas sienas materiālu un sasniedz punktu **2** uz robežas starp šūnas iekšējās iekšējo sienas sienu materiālu un šķīdumu. Eksperimenti liecina, ka kritiskā leņķa tuvumā gaismas staru intensitāte ir vislielākā [13].

Lai ilustrētu koherentā gaismas stara trajektoriju cilindriskā šūnā, 3.1. att. parādīta tikai to staru gaita, kuri atrodas tuvu kritiskajam leņķim, kas līdzinās lāzera stara intensitātes sadalījuma augstākajam intensitātes līmenim. Pēc refrakcijas robežpunktā **2** gaismas stari virzās cauri analizējamajam šķīdumam, to šķērso un nonāk uz cilindra iekšējās sienas punktā **3**, kur tie atkal tiek laužti, šķērso šūnas sienas materiālu un sasniedz punktu **Q**₁ uz šūnas ārējās sienas.

Tā kā cilindriskās šūnas ārējā siena ir pārklāta ar atstarojošu pārklājumu, uz šīs robežvirsmas krītošie stari tiek atstaroti un vairākas reizes līdzīgā veidā šķērso šūnas sienu un analizējamo šķidrumu.



3.1. att. Cilindriskās šūnas shematisks šķēsgriezumus ilustrē vienkāršotu lāzera stara gaitu mērīšanas sistēmā

Tādējādi gaismas stari sasniedz cilindra ārējo robežvirsmu punktus $Q_1, Q_2, \dots, Q_m$ (m raksturo gaismas stara secīgās izejas kārtas skaitli). Ja šūnas ārējā siena nav pārklāta, Fresnela gaismas atstarošanas un transmisijas vienādojumi raksturo to, ka tikai daļa no stariem tiek atstarota katrā no šiem punktiem un pārējā staru daļa tiek refraktēta un transmitēta ārējā vidē, kā parādīts 3.1. att. ar pārtrauktām līnijām $a_1, a_2, a_3, \dots$.

Pie RI izmaiņām, lielākas a projekcijas pozīcijas izmaiņas uz attālinātā lineārā attēla sensora tiek panāktas pie lielākām m vērtībām. Tādējādi, izmantojot izeju kārtas skaitli $m \geq 4$, tiek panākta daudzkārt lielāka mērīšanas sistēmas sensitivitāte, salīdzinot ar tradicionāli lietotām ierīcēm [3, 5, 6, 9, 11, 17, 19].

Ja mērījumos tiek izmantotas optiskās izejas Q_m ar lielu kārtas skaitli m , tad samazinās izejošā stara gaismas intensitāte. Lai panāktu gaismas intensitāti, kas būtu pietiekama precīzai a pozīcijas detektēšanai, šūnas ārējo sienu pārklāj ar atstarojošu pārklājumu, piemēram, vakuumā sublimētu alumīniju. Pārklājums ietver visas vai vairākas potenciālās staru izejas $Q_1, Q_2, \dots, Q_{m-1}$ šūnas ārējā sienā pirms izejas Q_m , kas tiek izmantota mērījumu veikšanai. 3.1. att. ilustrētajā piemērā stara izeja tiek panākta punktā Q_4 uz robežvirsmas starp šūnas sienu un gaisu.

Turklāt ārējās sienas pārklājums novērš arī iespējamu reflektēto staru intensitātes mazināšanos, ko izraisa mitruma kondensēšanās uz ārējās virsmas vai netīrumi. Šī iemesla dēļ palielinās izejošā gaismas stara intensitāte punktā Q_m . Atbilstoši, pieņemams staru projekcijas sadalījuma kontrasts uz lineārā optiskā sensorā elementa tiek panākts, ja m vērtība ir lielāka [14, 15]. Sekojoši, tiek palielinātas refrakcijas indeksa mērīšanas un izšķirtspējas robežas.

3.3. Cilindriskās šūnas refraktometri un teorijas pamatprincipi

Atbilstoši Snella likumam, formula 1.2, 1.1 attēls, mēs varam attiecīgi raksturot krītošās un atstarotās gaismas leņķus, punktā 1 - α_1 un β_1 :

$$n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \beta_1. \quad (3.1)$$

No šejienes, veicot formulas izvedumu, iegūstam:

$$\sin \beta_1 = \frac{n_1}{n_2} \sin \alpha_1 \quad (3.2)$$

Tā kā $\alpha_1 = \pi / 2$ un gaisa RI $n_1 \approx 1$, [16, 18]

$$\sin \beta_1 = \frac{1}{n_2}. \quad (3.3)$$

Pilnībā atstarotā starojums leņķi β_1 , ņemot vērā cilindriskās šūnas ārējās sienas normāli punktā 1 var izteikt šādi

$$\beta_1 = \beta_{cr} = \arcsin(1/n_2). \quad (3.4)$$

Gaisma netiek virzīta cauri citām vidēm (piemēram, cilindriskās optikās šūnas stikla sienai) leņķī, kas pārsniedz kritisko leņķi β_{cr} .

Kad krītošās gaismas leņķis sasniedz tā robežas, $\alpha_1 = \pi / 2$, atstarotā gaisma sasniedz tās maksimumu – kritisko vērtību β_{cr} .

No formulas 3.2 izriet, ka $n_1 = 1$:

$$\beta_1 = \arcsin\left(\frac{\sin \alpha_1}{n_2}\right) \quad (3.5)$$

Veicot izvedumu no funkcijas 3.5, ņemot vērā α_1 vērtību, iegūstam

$$\frac{\partial \beta_1}{\partial \alpha_1} = \frac{\cos \alpha_1}{n_2 \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \alpha_1}{n_2^2}}} \quad (3.6)$$

Iespējams izmantot zonu ap kritisko starojumu, lai precīzi identificētu starojuma laušanas leņķi atkarībā no šķidrums RI, starojumam virzoties cauri cilindriskās šūnas optiskai sistēmai.

Tā kā šis kritiskais starojums sasniedz punktu **2**, līdzīgi kā punktā **1** iespējams noteikt attiecību starp krītošā stara leņķi α_2 un refrakcijas leņķi β_2 :

$$n_2 \sin \alpha_2 = n_3 \sin \beta_2, \quad (3.7)$$

tādējādi izriet, ka:

$$\beta_2 = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_3} \sin \alpha_2\right), \quad (3.9)$$

aiztur punktā **2** atstaroto starojumu.

Pie noteiktas optiskās šūnas materiāla RI vērtības n_2 un pietiekami neliela iekšējā rādiusa $r_{2\min}$ iespējams, ka punktā **1** atstarotais starojums nešķērso cilindra iekšējo sienu.

Iekšējās sienas kritisko rādiusu aprēķina šādi:

$$r_{2\min} = r_1 / \sin \beta_1. \quad (3.10)$$

Ņemot vērā formulu 3.1, $r_{2\min} = r_1 / n_2$, un $r_1 / r_{2\min} = n_2$.

Ņemot vērā formulu 3.5, attiecībai

$$k = r_1 / r_2, \quad (3.11)$$

jābūt atbilstošai šādai nevienādībai

$$k < n_2. \quad (3.12)$$

Punktā **2** atstarotais stars virzās cauri šķidrumam un sasniedz cilindriskās šūnas iekšējās sienas punktu **a** apstākļos, kurus var raksturot ar šādu nevienādību:

$$n_3 < n_2 \quad (3.14)$$

Ir ļoti svarīgi ņemt vērā šīs formulas (3.10, 3.12 un 3.13), izvēloties projektējamā refraktometra optiskās šūnas izmērus!

