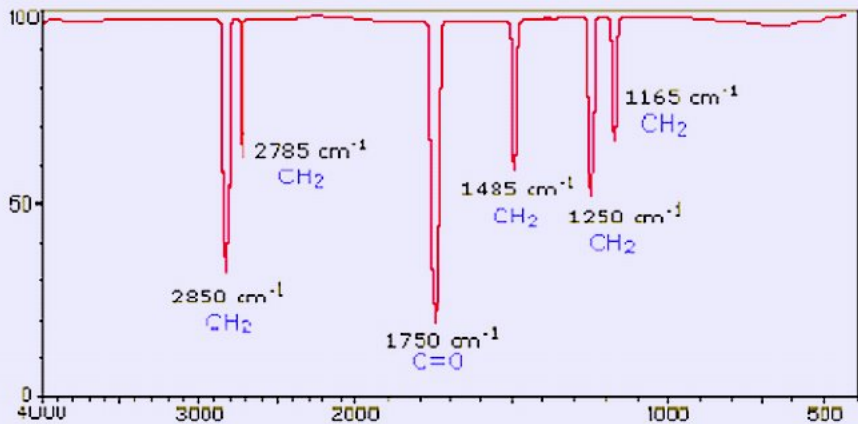


В. А. Іщенко, В. Г. Петрук

ВИСОКОЧУТЛИВІ ЗАСОБИ КОНТРОЛЮ МАЛИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ ГАЗІВ



Міністерство освіти і науки України
Вінницький національний технічний університет

В. А. Іщенко, В. Г. Петрук

**ВИСОКОЧУТЛИВІ ЗАСОБИ
КОНТРОЛЮ МАЛИХ
КОНЦЕНТРАЦІЙ ГАЗІВ**

Монографія

Вінниця
ВНТУ
2010

УДК 681.542.32+543.27.08

ББК 34.9

I 80

Рекомендовано до друку Вченою радою Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України (протокол № 3 від 29.10.2009 р.)

Рецензенти:

В. Ю. Кучерук, доктор технічних наук, професор

В. М. Лисогор, доктор технічних наук, професор

Іщенко, В. А.

I 80 Високочутливі засоби контролю малих концентрацій газів : монографія / В. А. Іщенко, В. Г. Петрук. – Вінниця : ВНТУ, 2010. – 152 с.

ISBN 978-966-641-365-2

Монографію присвячено зниженню порогу чутливості та збільшенню точності вимірювань і підвищенню вірогідності контролю малих концентрацій газів на основі методу інтегральної сфери та розробці відповідного високочутливого засобу контролю. У роботі проаналізовані існуючі методи та засоби контролю концентрації газів. Запропонована вдосконалена модель переносу випромінювання через газове середовище для проведення вимірювань в інфрачервоній ділянці спектру. Проаналізовані спектри поглинання інфрачервоного випромінювання основними забруднювальними та атмосферними газами.

УДК 681.542.32+543.27.08

ББК 34.9

ISBN 978-966-641-365-2

© В. Іщенко, В. Петрук, 2010

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
Розділ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ МЕТОДІВ ТА ЗАСОБІВ КОНТРОЛЮ КОНЦЕНТРАЦІЇ ГАЗІВ.....	6
1.1. Особливості газів як об'єктів контролю.....	6
1.2. Класифікація та аналіз методів визначення концентрації газів у повітрі.....	9
1.3. Аналіз схем оптичних приладів та первинних вимірювальних перетворювачів контролю малих концентрацій газів у повітрі.	18
1.4. Аналіз характеристик існуючих приладів контролю концентрації газів у повітрі.....	23
1.5. Аналіз рівняння переносу випромінювання в газовому середовищі та методів його розв'язання.....	25
Висновки та обґрунтування напрямку досліджень.....	30
Розділ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ ІНФРАЧЕРВОНОЇ ДІЛЯНКИ СПЕКТРУ ПОГЛИНАННЯ ВИПРОМІНЮВАННЯ ДЛЯ РЕАЛІЗАЦІЇ МЕТОДУ ІНТЕГРУВАЛЬНОЇ СФЕРИ.....	32
2.1. Особливості застосування інфрачервоного випромінювання в абсорбційній спектроскопії.....	32
2.2. Обґрунтування та рекомендації щодо вибору характеристичних смуг поглинання газів.....	37
Розділ 3. МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПЕРЕНЕСЕННЯ ВИПРОМІНЮВАННЯ В ГАЗОНАПОВНЕНОМУ СФЕРИЧНОМУ ПЕРВИННОМУ ВИМІРЮВАЛЬНОМУ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ.....	48
3.1. Аналіз математичної моделі фізичних процесів поглинання випромінювання газами у інтегрувальній сфері.....	48
3.2. Удосконалення математичної моделі перенесення випромінювання у оптичному сферичному перетворювачі.....	51
3.3. Дослідження умов вимірювань малих концентрацій газів з використанням інтегрувальної сфери.....	60
3.4. Оцінювання похибок вимірювального перетворення.....	66
Висновки.....	73
Розділ 4. АНАЛІЗ СТАТИЧНИХ МЕТРОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВИСОКОЧУТЛИВОГО ЗАСОБУ КОНТРОЛЮ МАЛИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ ГАЗІВ	74
4.1. Аналіз структурної схеми та первинного вимірювального перетворювача високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів	74

