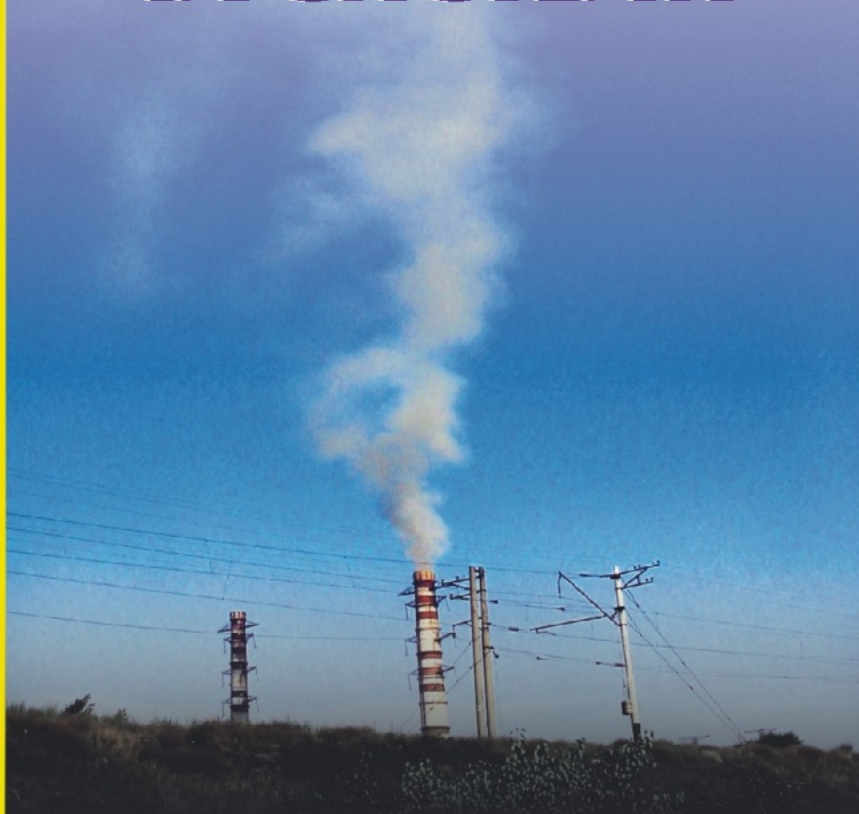


В. А. Порєв
О. А. Дашковський
Я. Л. Миндюк
В. П. Приміський

АНАЛІТИЧНІ ЕКОЛОГІЧНІ ПРИЛАДИ ТА СИСТЕМИ



Міністерство освіти і науки України
Вінницький національний технічний університет

АНАЛІТИЧНІ ЕКОЛОГІЧНІ ПРИЛАДИ ТА СИСТЕМИ

Монографія

**20-річчю кафедри наукових, аналітичних
та екологічних приладів і систем
Національного технічного університету України
«Київський політехнічний інститут»
присвячується**

УНІВЕРСУМ-Вінниця
2009

УДК 502.2.502.3

А 64

Автори:

В. А. Порєв, О. А. Дашковський, Я. Л. Миндюк, В. П. Приміський

Рекомендовано до видання Вченою радою приладобудівного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» (протокол № 11/08 від 24.11.2008 р.)

Рецензенти:

В. О. Стороженко, доктор технічних наук, професор

А. А. Зорі, доктор технічних наук, професор

А 64 Аналітичні екологічні прилади та системи. — Монографія. /
Під заг. ред. В. А. Порєва. — Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця,
2009. — 336 с.

ISBN 978-966-641-289-1

В монографії узагальнено і систематизовано матеріали, присвячені розробкам та особливостям використання аналітичних приладів та систем, орієнтованих на вирішення екологічних задач.

Наведено матеріали стосовно потенційних можливостей аналітичних приладів та систем, розглянуто особливості будови і функціонування сучасних аналітичних приладів, подано необхідні теоретичні відомості та деякі прикладні аспекти з наголосом на тих моментах, що є визначальними для забезпечення їх ефективного використання.

Книга розрахована на інженерів та наукових працівників, які займаються проблемами аналітичних вимірювань, розробкою та експлуатацією засобів екологічного моніторингу, а також на студентів та аспірантів приладобудівних спеціальностей.