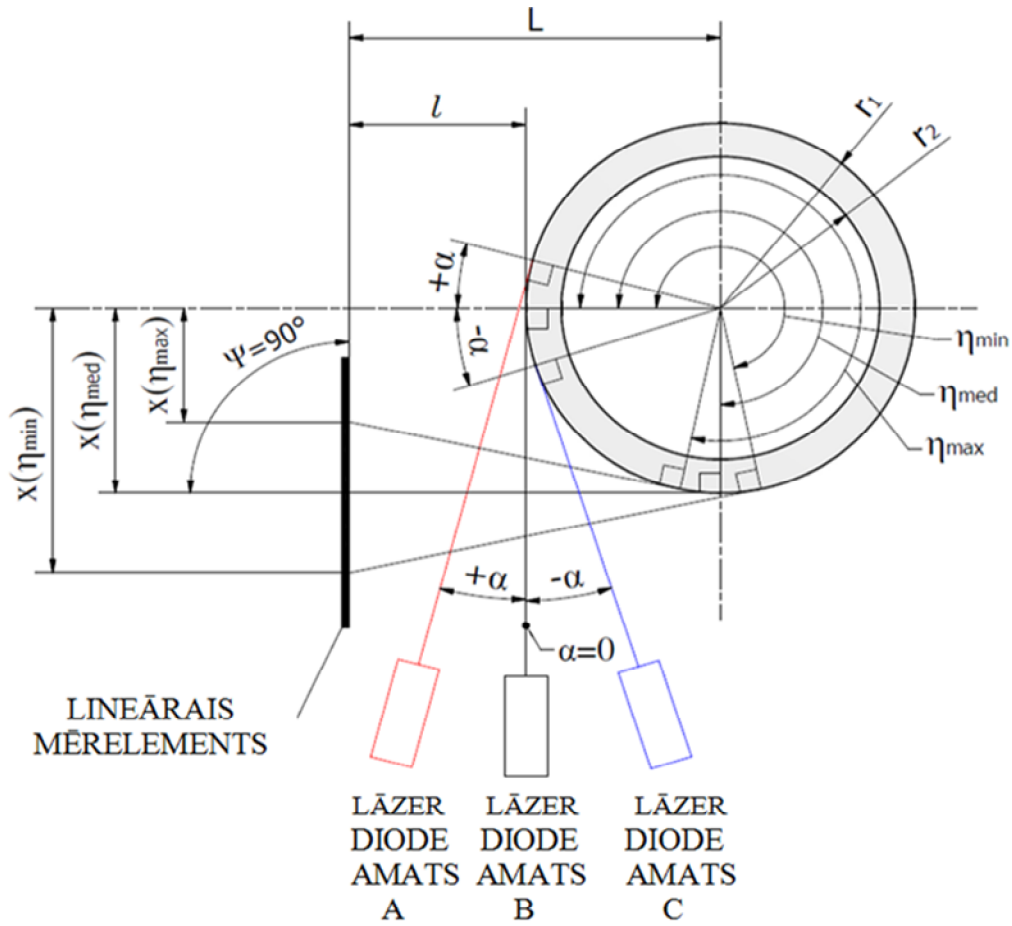
Šis nosacījums veido ierobežojumus zemākās mērāmās RI vērtības noteikšanā. Punktā **3** atstarotais gaismas stars virzās cauri cilindriskās šūnas sienai un punktā **Q₁** sasniedz cilindriskās šūnas ārējo sienu.

Analītiskais RI aprēķins šķidrumiem, kuri iepildīti augstāk minētajās sistēmās tiek veikts, izmantojot gaismas refrakcijas un refleksijas likumus, kā arī izmantojot vienkāršu trigonometrisku formulu, atbilstošā centra leņķa η_m (skatiet 3.1. att. situācijai, kad $m = 4$) noteikšanai:

$$\eta_m = 2m[(\pi/2 - \arcsin(k/n_3) + \arcsin(k/n_2) - \arcsin(1/n_2) + \alpha)], \quad \text{rad}, \quad (3.15)$$

kur $k = r_1/r_2$ ir attiecība starp cilindriskās šūnas iekšējo un ārējo rādiusu; n_2 un n_3 ir attiecīgi šūnas materiāla un šūnā iepildītā šķidruma refrakcijas indeksi, α - centrālais lāzera pozīcijas leņķis, ko veido pieskares līnija šūnas sānu virsmai

Leņķi α nepieciešams ņemt vērā vienādojumā (3.15), koriģējot lāzera starojuma nonākšanu uz optiskā elementa gaismas jutīgās virsmas tā, lai tiktu izmantots viss šī refraktometra mērīšanas diapazons. Ja lāzera stars nonāk uz lineārā optiskā elementa gaismas jutīgās virsmas, nepieciešams panākt šī leņķa novirzi pulksteņrādītāja virzienā, kad šī leņķa skaitliskā vērtība ir pozitīva; ja novirze ir pretēji pulksteņrādītāja virzienam, tad šī leņķa skaitliskā vērtība ir negatīva. Skat. 3.2. att.



3.2. att. α - lāzera ietekmes pozīcijas centrālais leņķis attiecībā pret pieskares līniju šūnas sānu virsmai

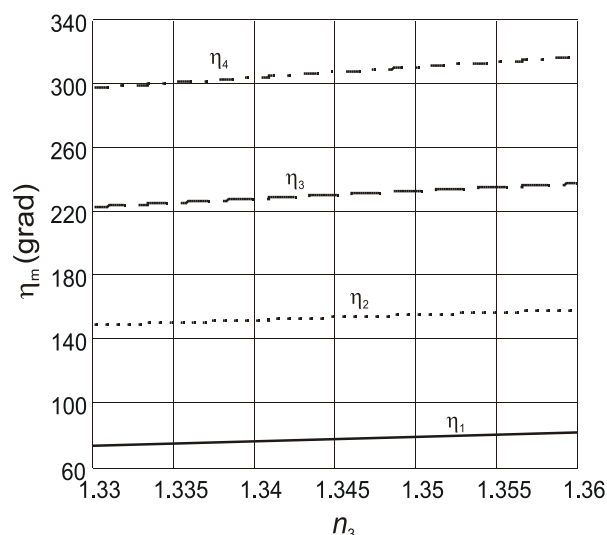
Cilindriskās šūnas mērīšanas jutību raksturo η_m izteiksmes (3.15) atvasinājums pēc mērāmā šķidruma refrakcijas indeksa n_3 :

$$d\eta_m / dn_3 = 2mk / [(n_3)^2 (1 - k^2 / (n_3)^2)^{1/2}]. \quad (3.16)$$

Formula (3.16) parāda leņķa α projekcijas pozīciju uz lineārā optiskā sensora izejošajiem stariem pozīcijā Q_4 . Ņemot vērā n_3 , šūnas optiskos un ģeometriskos parametrus, kā arī mērījumu sistēmas parametrus ψ un L , var parādīt, ka:

$$x(n_3) = \frac{L \cos \eta_4 - r_1}{\cos(\eta_4 + \psi)}, (\text{mm}), \quad (3.17)$$

Sakarība starp leņķi η_m un šķidrumu refrakcijas indeksu n_3 , ņemot vērā starojuma izeju pozīcijas Q_1 , Q_2 , Q_3 un Q_4 , t.i., m vērtību ($m = 1, 2, \dots, 4$) atbilstoši formulai (3.15) ilustrēta 3.3. att.



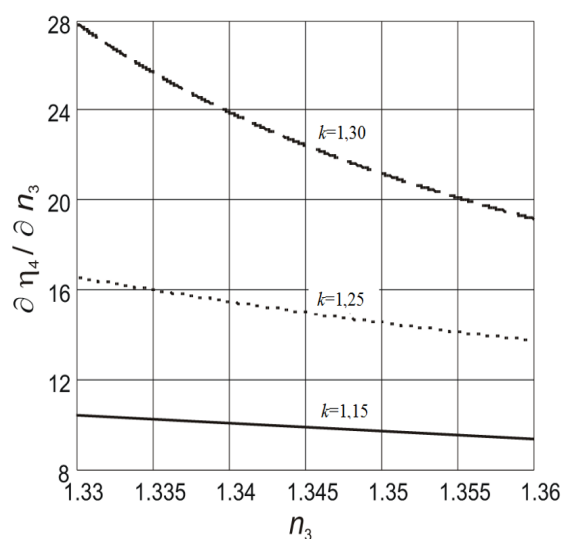
3.3. att. Leņķu pozīcijas η_1 , η_2 , η_3 and η_4 atbilstošajos izejas punktos Q_1 , Q_2 , Q_3 un Q_4 kā refrakcijas indeksa n_3 funkcijas

Katra sekojošā lāzera stara atstarošanās šūnas iekšienē ievērojami palielina refraktometra jutību. Ja punktā Q_1 konstatējams grūti pamanāma novirze, kas raksturo centrālā leņķa η_1 pārvietošanos, tad punktā Q_4 centrālajam leņķim η_4 ir ļoti ievērojams novirze, kas parāda to, cik daudz palielināsies refraktometra jutība.

Formulas 3.16 analīze pierāda, ka multiplu angulāru sensitivitāti punktos $\partial \eta_4 / \partial n_3$ un, sekojoši, atbilstošu refraktometra sensitivitātes pieaugumu var panākt, optimizējot ārējā un iekšējā rādiusa attiecību $k = r_1 / r_2$, t.i., cilindriskās šūnas sienu biezumu.