4.2. Рівняння перетворення оптичного сигналу у вимірювальному каналі.....	79
4.3. Дослідження рівня шумів та порогової чутливості.....	82
4.4. Аналіз похибок вимірювань	80
Висновки.....	91
Розділ 5. РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО РОЗРОБЛЕННЯ ВИСОКОЧУТЛИВОГО ЗАСОБУ КОНТРОЛЮ МАЛИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ ГАЗІВ ТА АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	93
5.1. Аналіз функціональної схеми високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів.....	93
5.2. Методика та алгоритм роботи	95
5.3.Рекомендації щодо вибору джерела і приймача випромінювання.....	97
5.4. Аналіз експериментальних результатів та перевірка адекватності математичної моделі.....	111
5.5. Оцінювання невизначеності вимірювань малих концентрацій газів	113
5.6. Визначення вірогідності контролю та точності вимірювань малих концентрацій газів	107
Висновки.....	120
ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ.....	122
Додаток А. Алгоритм роботи засобу контролю концентрації газів.....	124
Додаток Б. Спектри поглинання основних атмосферних газів в інфрачервоній області.....	126
Додаток В. Спектри поглинання забруднювальних газів в інфрачервоній області.....	130
Додаток Д. Результати експериментальних досліджень.....	136
Додаток Е. Макетна установка високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів.....	138
ЛІТЕРАТУРА.....	139

ВСТУП

На сьогоднішній день проблема забезпечення чистого довкілля стає пріоритетною. У зв'язку із всезростаючим забрудненням навколишнього середовища, в тому числі повітря, постає завдання контролювати це забруднення з метою покращення умов проживання людини. Крім промисловості, значна доля у локальному погіршенні стану повітря належить і побутовій діяльності населення. Це пов'язано із широким використанням для власних потреб газових приладів – плит і котлів (за останні роки значно зросла кількість встановлених систем індивідуального опалення). Всі ці умови призводять до того, що у повітря надходять шкідливі забруднювальні гази – оксиди азоту, сірки, чадний газ, бензен, бенз(а)пірен та інші. Причому доволі часто їх вміст є незначним, але перевищує гранично допустимі концентрації (ГДК), що спричиняє негативний вплив на здоров'я людини. Саме тому контроль малих концентрацій газів у повітрі є дуже важливим.

У зв'язку з цим до методів визначення концентрації газів та приладів на їх основі висуваються високі вимоги щодо точності і чутливості вимірювань. Тому застосування приладів із необхідними метрологічними характеристиками дозволить точно визначити та достовірно контролювати концентрацію газів на рівні, нижчому за їх ГДК. Значний вклад у розробку методів і засобів контролю газів внесли наукові школи Й. І. Стенцеля, Є. П. Пістуна, О. А. Дашковського, Б. Г. Єрьоміної, В. Є. Зуєва, а також такі вчені як Г. Шиманський, К. Шефер, В. А. Порєв, З. М. Теплюх, В. Г. Петрук та інші.

Нині існує багато різноманітних методів визначення газоподібних речовин у повітрі: оптичні, електрохімічні, хроматографічні, каталітичні, термохімічні та ін. Але в багатьох випадках вони не можуть забезпечити високу точність, чутливість і експресність вимірювань та вірогідність контролю, в тому числі у випадку малих концентрацій газів. Разом з тим, дані вимоги є головними, оскільки гранично допустимі концентрації більшості забруднювальних газів є занадто малими (на рівні 10^{-3} мг/м³ і менше). Застосування високочутливих методів є дорогим, а інколи і занадто складним завданням. Тому важливим напрямком роботи є розроблення нових та вдосконалення існуючих методів і засобів контролю концентрації газів та відповідних високочутливих засобів контролю, а також підвищення точності вимірювань і вірогідності контролю з одночасним зменшенням вартості та складності інструментальної бази.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ МЕТОДІВ ТА ЗАСОБІВ КОНТРОЛЮ КОНЦЕНТРАЦІЇ ГАЗІВ

Спочатку розглянемо особливості контролю малих концентрацій газів у повітрі. Під малими концентраціями будемо розуміти концентрації газів на рівні їх ГДК. Залежно від газу, який розглядається, – це діапазон концентрацій нижче 10^{-3} – 10^{-2} мг/м³. При таких низьких концентраціях висуваються жорсткі вимоги до точності, порогу чутливості вимірювань, вірогідності контролю, до умов проведення вимірювань. Зрозуміло, що поріг чутливості відповідних засобів контролю має знаходитись на рівні, нижчому за ГДК принаймні на порядок, тобто нижче 10^{-4} мг/м³. Точність вимірювань повинна характеризуватись відносною похибкою не більше 5 %. А вірогідність контролю концентрації газів має досягати значення 0,95 і вище.