УДК 502.2.502.3

ISBN 978-966-641-289-1

© В. Порєв, О. Дашковський, Я. Миндюк, В. Приміський, 2009

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ.....	7
ВСТУП.....	9
РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНІ ЕКОЛОГІЧНІ ПРИЛАДИ І СИСТЕМИ	13
1.1. Загальні поняття.....	13
1.2. Узагальнена структурна схема АЕПС	17
1.3. Основні характеристики	19
1.3.1. Статична характеристика.....	19
1.3.2. Динамічні характеристики АЕПС	20
1.4. Похибки перетворень при аналізі параметрів суміші.....	23
1.5. Література до розділу	31
РОЗДІЛ 2. Теплові методи і засоби аналізу	33
2.1. Термокондуктометричні газоаналізатори.....	33
2.1.1. Термокондуктометричні газоаналізатори з електричною компенсацією	41
2.2. Термохімічні газоаналізатори	46
2.2.1. Термосорбційні газоаналізатори	50
2.3. Література до розділу	52
РОЗДІЛ 3. МАГНІТНІ МЕТОДИ І ЗАСОБИ АНАЛІЗУ	53
3.1. Теоретичні основи застосування магнітних методів аналізу	53
3.2. Магнітоmechanічні газоаналізатори.....	56
3.3. Магнітоєфузійні газоаналізатори.....	58
3.4. Термомагнітні газоаналізатори	60
3.5. Магнітні газоаналізатори, що базуються на вимірюванні в'язкості і теплопровідності кисню в магнітному полі	64
3.6. Література до розділу	67
РОЗДІЛ 4. АДСОРБЦІЙНІ ЯВИЩА І ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ В АНАЛІТИЧНИХ ПРИЛАДАХ.....	68
4.1. Фізичні основи адсорбції.....	68
4.2. Напівпровідникові адсорбційні аналітичні прилади	70
4.3. Література до розділу	74
РОЗДІЛ 5. АБСОРБЦІЙНИЙ ОПТИЧНИЙ МЕТОД І ЗАСОБИ АНАЛІЗУ	76
5.1. Теоретичні основи оптичного абсорбційного методу аналізу	76
5.2. Характеристика спектрів поглинання речовин	80

5.3.	Абсорбційні аналітичні прилади.....	84
5.3.1.	Загальна характеристика абсорбційних аналітичних приладів.....	84
5.3.2.	Схемні рішення абсорбційних аналітичних приладів....	86
5.4.	Застосування абсорбційних аналітичних приладів.....	96
5.4.1.	Інфрачервоний газоаналізатор 102ФА01М	96
5.4.2.	Аналітичний спектральний комплекс 306АС 01	97
5.4.3.	Автоматичний аналізатор двоокису вуглецю 122ФА01С	99
5.5.	Література до розділу	99
РОЗДІЛ 6. ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ МЕТОДИ І ЗАСОБИ АНАЛІЗУ		104
6.1.	Фізичні основи люмінесцентного методу аналізу	104
6.2.	Схемні рішення люмінесцентних аналітичних приладів	108
6.2.1.	Люмінесцентний газоаналізатор 667 ФФ	110
6.2.2.	Люмінесцентний газоаналізатор 151 ФФ	113
6.3.	Застосування хемілюмінесцентних методів аналізу	115
6.4.	Основні вузли люмінесцентних аналізаторів	124
6.5.	Література до розділу	126
РОЗДІЛ 7. ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ І ЗАСОБИ АНАЛІЗУ		129
7.1.	Класифікація методів хроматографічного газового аналізу	131
7.2.	Схемні рішення хроматографічних аналізаторів	135
7.3.	Основні елементи і вузли хроматографічних аналізаторів	139
7.3.1.	Джерела постійного потоку	139
7.3.2.	Хроматографічні колонки	143
7.3.3.	Дозатори	146
7.3.4.	Детектори	150
7.4.	Література до розділу	163
РОЗДІЛ 8. ТЕЛЕВІЗІЙНІ СИСТЕМИ ЕКОЛОГІЧНОГО МОНІТОРИНГУ		165
8.1.	Телевізійні системи екологічного моніторингу	165
8.2.	Оптична система ТСЕМ	167
8.3.	Світлоелектричний перетворювач	170
8.3.1.	Прилади із зарядовим зв'язком	170
8.3.2.	Піроелектричний відікон	175
8.4.	Формування та перетворення сигналу	176