Šī apgalvojuma ilustrācija pie $\eta_m = \eta_4$, ($m=4$) parādīta, izmantojot $\partial \eta_4 / \partial n_3(n_3)$ 3.4 attēla diagrammās.

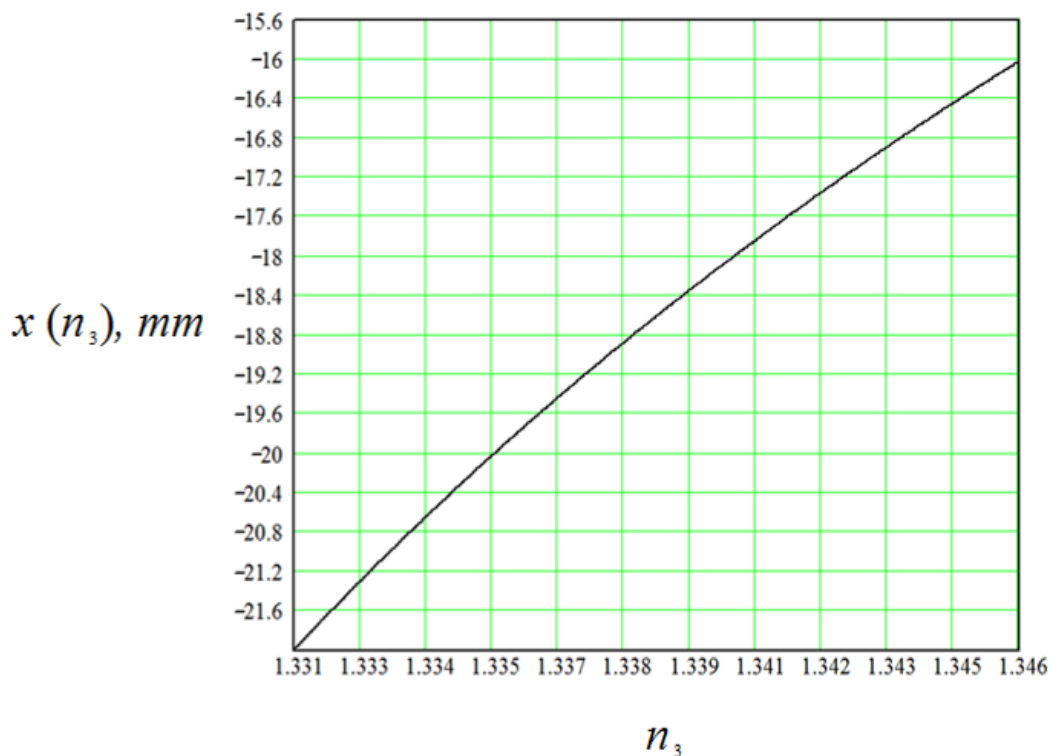
Šīs diagrammas ir būtiskas, jo parāda cilindriskās šūnas ārējā un iekšējā rādiusa attiecības nozīmīgumu. Ja cilindriskās šūnas sienas ir ļoti plānas ($k = 1,15$), tad veidojas neliels gradients, turpretī ja sienas ir ļoti biezas ($k = 1,30$), tad veidojas ļoti liels un nelineārs gradients. Optimums būtu $k = 1,25$.



3.4. att. No optiskās šūnas izejošā starojuma angulārā sensitivitāte $\partial \eta_4 / \partial n_3$ kā refrakcijas indeksa n_3 funkcija, izmantojot dažādu iekšējā un ārējā rādiusa attiecību $k = r_1 / r_2$

Izmantojot formulas (3.15) un (3.17) un saglabājot iepriekš lietotos apzīmējumus, funkciju $x(n_3)$ var izteikt šādi:

$$x(n_3) = \frac{L \cdot \cos \left[2m \left(\frac{\pi}{2} - \arcsin \left(\frac{k}{n_3} \right) + \arcsin \left(\frac{k}{n_2} \right) - \arcsin \left(\frac{1}{n_2} \right) \right) + \alpha \right] - r_1}{\Delta p \cdot \cos \left[\psi + \left[2m \left(\frac{\pi}{2} - \arcsin \left(\frac{k}{n_3} \right) + \arcsin \left(\frac{k}{n_2} \right) - \arcsin \left(\frac{1}{n_2} \right) + \alpha \right) \right] \right]} , \quad (3.18)$$



3.5. att. Izejošo lāzera staru aprēķinātā pozīcijas projekcija uz CMOS lineārā optiskā sensora kā šūnā iepildītā mērāmā šķidruma refrakcijas indeksa funkcija

Papildus iepriekš izmantotajiem apzīmējumiem tika pievienots sensora pozīcijas rādītājs $x(n_3)$, kas raksturo attālumu starp punktu P un lineārā mērījumu sensora koordināti a pa līniju Pa (skatiet 3.1. att.). Tādējādi ir iespējams piešķirt kārtas numuru 1 optiskā lineārā sensora sākotnējam pikselim.

Tādējādi ir iespējams piešķirt kārtas numuru **1** optiskā lineārā sensora sākotnējam pikselim. Izmantojot formulas (3.15) un (3.17), kā arī saglabājot agrāk lietotos apzīmējumus, CMOS lineārajam attēlu sensoram, ja ir zināmas pikseļu dimensijas Δp , iespējams noteikt pikseļu skaitu atkarībā no $n_3 - p(n_3)$.

$$p(n_3) = \frac{x(n_3)}{\Delta p}, \quad (3.19)$$

Teorētiski mērījumu izšķirtspēju refraktometriem var aprēķināt, izmantojot formulas (3.19).

$$\delta = \frac{n_{3T1} - n_{3T2}}{p(n_{3T1}) - p(n_{3T2})} = \frac{n_{3T1} - n_{3T2}}{\Delta p}, \quad (3.20)$$

kur:

n_{3T1} - šķīdumu refrakcijas indekss temperatūrā t_1 , atbilstoši uzzīņu literatūrai,

n_{3T2} - šķīdumu refrakcijas indekss temperatūrā t_2 , atbilstoši uzzīņu literatūrai.

$$\Delta p = p(n_{3T1}) - p(n_{3T2})$$

Formulas (3.15), (3.18), (3.19), (3.20) sniedz pietiekamu pamatojumu aprakstīto procesu matemātiskai modelēšanai un ir pielietojamas jaunizstrādātā cilindriskās šūnas refraktometra dažādiem modeļiem.

Izmantojot formulas (3.15), (3.18), (3.19), (3.20), tika veikta dažādo refraktometra modeļu matemātiska simulācija.

3.1. tabulā apkopoti dažādo refraktometra modeļu sākotnēji uzdotie un sagaidāmie parametri.

3.4. Refraktometru matemātiskā modelēšana

Izmantojot formulas (3.15), (3.18), (3.19), (3.20), iespējams veikt pilnīgu visu jaunizveidoto refraktometru parametru iepriekšēju aprēķināšanu.

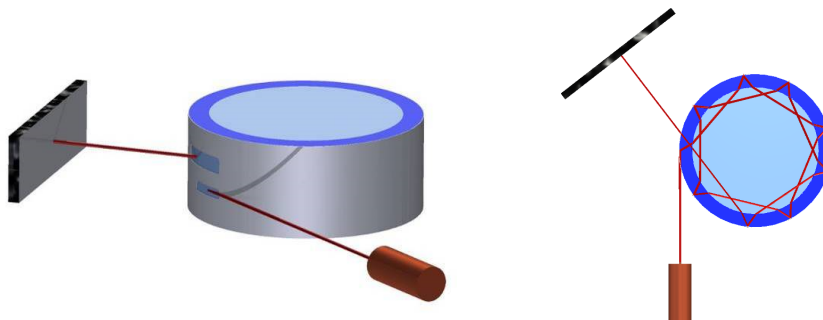
Iespējams matemātiski modelēt vairākus refraktometru veidus, un šī darba 4. nodaļā apkopots aprēķināto parametru salīdzinājums ar eksperimentu rezultātā iegūtajiem datiem dažiem jaunizveidoto refraktometru veidiem.