1.1. Особливості газів як об'єктів контролю

Для спрощення уявлення про властивості газів було введено поняття ідеального газу. Молекули ідеального газу розглядаються при цьому як точкові маси з майже нульовим об'ємом [1].

Згідно закону Бойля–Маріотта для даної кількості газу добуток його тиску і об'єму при даній температурі залишається сталим:

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 = \text{const}, \quad (1.1)$$

де P_1, P_2 – тиски, що діють на дану кількість газу; V_1, V_2 – відповідні об'єми газу [2].

Якщо певну кількість газу розігріти від температури 0 °С до 1°С, то початковий об'єм V_0 при постійному тиску збільшиться на $1/273,1$. Це число називається коефіцієнтом теплового розширення газу θ . Отже, можна записати:

$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273,1} \right), \quad (1.2)$$

де t – температура газу, °С.

Це вираз, що описує закон Гей-Люсака.

Із законів Бойля–Маріотта і Гей-Люсака виводяться й інші формули:

$$P_t V_t = P_0 V_0 (1 + \Theta \cdot t); \quad (1.3)$$

$$P_t = P_0 (1 + \Theta \cdot t); \quad (1.4)$$

$$P_t = P_0 \left(1 + \frac{t}{273,1} \right), \quad (1.5)$$

де P_t – тиск газу при температурі t °С; P_0 – тиск газу при 0°С.

Графічним представленням наведених двох законів є прями лінії. Якщо в системі координат по осі абсцис відкласти температуру, а по осі ординат об'єм чи тиск, то пряма перетне вісь абсцис при значенні $t = -273,1$ °С, а це значить, що при такій температурі об'єм ідеального газу або його тиск будуть дорівнювати нулю. Це значення називається абсолютним нулем. Між температурою t °С і абсолютною температурою T °К існує співвідношення $T = 273,1 + t$.

Після підстановки абсолютної температури рівняння (1.2) і (1.5) спрощуються за формою:

$$V_{\Theta} = V_0 \frac{273,1 + t}{273,1} = V_0 \frac{T}{T_0}; \quad (1.6)$$

$$P_{\Theta} = P_0 \frac{273,1 + t}{273,1} = P_0 \frac{T}{T_0}. \quad (1.7)$$

З рівнянь випливає, що об'єм газів при сталому тиску прямо пропорційний абсолютній температурі:

$$V_{\Theta} T_0 = V_0 T. \quad (1.8)$$

Аналогічно і тиск газу при сталому об'ємі прямо пропорційний абсолютній температурі:

$$P_{\Theta} T_0 = P_0 T. \quad (1.9)$$

На основі попередніх формул і вводячи абсолютну температуру, закони Бойля–Маріотта та Гей-Люсака можна представити у вигляді

$$\frac{P_{\Theta} v_0}{T} = \frac{P_0 v_0}{T_0}. \quad (1.10)$$

Оскільки усі величини в правій частині рівняння є сталими, то можна записати:

$$R = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{1 \text{ атм} \cdot 22,414 \text{ л}}{273,1^\circ \text{К}} = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / ^\circ \text{К}, \quad (1.11)$$

де R – універсальна газова стала; $V_0 = 22,414 \text{ л}$ – об'єм 1 моля ідеального газу при 0°C і тиску 1 атм [3].

Підставляючи найбільш точні значення для температури і об'єму газу, а саме $T_0 = 273,16 \pm 0,01^\circ \text{К}$ і $V_0 = 22,4140 \pm 0,0006 \text{ л}$, отримаємо уточнене значення для R [4]:

$$R = 0,0820545 \pm 0,0000037 \frac{\text{атм} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{град}} = 1,98647 \pm 0,00021 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}.$$

Рівняння (1.11) можна записати у вигляді

$$PV = RT, \quad (1.12)$$

де V – об'єм 1 моля газу при тиску P і температурі T .

Це рівняння виражає залежність між об'ємом, тиском, температурою і називається рівнянням стану ідеального газу або законом Клапейрона–Менделєєва [5].

Для того щоб можна було застосовувати рівняння стану для довільної кількості газу, необхідно в нього внести значення числа молів n [6], тобто

$$PV = \mu RT. \quad (1.13)$$

Рівняння стану є найпростішим виразом залежності між тиском, температурою та об'ємом газу. І тому воно часто застосовується на практиці. При розрахунках звичайно передбачається так звана ідеальна поведінка всіх газів.

Рівняння ідеального стану дійсно також і для суміші газів за умови, що змішані гази хімічно не реагують один з одним, а кожен з них за своїми властивостями наближається до ідеального газу. Однак в дійсності всі гази виявляють більші чи менші відхилення від цього рівняння, і тому при точних розрахунках необхідно застосовувати різні модифіковані рівняння [3].