8.5.	Нерівномірність чутливості.....	181
8.6.	Діапазон лінійності	184
8.7.	Потенційні можливості телевізійних засобів вимірювання	184
8.8.	Телевізійна система екологічного моніторингу атмосфери.....	187
8.9.	Література до розділу	190
РОЗДІЛ 9. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ І ЗАСОБИ АНАЛІЗУ		192
9.1.	Кондуктометричний метод аналізу.....	192
9.2.	Особливості схемних рішень кондуктометричних електрохімічних приладів	198
9.2.1.	Аналізатор "Іонолюкс".....	198
9.2.2.	Аналізатор "Мікрогаз"	200
9.2.3.	Аналізатор Пфундта.....	202
9.2.4.	Прилади для вимірювання концентрації розчиненого у воді кисню	203
9.2.5.	Аналізатор сірчастого газу	205
9.2.6.	Кондуктометричні електрохімічні аналізатори рідин .	206
9.2.7.	Низькочастотний безелектродний кондуктометр	207
9.3.	Потенціометричний метод аналізу	208
9.3.1.	Особливості схемних рішень потенціометричних електрохімічних приладів	213
9.3.2.	Індикаторні електроди для вимірювання рН.....	214
9.3.3.	Електроди порівняння для вимірювання рН	219
9.4.	Аналізатори, що працюють за методом потенціометричного титрування	222
9.5.	Робочі електроди потенціометричних аналізаторів рідин	224
9.6.	Метрологічні аспекти вимірювання рН.....	228
9.6.1.	Стандартні розчини.....	228
9.6.2.	Калібрування електрода по одній точці при вимірюванні рН водних розчинів	229
9.6.3.	Спосіб інтерполяції по двом точкам при вимірюванні рН водних розчинів	230
9.7.	Полярографічний метод аналізу.....	231
9.8.	Особливості схемних рішень полярографічних електрохімічних приладів	234
9.8.1.	Ртутні крапельні електроди	236

9.8.2. Електролітичні комірки	240
9.9. Застосування електрохімічних полярографічних аналізаторів	242
9.9.1. Полярографічний аналізатор концентрації іонів цинку	242
9.9.2. Полярографічний аналізатор концентрації кисню в повітрі	243
9.10. Література до розділу	244
РОЗДІЛ 10. МЕТОДИ ПІДВИЩЕННЯ ТОЧНОСТІ ГАЗОАНАЛІТИЧНИХ ВИМІРЮВАНЬ	247
10.1. Класифікація методів підвищення точності газоаналітичних вимірювань	247
10.2. Структурні методи на основі терії інваріантності	253
10.3. Схеми первинних вимірювальних перетворювачів	257
10.3.1. Одно і двоканальні схеми первинних вимірювальних перетворювачів	258
10.4. Схеми первинних вимірювальних перетворювачів з каналом для передачі дестабілізуючого чинника.	263
10.5. Література до розділу	264
РОЗДІЛ 11. ГАЗОАНАЛІТИЧНІ СИСТЕМИ, КОМПЛЕКСИ ТА АВТОМАТИЧНІ СТАНЦІЇ.....	265
11.1. Вимірювання концентрацій багатокомпонентних газових сумішей за допомогою газоаналітичних систем.....	265
11.2. Послідовно-паралельні схеми побудови ГАС.....	267
11.3. Паралельна схема побудови ГАС.	275
11.4. Паралельні ГАС з аналоговою схемою обробки вимірювальних сигналів.....	277
11.5. Технологічно — екологічні газоаналітичні комплекси	281
11.6. Система екологічного моніторингу коксохімічного виробництва.....	297
11.7. Газоаналітичний комплекс відпрацьованих газів автомобілів.....	304
11.8. Автоматична стаціонарна станція “АТМОСФЕРА-10”..	312
11.9. Регіональні системи екологічного моніторингу.....	317
11.9.1. Система моніторингу довкілля міста Києва	322
11.10. Література до розділу.....	327
ПІСЛЯМОВА.....	331
ДОДАТОК.....	331