3.1. tabula

Sākotnēji noteiktie un sagaidāmie refraktometru parametri

Parametrs	Vienkāršākie refraktometri	Refraktometrs A	Refraktometrs B	Refraktometrs 3.6. att.
λ , nm	635	635	635	635
r_1 , mm	5,1	5,5	5,5	5,98
r_2 , mm	4,5	4,5	4,5	4,5
n_2	1,515	1,515	1,515	2,185
L , mm	117,1	10,5	10,5	10,98
l , mm	112	5	5	5
α	-46,6°	-28,6°	-68°	+6°
Ψ	90°	90°	90°	90°
m	4	4	4	22
Δp , μm	Skala 35,6 mm	7,8	7,8	1,12
Temperatūras kompensācija	Nē	Jā	Jā	Jā
RI	1,3312...1,3651	1,33167...1,36454	1,33167...1,34583	1,3318...1,3324
δ RI	10^{-3}	$5,7 \times 10^{-5}$	2×10^{-5}	2×10^{-7}

Ja šūnas ārējās virsmas atstarojošā pārklājuma daļā izveidots logs, kas pietiekams tikai lāzera staru kūļa ieejai, un ja nepieciešams liels atkārtoto atstarojumu skaits m šūnas iekšienē, tad iespējams lāzera staru virzīt pa spirāli, kā parādīts 3.6. att. **Tādējādi, lāzera stara atstarojumu skaitu m un līdz ar to refraktometra jutību iespējams vēl vairāk palielināt.**



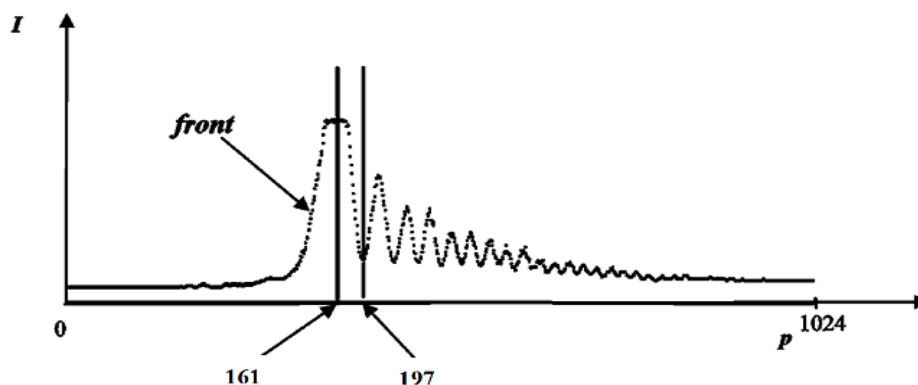
3.6. att. Lāzera staru virzība pa spirāli

3.5. Cilindriskās šūnas refraktometra veidotā attēla analīze

Vizuāli uz lineāro mērelementu, piemēram, CMOS lineāro attēla sensoru projicētie stari veido attēla laukumu ar tumsas – gaismas pārejas apgabalu – fronti (kā parādīts 3.7. att.). Šīs frontes pozīciju nosaka cilindriskās šūnas ar mērāmo šķidrumu optiskās sistēmas kritiskā leņķa lielums. Parasti šo fronti izmanto staru projekcijas vietas definēšanai un noteikšanai – no cilindriskās šūnas caurizgājušo gaismas staru attēla pozīcijas detektēšanai [14, 15].

Sakarā ar to, ka attēla laukuma tumšās un gaišās daļas pāreja ir pakāpeniska, nepieciešams definēt šīs robežpārejas vietas pozīciju. Šī pozīcija tiek parasti noteikta frontes stāvākajā daļā un aprēķināta attēla matemātiskās analīzes ceļā, kā arī tiek noteikta RI vērtība, kā pikseļa (pozīcijas) kārtas numurs uz attēla sensora.

Taču šādai attēla detektēšanai piemīt savi trūkumi. Gaismas intensitātes sadalījums uz lineārā attēla sensora projicētā staru kūļa optiskā attēla gaismas robežpārejas – frontes rajonā ir atkarīgs no šīs frontes stāvuma, gaismas avota starojuma intensitātes lieluma un stabilitātes, kā arī no gāzveida, piemēram, gaisa burbuļu vai citu sīku daļiņu piemaisījumu klātbūtnes mērīšanas laikā. Šīs ietekmes rezultātā optiskā attēla detektēšana – tā frontes pozīcijas noteikšana kļūst nenoteikta vai dažkārt vispār neiespējama, īpaši mērāmā šķidruma plūsmas režīma apstākļos.



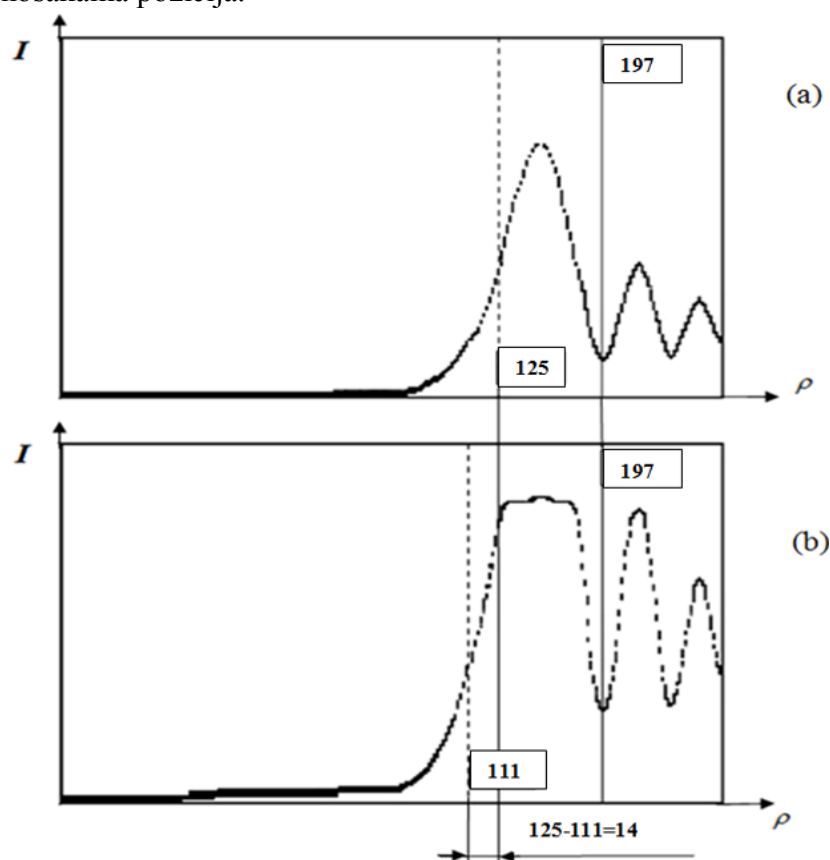
3.7. att. Vispārējais lineārā attēla sensora apgaismojuma attēls, p -pikseļu numurs (Hamamatsu CMOS monohromais lineārais 1024 pikseļu attēla sensors S9226), I - gaismas intensitāte

3.8. att. (parādīta tikai 3.7. att. daļa) atrodamās diagrammas salīdzinoši ilustrē RI detektēšanas paņēmienus destilētām ūdenim, gan izmantojot izstrādāto [14, 15], gan konvenciāli lietoto [2, 3, 5, 6, 8, 9, 11, 17, 19] attēlu detektēšanas metodikas. 3.8. att. atrodamās treknās vertikālās līnijas raksturo izstrādātās metodes pozīcijas, kamēr punktveida vertikālās līnijas atbilst konvencionāli lietoto metožu pozīcijām.

Piedāvātā attēla detektēšanas metodes būtība izpaužas tajā apstākļī, ka ar mērķi saglabāt augstu mērīšanas izšķirtspēju gaismas avota gaismas intensitātes izmaiņu vai nestabilitātes

gadījumos, kā arī, ja šķidrums plūsmā caur optisko elementu ir gāzu ieslēgumi, piemēram, gaisa burbuļi, vai arī citas piemaisījumu daļiņas, caurizgājušā gaismas staru kūļa optiskā attēla uz lineārā mērelementa detektēšanai – pozīcijas noteikšanai neizmanto gaišās un tumšās daļas robežfronti, bet gan no cilindriskās šūnas izejošo staru viļņveida sadalījumu pa tā šķērsgrīzumu, atbilstoši šī staru kūļa projekcijas laukuma apgaismojumam uz lineārā mērelementa. Šī metode pamatojas uz starojuma projekcijas attēla atrašanās vietas noteikšanu, kas fiksēta formulā (3.17). Kopējais attēla platums ir dažas milimetra desmitdaļas. Katra attēla sašaurināto zonu skanē sensors un tā raksturo gaismas intensitātes sadalījuma projekcijas uz sensorās zonas šķērsgrīzumu. Attēlu viļņu forma parāda, ka lāzera gaismas interference pēc tā atstarošanās no dažādajiem reģioniem šūnā veido interferences ainu, kas sīkāk aprakstīta [14, 15].