1.2. Класифікація та аналіз методів визначення концентрації газів у повітрі

Існує багато різноманітних методів визначення газоподібних речовин у повітрі. На рис. 1.1 наведена класифікація існуючих методів газового аналізу.

Слід зазначити, що механічні методи, незважаючи на універсальність, вибірковість і простоту, неприйнятні через низьку чутливість, невисоку точність і значну тривалість аналізу. Область застосування магнітних методів обмежується аналізом газів, які володіють парамагнітними властивостями (O_2 , NO , NO_2). До того ж вони вирізняються невисокою точністю і малою чутливістю. Теплові методи характерні безперервністю аналізу, необмеженістю діапазону вимірювань.

Разом з тим ці методи володіють і значними недоліками, які затрудняють їх застосування у автоматичних системах контролю: велика інерційність, нелінійність градууювальної характеристики, електрична залежність коефіцієнта теплопровідності від оточуючих умов (коливання атмосферного тиску, швидкості газообміну, температури газового середовища, струму джерела живлення, вібрації та ін.). Дані методи також не забезпечують необхідної вибірковості і можуть бути використані лише при різкій відмінності теплопровідності визначуваного компонента від теплопровідності інших складників суміші [7]. Отже, вищенаведені методи недоцільно використовувати у газовому аналізі при визначенні малих концентрацій.

Нижче подано короткі описи методів, які найбільш часто застосовуються на практиці. Варто відзначити, що при аналізі методів в першу чергу увага зверталась на їх поріг чутливості, точність, а також на можливість визначати концентрацію як органічних, так і неорганічних речовин (особливо тих, які утворюються в результаті спалювання природного газу у побутових умовах) [8].

Сорбційний метод.

Сутність сорбційного методу газового аналізу зводиться до вибіркового поглинання того чи іншого компонента рідким, а іноді і твердим реагентом. В основу методу покладені хімічні реакції, при яких з даної газоподібної речовини і даної абсорбуючої речовини утворюється нова речовина, що практично не існує в газовій фазі. Складові частини газової суміші послідовно поглинаються різними поглиначами; кількість їх визначається по різниці об'ємів до і після абсорбції.



Рис. 1.1. Класифікація методів визначення і контролю концентрації газів

Цим методом визначають вміст наступних компонентів: двоокису вуглецю разом із сірководнем, двоокисом сірки й іншими кислими газами; ненасичені вуглеводні, а також вуглеводні гомологічного ряду бензолу; кисню; оксиду вуглецю; водню; насичених вуглеводнів; азоту разом з аргоном та іншими одноатомними газами. Кожний з цих газів може бути з достатньою точністю визначений при вмісті в досліджуваній газовій суміші не менше 0,05–0,1 об'ємних %, що складає близько $0,5 \text{ г/м}^3$ [4].

Зазначена вище чутливість методу не дозволяє віднести його до високочутливих і використовувати для розв'язання поставленої задачі. Недоліком є також те, що для кожного компоненту складної газової системи застосовується особливий реагент, який специфічно діє на даний газ і який практично не діє на інші складові частини газової суміші. При досить складній суміші газів, які утворюються при горінні природного газу, підбір таких реагентів є дуже складною задачею.

Полум'яно-іонізаційний метод.

Вимірювання іонізації полум'я можна використовувати для виявлення органічних речовин. Цей метод дозволяє вимірювати концентрації від 10^{-4} мг/м^3 до декількох об'ємних процентів. При контролі чистоти повітря вимірюють поглинання випромінювання полум'я, в той час як при вимірюванні високих концентрацій – інтенсивність випромінювання полум'я.

Полум'яно-іонізаційний метод заснований на вимірюванні іонного струму полум'я при згоранні в ньому вуглеводнів в електричному полі. Полум'я чистого водню має низьку електропровідність. Введення в полум'я газу, який містить вуглеводи, сильно її збільшує. Потік іонів при цьому змінюється приблизно пропорційно кількості атомів вуглецю в молекулах, які потрапляють у полум'я за одиницю часу [9].

Важливими проблемами при створенні портативних приладів є складність газової схеми та забезпечення приладів високоефективним джерелом водню [10].

Як видно, прилади на основі полум'яно-іонізаційного методу не можуть визначати концентрацію неорганічних речовин, в тому числі CO та CO₂. Також суттєвим недоліком є дуже низька вибірковість до

окремих органічних компонентів газової суміші, що дуже ускладнює аналіз за наявності у повітрі різних органічних речовин.

Термохімічний метод.

Термохімічний метод, який заснований на властивості горючих газів і парів виділяти теплову енергію при окисленні, знайшов досить широке розповсюдження. Ця теплова енергія є мірою концентрації визначуваних газів.

Термохімічні газоаналізатори градууються по метану і мають діапазон вимірювання 0–1,2 CH_4 [9].

Низька чутливість і необхідність нагрівання до високих температур для окислення газів, що підвищує небезпеку використання приладів, ускладнюють застосування описаного методу в газовому аналізі. Існує також проблема постійного контролю за стабільністю метану як еталонного зразка, оскільки він може окислюватись.