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

АЕПС	— аналітичні екологічні прилади і системи
ВАС	— вимірювальна аналітична система
ВП	— вимірювальний перетворювач
ПВП	— первинний вимірювальний перетворювач
ВВП	— вторинний вимірювальний перетворювач
ЗЗВ	— зразковий засіб вимірювання
ОВ	— об'єкт вимірювання
ПЗ	— пробозабірник
ЛТ	— лінія транспортування проби
СПП	— система підготовки проби
СУП	— система утилізації проби
СВІ	— система відображення інформації
ПЕ	— перетворювальний елемент
ЗПЕ	— зворотній перетворювальний елемент
ТКГ	— термокондуктометричний газоаналізатор
ГА	— газоаналізатор
ГС	— газова суміш
ПГС	— повірочні газові суміші
ДГ	— допоміжний газ
БЖ	— блок живлення
БЧЕ	— блок чутливих елементів
ПТ	— перетворювач температури
ТС	— термостат
ВС	— вимірювальна схема
ПД	— перемикач діапазонів
ПКН	— пристрій компенсації дрейфу нуля
НП	— нормуючий підсилювач
РП	— пристрій реєстрації
ТК	— трьохходовий клапан
ЧЕ	— чутливий елемент

ТХГ — термохімічний газоаналізатор
ММГ — магнітомеханічний газоаналізатор
ТМГ — термомагнітний газоаналізатор
ІЧ — інфрачервоний
УФ — ультрафіолетовий
НПЧЕ — напівпровідникові чутливі елементи
ПУ — пристрій утилізації
СФ — світлофільтр
ОСВ — оптична система випромінювача
ОСФ — оптична система фотоприймального каналу
ДВ — джерело випромінювання
ПП — попередній підсилювач
ФК — фотоприймальний канал
БОВІ — блок обробки вимірювальної інформації
ФЕП — фотопомножувач
ПК — плата керування
МС — модуль спряження
КП — кроспанель
СУ — світлоуловлювач
ПФД — полум'яно-фотометричний детектор
ТСЕМ — телевізійна система екологічного моніторингу
СЕП — світлоелектричний перетворювач
ПЗЗ — прилад із зарядовим зв'язком
ПЕШ — подвійний електричний шар

ВСТУП

На сьогодні уже не викликане заперечень теза про те, що техногенна цивілізація здійснила руйнівний вплив на біосферу планети і стала загрожувати не тільки здоров'ю людей, але й самому існуванню людства. Людська цивілізація вступила в такий етап розвитку, коли її доля вирішується не тільки і не стільки науково-технічним прогресом, а усвідомленням екологічних парадигм.

В той же час саме в рамках техногенної цивілізації були створені ефективні методи і засоби діагностики стану довкілля та прогнозування негативних наслідків дії багатьох чинників.

Розвиток хімічної, нафтогазопереробної, вугільної, металургійної галузей промисловості, транспортних засобів, а також поява нових технологій, пов'язаних з переробкою газів, рідин і твердих речовин в складних умовах (високі температури, вологість, тиск), призводить до зростання викидів шкідливих речовин у навколишнє середовище, отже, до погіршення екологічного стану довкілля.

Ефективний контроль за викидом шкідливих речовин неможливо уявити без аналітичних вимірювань, які базуються на застосуванні новітніх знань з фізики, хімії, вимірювальної техніки.

При цьому технічні засоби-аналітичні прилади та системи, що здійснюють аналітичні вимірювання як для забезпечення заданих параметрів технологічного процесу, так і для своєчасного виявлення небезпечних для людини концентрацій-повинні мати високі метрологічні характеристики.

Перелік шкідливих антропогенних речовин налічує сьогодні десятки тисяч найменувань і катастрофічно зростає. Однак, головну роль в забрудненні довкілля відіграє досить обмежена кількість речовин.

По-перше, це газові викиди (сірчаний газ, оксиди азоту, вуглецю, фреон, аміак).

По-друге, пил, сажа, аерозолі та парогазові фракції.

Зрозуміло, що більшість сучасних аналітичних засобів призначена для вимірювання концентрацій саме цих речовин. Вказані прилади характеризуються широким діапазоном призначень та великим розмаїттям технічних і споживчих характеристик, оскільки різноманітність об'єктів та умов контролю, вимог до діапазону та до точності вимірювань — практично виключають можливість створення універсальної методології.

Отже, задачі створення ефективних методів та технічних засобів для екологічного моніторингу завжди залишатимуться актуальними.

В даній роботі вперше у вітчизняній літературі зроблено спробу узагальнити та систематизувати матеріали, присвячені розробкам та особливостям використання аналітичних приладів та систем, орієнтованих на вирішення екологічних задач. Наведено узагальнені матеріали стосовно потенційних можливостей аналітичних приладів та систем, розглянуто будову і функціонування сучасних аналітичних приладів, подано необхідні теоретичні відомості та деякі прикладні аспекти з наголосом на тих моментах, що є визначальними для забезпечення їх ефективного використання.