Attēla vietas pozīcijas detektēšanai tiek izmantota pirmā svārstību minimuma, vai kāda nākošā minimuma vietas pozīcija, kas seko šī intensitātes sadalījuma maksimālās vērtības vietai. Izmantojot starojuma projekcijas attēlu uz lineārā sensora, tiek izmantota minimuma intensitāte kā ērti un precīzi nosakāma pozīcija.



3.8. att. Optiskā attēla pozīcijas detektēšana pie divām dažādām uz lineārā attēlu sensora projecēto gaismas staru apgaismojuma intensitātēm
 I - lāzera gaismas intensitāte; p - pikseļu numurs

4.nodaļa. CILINDRISKĀS ŠŪNAS REFRAKTOMETRU IZMANTOŠANA ŠĶĪDRUMU REFRAKCIJAS INDEKSU MĒRĪŠANA

Šajā sadaļā ir aprakstīti šādi uzdevumi:

- CŠR prototipu izstrāde un CŠR fizikālo parametru pētījumu stenda apraksts,
- RI un šķidrums koncentrāciju mērījumu apraksts, izmantojot jaunizstrādāto CŠR, kā arī tā kalibrācijas metodoloģija,
- šo refraktometru prototipu fizikālo parametru izpēte.

4.1. Refraktometru shēmas

Nolūkā saglabāt eksperimentālo integritāti, t.i., izmantot parasto cilindrisko šūnu, lāzeru un lineāro optisko elementu, kā arī samazināt eksperimenta izmaksas, tika izveidota jauna refraktometra konstrukcija, kurā refraktometru varianti A un B tika apvienoti vienā konstruktīvā ierīcē.

Attēlā 4.1 parādīts precīzās elektronikas cilindriskās šūnas refraktometra optiskais bloks.

No lāzera diodes, poz.4 lāzera starojums poz.3 virzās uz kolimatoru poz. 5 (kas ir izveidots kā vienkārša atvere) un nonāk šūnā, poz.8, virzās šūnas iekšienē (attēls 3.1) un pēc tam ārpus šūnas, poz.7, un tad nonāk uz Hamamatsu CMOS fotosensitīvās virsmas, kur poz.2 atrodas monohromatiskais lineārais attēla sensors.

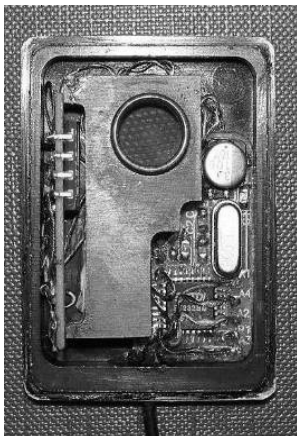
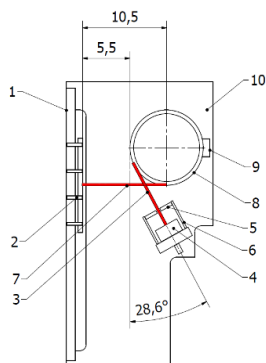
Tā kā attālums no lāzera diodes ir mazāks nekā 8 mm, tad eksperimentāli tika noteikts, ka kolimatora ierīci poz.5 var veidot viena atvere ar 1 mm atstarpi.

Šī atvere ir paralēla šūnas centrālajai asij. Lāzera diodes starojuma viļņa garums 635 nm, jauda 5 mW.

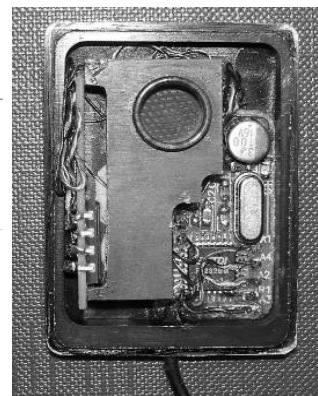
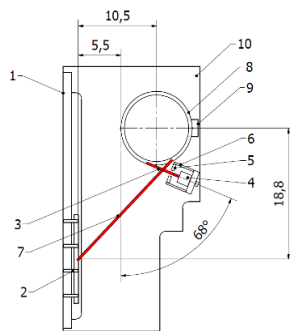
Kā parādīts attēlā 4.1, PCB (poz.1) iespējams pavērst no augšas uz leju, un mainot lāzera novirzes leņķi α iespējams iegūt versijas A un B.

4.2. attēlā parādītas izstrādātās RI mērījumu ierīces.

Versija A



Versija B



4.1. att. Precīzo refraktometru optisko sistēmu shēmas un refraktometru A un B versiju skats no iekšpuses



4.2. att. Eksperimentālajos testos izmantotā pierakstos minētā ierīce (dimensijas 49 mm x 35 mm x 8 mm)

4.2. Mērījumu rezultātu apstrādes algoritms

Šķīdumu RI un koncentrāciju mērījumu algoritms parādīts 4.3 att. un 4.4 att. Algoritms sastāv no divām daļām: sensorā bloka (A) un informācijas apstrādes un indikāciju bloka (B).

(A) blokā, veicot refraktometra ieslēgšanu, tiek uzstādīta lāzera stara minimālā intensitāte $I=0$ un pikseļu mērītājs tiek iestatīts uz $p=0$.

Pēc lāzera impulsa tiek uzsākta uzkrāto lādiņu $U(p)$ nolasīšana lineārajā optiskajā sensorā, sākot no pirmā līdz 1024 pikselim, izmantojot mikrokontrolieri (MCU iekšējo ADC).

(A) blokā $U(p)$ pikseļu spriegumu dati netiek akumulēti. Šie spriegumi tiek nekavējoties nosūtīti attālinātai ierīcei (šajā gadījumā datoram, mobilajam tālrunim, planšetdatoram vai specializētam attālinātam blokam ar vizuālu indikāciju - blokam (B)).

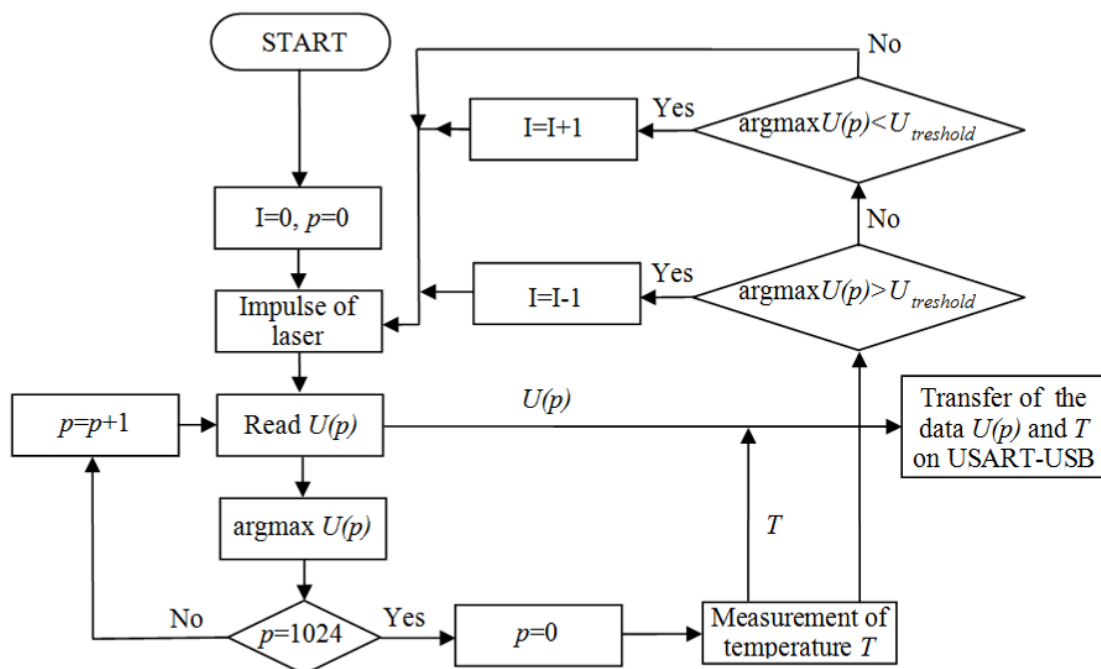
Taču, šie dati tiek vienlaicīgi analizēti maksimuma $U(p)$ noteikšanai. Tā notiek, līdz maksimālā sprieguma izlāde sasniedz noteiktu pikseļa sliekšni $U_{threshold}$, tas tiek salīdzināts ar maksimumu $U(p)$ un tiek koriģēta lāzera stara I intensitāte, regulējot lāzera impulsu ilgumu uz sensora jutīgās virsmas. Tas nepieciešams kvalitatīvai lāzera stara intensitātes sadalījuma grafika iegūšanai, nosakot grafikā pikseļa numura p_m pirmo minimumu.