Хроматографічний метод.

Як правило хроматографія використовується для аналізу складних сумішей. Для визначення концентрації газів застосовується газова хроматографія. Вона заснована на різному розподілі компонентів між двома фазами – нерухомою і рухомою, причому як рухлива фаза використовується газ. При цьому аналізоване повітря змішується із газом-носієм. На процес розділення в газовій хроматографії крім температури впливають хімічна природа аналізу та природа нерухомої фази [9]. Тому важливим є правильний підбір сорбенту (газоадсорбційна хроматографія) чи рідини (газорідина хроматографія). Незважаючи на високі чутливість і точність методу, він має певні обмеження. Наприклад, аналізовані гази повинні задовольняти багатьом вимогам, серед яких головними є термостабільність та інертність [11]. В основному цим вимогам відповідають органічні речовини, в той час як визначення концентрації неорганічних газів не завжди можливе.

Ще одним недоліком методу газової хроматографії є складність конструкції. Так, колонки хроматографа мають довжину більше 1 м і, до того ж, джерелом газу-носія переважно є балон, що також ускладнює прилад. Крім того, сам по собі метод хроматографії орієнтований насамперед на розділення багатоконпонентних сумішей, а для кількіс-

ного аналізу використовуються детектори, дія яких базується на інших методах газового аналізу.

Електрохімічні методи.

До найпоширеніших електрохімічних методів належать кулонометрія, потенціометрія, вольтамперометрія, кондуктометрія. Як приклад розглянемо кулонометричний метод аналізу газів. Він заснований на вимірюванні струму електродної реакції, в яку вступає вимірювальний компонент, який є деполаризатором і безперервно подається в електролітичну комірку з потоком аналізованої газової суміші. В залежності від характеру реакції кулонометричний метод може використовуватися для визначення відновників або окисників. Позитивною якістю цього методу є принципова можливість протікання електродної реакції із 100 %-м виходом за струмом. Це дозволяє визначати величину концентрації за законом Фарадея. Участь у реакції всього аналізованого компонента забезпечує високу чутливість, що робить метод особливо придатним для визначення малих концентрацій шкідливих домішок у повітрі. Особливо важливим є відсутність залежності вихідного сигналу від температури [9]. Для газового аналізу застосовуються електроди, частково занурені в розчин електроліту. Завдяки дії капілярних сил розчин електроліту утворює на електроді меніск і тонку плівку розчину електроліту над меніском. Завдяки їй потік електроактивного газу до поверхні електроду різко збільшується, зумовлюючи зростання струму [12].

Поріг чутливості усіх електрохімічних методів досить низький і складає до 10^{-6} об'ємних % [13], що відповідає концентрації близько 1 мкг/м³.

Слід зазначити, що електрохімічні сенсори, не володіють 100 %-ою селективністю по відношенню до основного вимірюваного компоненту [14]. Особливо це стосується кондуктометрії. Дослідження показали взаємний вплив на сенсори таких газів, як NO₂, NO, SO₂, при визначенні концентрації одного з них. Це змушує використовувати спеціальні фільтри. Чутливість кожного сенсора залежить від значення потенціалу на робочому електроді сенсора по відношенню до електроду порівняння. Інший електрохімічний метод – іонометрія – характеризується ще одним

недоліком – необхідністю пропускання досліджуваного газу через воду для розчинення.

Як відомо, для газоаналізаторів, побудованих на сенсорах з неповною селективністю, відмічається значне зниження точності визначення малих концентрацій окремих компонентів в присутності більших концентрацій «заважаючих» компонентів. При цьому із аналізу даних випливає, що використання селективних фільтрів не приводить до більшої точності вимірювань [15]. У [11] зазначається про складність аналізу органічних газоподібних речовин, пов'язану із специфікою електрохімічних перетворень органічних сполук. Також недоліком усіх електрохімічних методів аналізу є необхідність застосування окремого сенсора на кожний вимірюваний компонент, що збільшує і загальну вартість аналізу, і зменшує його експресність. До того ж строк дії сенсорів складає лише 2–3 роки.

Мас-спектрометричний метод.

Суть методу полягає в тому, що іонізовані атоми та молекули речовини розділяються за величиною відношення маси до заряду іона і визначаються окремо.

Кількісний мас-спектрометричний аналіз заснований на пропорційній залежності інтенсивності всіх ліній мас-спектру кожного компонента вимірюваного середовища від парціального тиску в області іонізації.

Для іонізації аналізованої проби використовують наступні способи: електронний удар, фотоіонізацію, хімічну іонізацію, іонізацію в полум'ї, польову та поверхневу іонізацію. Іони, які утворилися в області іонізації, формуються оптичною системою джерела в іонний пучок або згусток. Одержані іонні пучки (згустки) направляються в електричне або магнітне поле, в якому вони розділяються в залежності від їх маси [9].