Tajā pašā algoritma punktā tiek nodrošināta analizējamo šķīdumu saturošās cilindriskās šūnas temperatūras T nolasīšana, un, izmantojot USART vai USB, šie dati tiek pārsūtīti uz attālinātu ierīci – bloku (B).

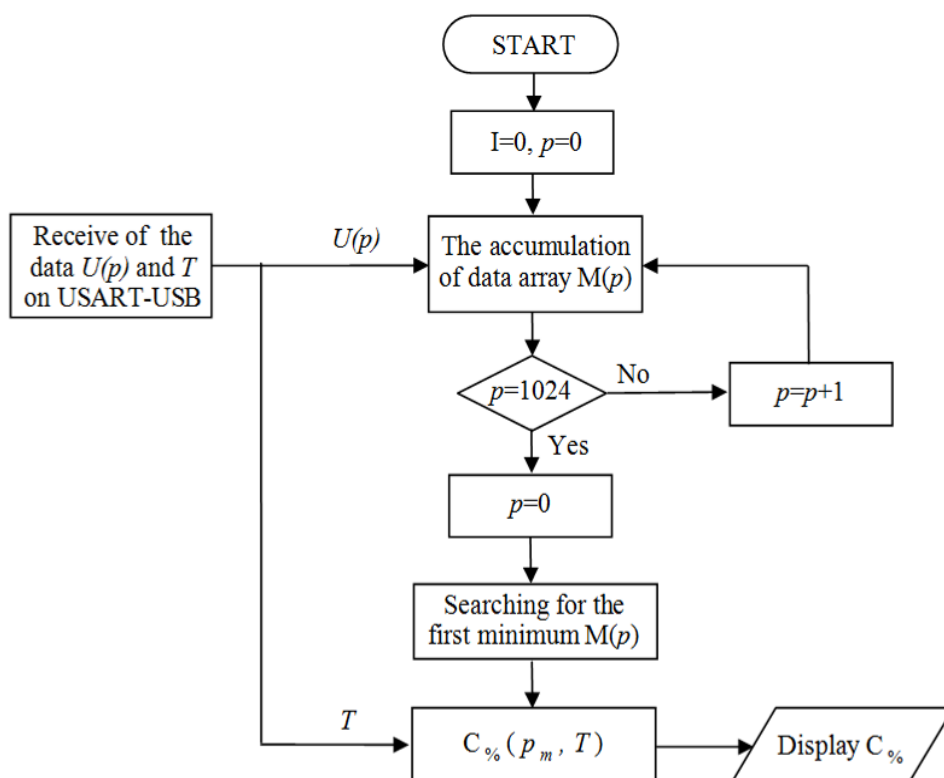
Algoritma bloks (B) nodrošina tālvadības ierīces darbību. Šeit dati $U(p)$ tiek akumulēti datu masīvā $M(p)$. Turpinājumā, datu masīvā $M(p)$ tiek noteikts pikseļa p_m numurs pirmajam minimumam lāzera stara intensitātes sadalījuma grafikā.

Pēc pirmā minimuma pikseļa numura p_m un temperatūras T datiem, atbilstoši speciālām matemātiskām formulām (no (4.1) līdz (4.5)), tiek noteikti testējamā parauga RI un koncentrācija. Aprēķinātie dati tiek parādīti uz displeja.

Apvienojot abus bloka algoritmus (A) un (B) vienā blokā, bez attālinātiem sakariem, izmantojot USB vai USART, iespējams izveidot kompakto rokas refraktometru ar autonomu elektroapgādi.



4.3 att. Šķīdumu koncentrāciju un RI mērījumu algoritms, sensorais bloks (A)



4.4 att. Šķidrumu koncentrāciju un RI mērījumu algoritms, informācijas apstrādes un displeja bloks (B)

4.3. Refraktometru kalibrācija

Lai pārbaudītu jaunizveidotās formulas (3.15), (3.18), (3.19), (3.20), kā arī matemātiskās modelēšanas rezultātus, tika izveidoti visvienkāršākais refraktometrs, refraktometrs ar plašu RI mērījumu diapazonu un augstas izšķirtspējas refraktometrs ar nelielu RI mērīšanas diapazonu (skat. 3.1. tabulu). Šie refraktometri tika kalibrēti, izmantojot etanola, nātrija hlorīda un saharozes ūdens šķīdumus. Tāpat tika izveidots testēšanas un kalibrēšanas mērķiem paredzēts īpašs tehnoloģiskais stands.

Kalibrācijas šķīdumi tika pagatavoti, izmantojot augstas precizitātes hidrometru (etanola-ūdens šķīdumu kalibrēšanai) un precīzus svarus (nātrija hlorīda un saharozes ūdens šķīdumu kalibrēšanai). Kalibrēšana tika veikta standarta 20°C temperatūrā. Refraktometrs tika ievietots speciāli pagatavotā termostātā ar temperatūras uztādījumu precizitāti $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Temperatūras mērījumiem tika izmantots platīna termiskais sensors (ar izšķirtspēju $\pm 0,02^\circ\text{C}$). Tika veikti parauga termokompensētās tilpuma kompensācijas ($c_{\%TC}$) matemātiskie aprēķini, pamatojoties uz polinoma kalibrācijas vienādojumu (aprakstīts turpmāk). Lai ilustrētu aprēķinus, tika izveidots termokompensētas mērīšanas ierīces paraugs (skat. turpmāk aprakstīto refraktometra ar plašu RI mērīšanas diapazonu kalibrāciju, izmantojot etanola - ūdens šķīdumu).

Termokompensētas tilpuma koncentrācijas aprēķins, izmantojot divu komponentu šķidruma paraugu, tika veikts šādi.

- Sīkāk sadalot augstāk minēto koncentrāciju diapazonu. Izmantojot koncentrācijas no 0% līdz 70% masa/tilp.
- Sagatavojot un sakārtojot mērījumu datus p_s (4.1.tabula) procentuālo koncentrāciju augšupejošā secībā. Reģistrējot references parauga koncentrācijas $c_{\%R}$ vērtību (*pikseļu numurs*) p_s pie mērījumu temperatūrām t_f 15°C, 20°C un 25°C.

Mērītās p_s vērtības, vadoties pēc references parauga $c_{\%R}$ koncentrācijas un mērāmā parauga temperatūras t_f , izmantojot refraktomeru A

Etanola koncentrācija $c_{\%R}$	Temperatūra	p_s vērtības
0 %	15°C	220
	20°C	208
	25°C	196
2.5 %	15°C	249
	20°C	238
	25°C	226
5 %	15°C	283
	20°C	272
	25°C	260
7.5 %	15°C	319
	20°C	308
	25°C	298
10 %	15°C	355
	20°C	345
	25°C	334
20 %	15°C	497
	20°C	487
	25°C	478
30 %	15°C	610
	20°C	601
	25°C	592
40 %	15°C	690
	20°C	682
	25°C	673
50 %	15°C	743
	20°C	734
	25°C	726
60 %	15°C	776
	20°C	768
	25°C	759
70 %	15°C	797
	20°C	789
	25°C	781

- p_s vērtību (iegūto paraugu temperatūra 15°C) izmantošana regresijas analīzes veikšanai parādīta 4.1 tabulā. Līdzīgā veidā tika iegūti kalibrācijas vienādojumi, izmantojot atbilstošās vērtības parauga temperatūrās 20°C un 25°C.
- Refraktometrs tika izgatavots kā daudzpusīgi pielietojuma ierīce, un tā kalibrēšana tika veikta, izmantojot trešās pakāpes polinomus [18]. Izmantojot nelineāro matemātiskās regresijas analīzi, etanola tilpuma procentuālā koncentrācija ($c_{\%}$) atkarībā no p vērtībām kalibrācijas vienādojumā tika aprēķināta šādi:

$$C_{\%15} = -51,39972 + 0,36626 \cdot p - 7,53542 \cdot 10^{-4} \cdot p^2 + 6,03566 \cdot 10^{-7} \cdot p^3 \quad (t=15^\circ\text{C}), (4.1)$$

$$C_{\%20} = -43,23919 + 0,31635 \cdot p - 6,51164 \cdot 10^{-4} \cdot p^2 + 5,39917 \cdot 10^{-7} \cdot p^3 \quad (t=20^\circ\text{C}), (4.2)$$

$$C_{\%25} = -41,97363 + 0,32174 \cdot p - 6,8533 \cdot 10^{-4} \cdot p^2 + 5,79868 \cdot 10^{-7} \cdot p^3 \quad (t=25^\circ\text{C}), (4.3)$$

Līkņu, kas atbilst vienādojumiem (4.1), (4.2), (4.3) korelācijas koeficientu attiecīgās kvadrātiskās vērtības ir $R^2=0,99676$, $R^2=0,99839$, $R^2=0,99687$.