Найкращі прилади мас-спектрометричного газового аналізу дозволяють визначати домішки до основного газу в межах 1:1000000 (по масі) ($0,1 \text{ мг/м}^3$) з похибкою не більше 5 %. Для аналізу необхідна незначна кількість газу – 0,1 мл.

Однак, слід вказати, що разом із перевагами масспектрометричного газового аналізу, він має певні недоліки. Так, наприклад, при три-

валості аналізу в півгодини на розшифровку мас-спектрограми потрібно близько 2 годин. Крім того, мас-спектрометр – складний і громіздкий прилад [4]. Також слід зазначити, що процес іонізації, який застосовується при мас-спектрометричному аналізі, є досить складним.

Оптичні методи.

Хемілюмінесцентний метод.

Принцип хемілюмінесцентного методу заснований на фотометруванні світлового потоку, який випромінюється в результаті хімічної взаємодії вимірювального компонента газової суміші з хемілюмінесцентними реагентами. Цей метод має високу чутливість та відрізняється відносною простотою. Він використовується для аналізу мікродошок озону O_3 , оксидів азоту NO і NO_2 та оксиду сірки SO_2 в атмосферному повітрі [9].

Прилади на основі хемілюмінесцентного методу мають високу швидкодію (30–50 с) [13]. Межі виявлення аналізованих компонентів наступні: для SO_2 – $8,5 \cdot 10^{-4}$ мг/м³; для O_3 – $3,1 \cdot 10^{-3}$ мг/м³; для NO і NO_2 – $1,4 \cdot 10^{-2}$ мг/м³ [9].

Тобто цей метод є досить чутливим. Однак головним його недоліком є невисока селективність, оскільки спектри люмінесценції зазвичай являють собою широкі смуги і часто перекриваються. І лише деякі речовини володіють досить характерними спектрами люмінесценції [11].

Фотометричний метод.

Цей метод заснований на вимірюванні змін інтенсивності світлового потоку, який пройшов через розчин, за допомогою фотоелементу. Якщо між джерелом світла і фотоелементом помістити забарвлений чи мутний розчин, то частина світлової енергії поглинеться ним і фотоелемент дасть менший фотострум. Величина фотоструму, який виникає у фотоелементі, знаходиться в оберненій залежності від інтенсивності забарвлення чи помутніння досліджуваного розчину [4]. У порівнянні із електрохімічними методами, чутливість фотометрії значно нижча. Наприклад, мінімальна визначувана концентрації оксиду сірки SO_2 складає 0,03 мг/м³, оксиду азоту (II) NO – 0,065 мг/м³ [16].

Використання даного методу вимагає наявності окремого реагенту на кожен із забрудників повітря і часу, необхідного на його приготування, що значно ускладнює процес вимірювання і збільшує його три-

валість. Крім того, визначенню багатьох газів активно заважає присутність інших газоподібних речовин. Так, визначенню SO_2 заважає присутність NO_2 , визначенню формальдегіду – обидва вищевказаних гази, а визначенню бензолу – інші ароматичні вуглеводні [16].

Метод абсорбційної спектроскопії.

У даному методі використовуються три діапазони вимірювань – ультрафіолетовий (200–380 нм), видимий (380–760 нм) та інфрачервоний (ІЧ) (більше 760 нм). Цей метод ґрунтується на поглинанні частинками газу світлового випромінювання і реєстрації частки поглинутого випромінювання. При цьому кожен газ має свій унікальний спектр поглинання, і максимум цього поглинання приходить на різні довжини хвиль для різних газів. Отже, використовуючи випромінювання певної довжини хвилі, можна визначати з високою точністю концентрацію відповідного компонента.

В основі методу абсорбційної спектроскопії лежить явище вибіркового поглинання багатоатомними молекулами випромінювання при його проходженні через середовище. Вибіркове поглинання пояснюється тим, що воно відбувається на тих хвилях, частота яких є резонансною для відповідних молекул [17].

Поглинання випромінювання відбувається за законом Бугера–Ламберта–Бера. Розглянемо цей закон. Нехай шар однорідного середовища довжиною dl містить світлопоглинаючу речовину з концентрацією C . Через нього пропускають монохроматичний світловий потік інтенсивністю I_0 . Інтенсивність світла на виході із шару $I_l = I_0 + dI_0$, причому $dI_0 < 0$ (потік послаблюється). Експериментально встановлено, що частка поглинутого світла $-dI_0/I_0$ прямо пропорційна товщині шару і концентрації поглинаючої речовини. Тоді маємо:

$$-\frac{dI_0}{I_0} = k' \cdot C \cdot dl, \quad (1.14)$$

де k' – показник, який буде розглянуто нижче.

Інтегруючи цей вираз, отримаємо:

$$\lg \frac{I_l}{I_0} = k_n \cdot l \cdot C, \quad (1.15)$$

де k_n – показник поглинання, $k_n = 2,3k'$.

Величину I/I_0 називають пропусканням F ($0 \leq F \leq 1$). Величину

$$A = \lg \frac{I}{I_0} = -\lg T \quad (1.16)$$

називають оптичною густиною середовища [13].

Слід зазначити, що при виведенні закону Бугера–Ламберта–Бера не брались до уваги ні природа поглинаючого середовища, ні характер випромінювання, яке при цьому поглинається. Тому цей закон універсальний і справедливий для всіх абсорбційних спектроскопічних методів. Оскільки зв'язок між концентрацією і оптичною густиною прямо пропорційний, то зі всіх можливих величин, які характеризують світлопоглинання, саме оптичну густину найзручніше використовувати в якості аналітичного сигналу [18].

Якщо концентрація поглинаючих частинок виражена в моль/л, а товщина шару – в сантиметрах, то показник поглинання позначається χ і називається молярним показником поглинання. Загальноприйнята форма запису основного закону світлопоглинання в спектроскопії виглядає як:

$$A = \chi \cdot l \cdot C. \quad (1.17)$$

Оскільки розмірність величини ϵ однозначно задана ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), то її зазвичай не вказують, а приводять тільки чисельне значення молярного показника поглинання [13]. В найпростішому випадку коефіцієнт χ для вибраної довжини хвилі визначається при однократному вимірюванні еталонного зразка з фіксованими значеннями C та l [19].

При практичному застосуванні закону Бугера–Ламберта–Бера слід враховувати наступні обмеження:

1) закон справедливий для монохроматичного світла незначної інтенсивності. Тому коректним буде запис його у наступній формі:

$$A_\lambda = \chi_\lambda \cdot l \cdot C. \quad (1.18)$$

2) пучок світла має бути паралельним;

3) температура при вимірюваннях повинна залишатись сталою, або хоча б коливатись в межах кількох градусів [11].

Метод абсорбційної спектроскопії володіє досить низьким порогом чутливості (10^{-6} – 10^{-8} об'ємних % або менше 1 мкг/м^3) і високою селективністю, що дозволяє широко використовувати його для газового аналізу. Цей метод чутливий, оскільки при малих концентраціях досліджуваної речовини поглинання можна збільшити за рахунок збільшення товщини l шару середовища, через яке проходить випромінювання [20]. До переваг також слід віднести універсальність методу, тобто загальність схем проведення аналізу будь-якого об'єкту, та швидкість визначень (0,15–0,3 с) і можливість їх автоматизації.

До основних недоліків методу можна віднести часткове накладання спектрів поглинання визначуваних компонентів, а також складність конструкції приладів. Перший недолік усувається за рахунок вибору найбільш підходящих спектральних максимумів поглинання визначуваних компонентів без їх накладання. Якщо ж таким чином задача не вирішується, то використовують інтерференційні фільтри, як показано у [21].

Слід зазначити, що більшість методів характеризуються невисокою селективністю, тобто часто визначенню концентрації газу заважає присутність інших компонентів. В оптичних методах цей недолік відсутній.

Враховуючи вищенаведене найдоцільнішим є використання в основі принципу дії розроблюваного засобу контролю методу інфрачервоної абсорбційної спектроскопії. Це пояснюється високою чутливістю даного методу, а також можливістю визначати малі концентрації газів у присутності будь-яких інших газоподібних речовин.

1.3. Аналіз схем оптичних приладів та первинних вимірювальних перетворювачів контролю малих концентрацій газів у повітрі

Для аналізу схем оптичних приладів контролю малих концентрацій газів у повітрі та первинних вимірювальних перетворювачів, що у них використовуються, було здійснено огляд патентів. Огляд було проведено серед патентів на прилади, дія яких ґрунтується на методі інфрачервоної абсорбційної спектроскопії, оскільки саме цей метод покладений в основу розробленого високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів.

Патентний пошук показав, що існує чимало запатентованих приладів для визначення малих концентрацій газів у повітрі. Проте більшість із них у якості оптичного перетворювача використовують систему дзеркал як, наприклад, [22–25]. Схема одного із таких газоаналізаторів наведена на рис. 1.2.

Але такий тип оптичних перетворювачів вже давно застарів як морально, так і технічно. Це пояснюється і складною конструкцією приладів, які використовують систему дзеркал (оскільки для збільшення чутливості вимірювань потрібно збільшувати кількість дзеркал), і досить великими світловими втратами, що також позначається на чутливості і точності вимірювань. Додатковим ускладненням є також необхідність періодичної повірки вищезгаданої системи дзеркал.

Тому, враховуючи вищенаведене, постала необхідність у переході до інших типів оптичних перетворювачів. Практика показує, що найдоцільніше використовувати оптичні перетворювачі у вигляді замкнутої ємності, де світловий пучок проходить через досліджуваний газ, багаторазово відбиваючись від стінок ємності (замість того, щоб багаторазово відбиватись від дзеркал).