Tā kā p – lineārā optiskā elementa numurs var mainīties no 1 līdz 1024, tā kāpināšana trešajā pakāpē var iegūt nozīmīgu vērtību, tādēļ ignorēt šo trešās pakāpes polinoma locekli nevar.

Termo-kompensētas tilpuma koncentrācijas $C_{\%TC}$ aprēķināšana.

Līdz $+15^\circ\text{C} < t_m < 20^\circ\text{C}$:

$$C_{\%TC} = C_{\%15} + [(C_{\%15} - C_{\%20}) (20 - t_m)] / \Delta t, \quad (4.4)$$

kur $\Delta t = 20 - 15 = 5$.

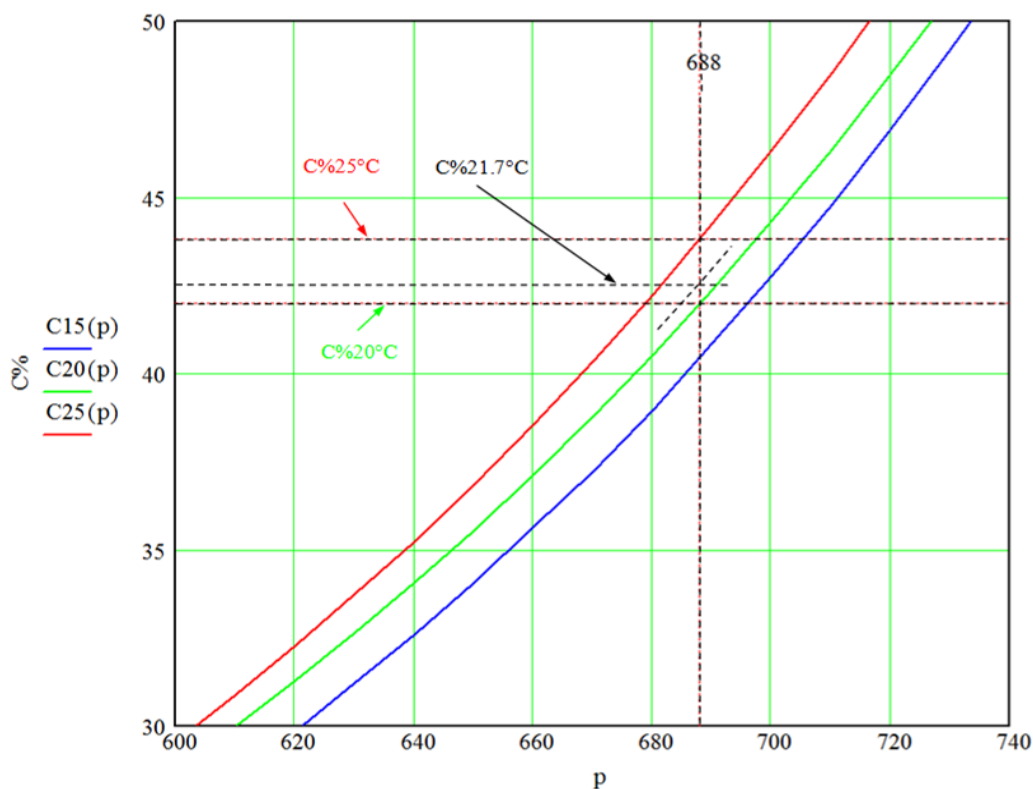
Līdz $+20^\circ\text{C} < t_m < 25^\circ\text{C}$:

$$C_{\%TC} = C_{\%20} + [(C_{\%20} - C_{\%25}) (25 - t_m)] / \Delta t, \quad (4.5)$$

kur $\Delta t = 25 - 20 = 5$.

Veicot termokompensētās tilpuma koncentrācijas $C_{\%TC}$ tipveida kalkulāciju mērāmā etanola - ūdens šķīduma paraugam, iegūstam:

a) parauga temperatūru t_m un koncentrāciju p (izteiktu nosacītās vienībās p), kas noteiktas un fiksētas, izmantojot izstrādāto mērierīci.



4.5. att. Aprēķinātā termokompensētā masas koncentrācija $C_{\%}$ etanola - ūdens maisījuma paraugam un aktuālā parauga mērījuma temperatūra t_m , p - pikseļu numurs

Izvēlētajam paraugam tika izmērītas un reģistrētas vērtības $t_m = 21,7^\circ\text{C}$ un $p = 688$.

b) Izmantojot formulas (4.2) un (4.3) un pieņemot $p = 688$, tika iegūtas šādas procentuālās vērtības:

$$C_{\%20} = 42,015\%, \text{ un } C_{\%25} = 43,827\%$$

c) Ievietojot augstāk minētās $C_{\%}$ vērtības, $t_m = 21,7^\circ\text{C}$ termokompensētā šķīduma mērījumu koncentrācija tika aprēķināta, izmantojot formulu (11), kā rezultātā tiks iegūts: $C_{\%TC} = 42,631\%$.

Izmantotais sensora mikrokontrolers nodrošina mērījumu datu kalibrēšanu un reģistrēšanu, kā arī iepriekšējā parauga datu apstrādi un gala rezultātu reģistrēšanu.

4.2. tabula

Mērītās p_s vērtības, vadoties pēc references parauga $c_{\%R}$ koncentrācijas un mērāmā parauga temperatūras t_f , izmantojot refraktometru B

Etanola koncentrācija $c_{\%R}$	Temperatūra t_f	p_s vērtības
0 %	15°C	230
	20°C	197
	25°C	164
5 %	15°C	397
	20°C	368
	25°C	339
10 %	15°C	578
	20°C	552
	25°C	526
15 %	15°C	747
	20°C	724
	25°C	701
20 %	15°C	895
	20°C	874
	25°C	854

4.4. Refraktometru īpašību apskats

Lai noteiktu RI mērīšanas izšķirtspēju katram refraktometra variantam, izmantojama formula (3.20).

Refraktometriem ar plašu RI mērīšanas diapazonu (refraktometrs A) etanola - ūdens šķīdumiem atbilstošās vērtības ir šādas $t = +15^\circ\text{C}$, $n_3 = 1,33264$, un pie $t = 25^\circ\text{C}$, $n_3 = 1,33158$ [4, 7]. Mērījumi rāda, ka optiskās intensitātes sadalījuma pirmais minimums maina tā pozīciju no pikseļa $p = 220$ pie $t = +15^\circ\text{C}$ līdz pikselim $p = 196$ pie $t = +25^\circ\text{C}$.

Atbilstoši optiskās sistēmas dotajiem parametriem, mērierīces izšķirtspēja $\delta = \delta_n / \delta_p$ (kur $\delta_n = |n_1 - n_2|$ ir refrakcijas indeksu starpība, $\delta_p = |p_1 - p_2|$ detektēto pozīciju starpība) pirms matemātiskās datu apstrādes ir apmēram $\delta = 5,6 \cdot 10^{-5}$ RI uz pikseli.

Analoģiski, refraktometriem ar nelielu RI mērījumu diapazonu parametri (refraktometrs B) ir šādi: $t = +15^\circ\text{C}$, $n_3 = 1,33247$, un pie $t = 25^\circ\text{C}$, $n_3 = 1,33113$ [4, 7], $p = 230$ pie $t = +15^\circ\text{C}$ pikselim $p = 164$ pie temperatūras $t = +25^\circ\text{C}$ ievietojot formulā (3.20), var novērtēt izšķirtspēju $\delta \approx 2 \cdot 10^{-5}$ RI uz pikseli.

Līdzīgā veidā iespējams izvērtēt izšķirtspēju uz pikseli etanola, nātrija hlorīda un saharozes ūdens šķīdumiem (skat. 4.3. tabulu).