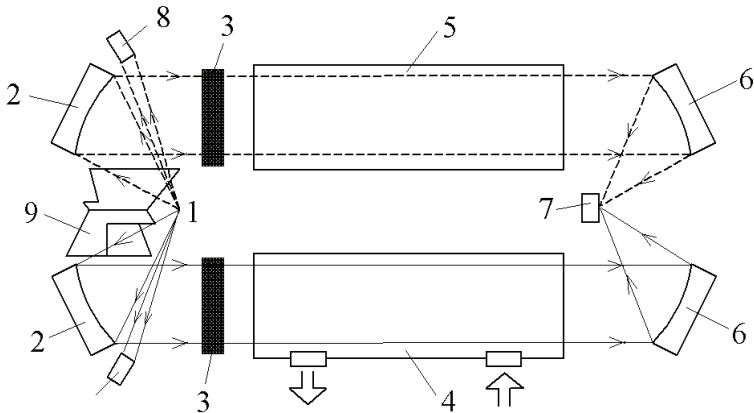


Рис. 1.2. Схема газоаналізатора за патентом [23]:

- 1 – джерело випромінювання; 2 – сферичні дзеркала; 3 – інфрачервоні фільтри;
- 4 – вимірювальна кювета; 5 – порівняльна кювета; 6 – фокусуючі дзеркала;
- 7 – приймач випромінювання; 8 – фотодіоди пристрою синхронізації; 9 – модулятор

Розглянемо деякі патенти, найбільш близькі до розробленого засобу технічно. У більшості із них однаковий принцип дії, а відрізняються вони лише способом виконання вимірювальної кювети.

Так, наприклад, у [26] запропоновано газоаналізатор, що містить оптично зв'язані джерело випромінювання, кювету у вигляді інтегруючої напівсфери, світлофільтр та приймач випромінювання. У даному пристрої кювета виконана у вигляді напівеліпсоїда з внутрішнім дзеркальним покриттям, в одному з фокусів якого розташоване джерело випромінювання, а в іншому – приймач випромінювання.

Напівеліпсоїд, що пропонується, містить отвори для заповнення його внутрішньої порожнини газом, що аналізується, а також отвори для оптичного входу та виходу.

За рахунок виконання кювети у вигляді напівеліпсоїда забезпечується майже повне використання потоку випромінювання при строго визначеній довжині оптичного шляху в кюветі, що не залежить від нахилів джерела та приймача випромінювання, що призводить до підвищення чутливості та точності.

На рис. 1.3 представлена схема даного газоаналізатора.

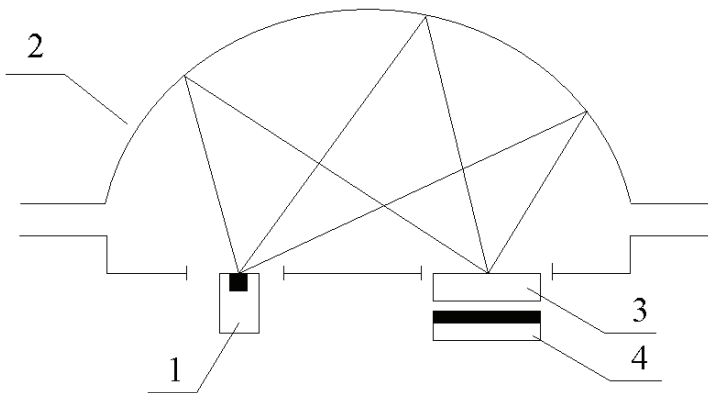


Рис. 1.3. Схема газоаналізатора за патентом [24]

Пристрій містить джерело випромінювання 1, кювету 2 у вигляді напівеліпсоїда, світлофільтр 3, приймач випромінювання 4.

Шановний читачу!

Умови придбання надрукованих примірників монографії наведені на сайті видавництва <http://publish.vntu.edu.ua/get/?isbn=978-966-641-365-2>

Уважаемый читатель!

Условия приобретения печатных экземпляров монографии приведены на сайте издательства <http://publish.vntu.edu.ua/get/?isbn=978-966-641-365-2>

Dear reader!

You may order this monograph at the Web page <http://publish.vntu.edu.ua/get/?isbn=978-966-641-365-2>

Наукове видання

**Іщенко Віталій Анатолійович
Петрук Василь Григорович**

**ВИСОКОЧУТЛИВІ ЗАСОБИ КОНТРОЛЮ
МАЛИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ ГАЗІВ**

Монографія

Редактор С. Могила

Оригінал-макет підготовлено В. Іщенком

Підписано до друку 11.06.2010 р.
Формат 29,7×42¼. Папір офсетний.
Гарнітура Times New Roman.
Друк різнографічний. Ум. друк. арк.8,78
Наклад 100 прим. Зам № 2010-103

Вінницький національний технічний університет,
КІВЦ ВНТУ,
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,
ВНТУ, ГНК, к. 114.
Тел. (0432) 59-85-32
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
серія ДК № 3516 від 01.07.2 009 р.

Віддруковано у Вінницькому національному технічному університеті,
в комп'ютерному інформаційно-видавничому центрі,
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,
ВНТУ, ГНК, к. 114.
Тел. (0432) 59-81-59.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
серія ДК № 3516 від 01.07.2009 р.