4.3. tabula

Sākotnēji noteiktie un sagaidāmie refraktometru parametri

Parametri	Refraktometrs A	Refraktometrs B
RI	1,33167...1,36454	1,33167...1,34583
Etanols, $\delta_{simulation}$, RI	$5,7 \times 10^{-5}$	2×10^{-5}
Etanols, δ_{real} , RI	$5,6 \times 10^{-5}$	2×10^{-5}
Etanols, diapazons, % masa/tilp.	0-70	0-20
$\delta_{ethanol}$, % masa/tilp.	0,12	0,03
NaCl, diapazons, % masa/tilp.	0-25	0-9
δ_{NaCl} , % masa/tilp.	0,032	0,012
Saharozē, diapazons, % masa/tilp.	0-25	0-10
$\delta_{sucrose}$, % masa/tilp.	0,036	0,014

Lai testētu mērījumu sistēmas izšķirtspēju, uz lineārā mērījumu sensora tika detektēti divi attēli, izmantojot divas dažādas no cilindriskās šūnas izejošo staru gaismas intensitātes. Cilindriskajā šūnā esošā destilētā ūdens temperatūra tika uzturēta $+20^{\circ}\text{C} \pm 0,02^{\circ}\text{C}$ robežās (3.8. att.).

Tika izmantots augstas mērījumu izšķirtspējas refraktometra variants ar nelielu RI mērīšanas diapazonu (Skat. 4.1. tabulu. Refraktometrs B).

3.8.(a) att. parādītās ilustrācijas raksturo nominālo izejošā lāzera stara gaismas intensitāti I_1 (relatīvās vienībās), demonstrējot izejošā stara apgaismojuma intensitātes sadalījumu lineārā optiskā attēla sensora zonā.

Attēla pozīcija tika detektēta, izmantojot viļņveida gaismas intensitātes sadalījuma pirmo minimumu attēla sensorā, kas šajā gadījumā atbilst pikselim nr. 197, apzīmētajam ar treknu vertikālu līniju 3.8.(a) att. Ar pārtrauktu līniju iezīmēts pikseļa numurs 125, kas atrodas gaismas intensitātes sadalījuma tumsas – gaismas pārejas apgabala robežfrontes stāvākajā daļā un atbilst attēla detektēšanas paņēmienam [14, 15].

3.8.(b) att. ilustrē lineārā attēlu sensora apgaismojuma intensitātes sadalījumu uz lineārā sensora, ja lāzera staru kūļa intensitāti palielina 2,5 reizes. No attēliem (3.8.(a) un 3.8.(b) att.) izriet, ka šāda mērīšanas režīma izmaiņa neietekmē optiskā attēla vietas pozīciju ar pikseļa numuru 197.

Konvenciāli lietotais attēla detektēšanas paņmiens [2, 8, 16, 18] šajā gadījumā rada attēla vietas pozīcijas novirzi par $125-111 = 14$ pikseļiem.

Nemot vērā mērījumos izmantotās mērierīces iepriekšminēto eksperimentāli bez matemātiskās apstrādes noteikto mērīšanas izšķirtspēju $\delta = 2 \cdot 10^{-5}$, $\delta \times 14$ pikseļu novirze rada RI noteikšanas kļūdu $2,8 \cdot 10^{-4}$ RI.

SECINĀJUMI

1. Izstrādāti refraktometru darbības pamatprincipi, kur izmanto lāzera stara daudzkārtēju refrakciju un atstarošanu cilindriskā šūnā, tā palielinot RI mērīšanas izšķirtspēju par vienu pakāpi, sasniedzot $IS = 10^{-5}$.
2. Izstrādāts un analizēts matemātiskais modelis, kur ņemta vērā temperatūras ietekme uz IS detektēšanu, parādot IS sasniegšanas iespējamību līdz 10^{-7} . Ir pierādīts, ka vairākkārtēja gaismas staru virzīšana cauri cilindriskai šūnai ar tajā iepildītu šķidru mērāmo paraugu palielina RI mērīšanas izšķirtspēju atbilstoši šo staru virzīšanas ciklu skaitam.
3. Izstrādāts RI mērīšanas algoritms un metode, kur izmanto detektējamā stara interferences ainas minimuma vietu, kas ļauj sasniegt RI mērīšanas izšķirtspēju $2 \cdot 10^{-5}$. Nodrošināta CŠR modeļu kalibrēšana un verifikācija, izmantojot etanola, nātrija hlorīda un saharozes šķīdumus. Panākta RI mērīšanas izšķirtspēja $2 \cdot 10^{-5}$ visiem augstāk minētajiem šķīdumiem. Tika testēta CŠR pielietojamība, lai identificētu etanola, nātrija hlorīda un saharozes šķīdumu koncentrācijas. Panākta atbilstoša izšķirtspēja šādām masas/tilpuma koncentrācijām: 0,03%; 0,012%; 0,014%.
4. Izstrādāti un konstruēti CŠR prototipi (to skaitā optiskās, elektroniskās, datorizētās un mehāniskās sistēmas), lai verificētu refraktometru praktiskā pielietojuma iespējas.
5. CŠR tika ieviesti praktiskai pielietošanai 8 zinātniskajās un industriālajās institūcijās (3 no tām Latvijā, 2 - Vācijā un 3 – ASV).

LITERATŪRA

1. Harvey A. H., Gallagher J. S. and Levelt Sengers J. M. H. Revised formulation for the refractive index of water and steam as a function of wavelength, temperature and density // *J. Phys. Chem. Ref.* -1998, - 27, -773.
2. *Instruction Manual for In-line Refractometer PR-03*, -2000, -p.123.
3. Krishna V., Fan C. H. and Longtin J. P. Real-time precision concentration measurement for flowing liquid solutions // *Rev.Sci. Instrum.* -2000, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1288236>.
4. Lide R., (ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics // Internet Version 2005*, <<http://www.hbcpnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
5. Longtin J. P. and Fan C. H. Precision laser-based concentration and refractive index measurement of liquids// *Microscale Thermophys. Eng.* -1998, -pp.261–272.
6. Narayanan V. A., Narayanan R. Laser-based liquid prism sucrosemeter - a precision optical method to find sugar concentration. // *J. Chem. Educ.*, 1997, 74 (2), p 221.
7. Refractive index database. Optical constants of 1000+ materials./Internets.- <http://www.refractiveindex.info/>
8. Salo H. Refractometer // *US Patent No 6,067,151.*, -2000.
9. Samedov F. Laser-based optical facility for determination of refractive index of liquids // *Optics and Laser Technology.*, -2006,- 38, - pp.28–36.
10. Sorensen H. S., Pranov H., Larsen N. B., Bornhop D. J. and Andersen P. E. 2003 Absolute refractive index determination by microinterferometric backscatter detection // *Anal. Chem.*, -2003., -75(8), -pp.1946–1953.
11. Synovec R. E. Refractive index effects in cylindrical detector cell designs for microbore high-performance liquid chromatography// *Anal. Chem.*-1987, -59(24), -pp.2877–2884.
12. Vilitis O., Kozlovs V., Merkuloys D., Plaša diapazona šķidrumu laušanas koeficienta mērīšanas paņēmieni un refraktometrus tā īstenošanai. // *Patents LV13294*, International Publication Date 20.05.2005.
13. Vilitis O., Merkuloys D., Optical cell for measuring refractive index and concentration of liquids. // *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, Riga, 2004, 4 p.58–66.
14. Vilitis O., Merkuloys D., Refraktometru gaismas staru kūļa optiskā attēla detektēšanas paņēmieni // *Patents LV13598*, International Publication Date 20.09.2007.
15. Vilitis O., Šipkovs P., Merkuloys D., Šķidrumu koncentrācijas mērīšanas paņēmieni un sensors tā īstenošanai // *Patents LV13728*, International Publication Date 20.07.2008.
16. Wolf K.B. (1995), *Geometry and dynamics in refracting systems*, *European Journal of Physics.*, =1995., -16, -pp.14–20.
17. Горшков А.И., Ошуркова О.В., Константинов В.Б. Повышение чувствительности рефракционного метода регистрации на границе в капиллярных методах разделения // *Журн. техн. физ.* -2001, -71(5), -119–122.
18. Иоффе Б.В. *Рефрактометрические методы химии.* - Ленинград: Химия, 1983, 352с.
19. Чернов С.М., Жилик К.К., Рабзонов П.Г. Определение показателя преломления жидкостей и газов в капиллярах // *Журн. приклад. спектр.* -1982, -37, -455–459.