Екологічний моніторинг включає неперервний контроль змін вибраних параметрів екосистеми, їх співставлення і порівняння із значеннями, які вважаються сприятливими для еволюційного розвитку, а також накопичення цих даних.

Екологічний моніторинг як сукупність методів та засобів постійного контролю стану довкілля це, по-перше, головне джерело достовірної інформації про стан довкілля.

По-друге, екологічний моніторинг, точніше його результати-це практично найбільш ефективний інструмент впливу на суспільну свідомість.

В 1972 р. на Стокгольмській міжнародній конференції ООН з проблем охорони довкілля проблема екологічного моніторингу вийшла на глобальний рівень. На міжнародному рівні було вперше декларовано, що кризові ситуації в екологічній сфері не є тимчасовими, вони зростають і ставлять перед людством критичні питання.

Зрозуміло, що саме технічним засобам екологічного моніторингу належить основна роль у визначенні антропогенного впливу на довкілля.

Тому об'єктивною тенденцією сучасного етапу розвитку екології є перенесення акцентів від загальних, моральних, етичних та інших, безумовно, важливих складових екологічних проблем на питання створення ефективних технічних засобів діагностики. Це і зрозуміло, оскільки ефективність екологічного моніторингу в цілому та правомірність законодавчих і управлінських рішень обумовлюються саме технічними характеристиками засобів екологічного моніторингу (точністю, стабільністю, довговічністю, економічністю тощо).

В монографії аналітичне екологічне приладобудування розглядається як самостійна галузь екологічної науки, а структура, задачі та роль сучасного аналітичного екологічного приладобудування висвітлюються з врахуванням положень концепції екологічної освіти України.

Сьогодні в Україні понад 300 закладів освіти готують фахівців для екологічної галузі. В той же час відчувається гостра потреба в спеціалістах, які не тільки розуміють сучасні екологічні проблеми, причини їх виникнення та можливі наслідки, але й вільно орієнтуються в розмаїтті технічних засобів, володіють специфікою екологічного моніторингу.

Книга розрахована на інженерів та наукових працівників, які займаються проблемами аналітичних вимірювань, розробкою та експлуатацією засобів екологічного моніторингу, а також на студентів та аспірантів приладобудівних спеціальностей.

В монографії узагальнено і систематизовано теоретичний доробок і практичний досвід авторів, а також використані матеріали лекцій з навчальних дисциплін “Аналітичні екологічні прилади та системи”, “Прилади вимірювання параметрів довкілля”, “Комп’ютеризований технологічно-екологічний моніторинг”, які викладаються на приладобудівному факультеті Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут”.

РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНІ ЕКОЛОГІЧНІ ПРИЛАДИ І СИСТЕМИ

1.1. Загальні поняття

При проведенні екологічного моніторингу докільля застосовують фізичні, фізико-хімічні і хімічні методи аналізу.

Фізичні методи аналізу базуються на вимірюванні фізичних величин, які притаманні речовині, що аналізується, наприклад, вимірювання густини, в'язкості, теплопровідності, магнітної сприйнятливості, показника заломлення, коефіцієнта поглинання тощо.

Фізико-хімічні базуються на хімічних перетвореннях речовини і вимірюванні фізичних величин, що супроводжують ці перетворення, наприклад, температури або інтенсивності випромінювання і т.п.

Хімічні базуються на хімічних перетвореннях і вимірюванні складу речовин (кількісний аналіз), або отриманні інформації про те, з яких речовин складається об'єкт, що досліджується (якісний аналіз).

Селективні методи аналізу базуються на використанні фізичного явища або хімічної реакції, яка однозначно залежить від концентрації в суміші компонента, що визначається (групи компонентів одного класу).

Інтегральні методи аналізу базуються на визначенні відмінності в фізико-хімічних властивостях компонентів суміші.

Аналіз параметрів різноманітних речовин здійснюється за допомогою засобів вимірювання-аналітичних екологічних приладів і систем (АЕПС), серед яких розрізняють автоматичні, напівавтоматичні аналізатори та індикатори.

В табл. 1.1 наведена загальна класифікація АЕПС по методу аналізу і принципу дії.

Аналізатор-вимірювальний прилад, вимірювальна система, призначені для аналізу складу або властивостей речовини, яка аналізується.

Автоматичний аналізатор-засіб вимірювання, в якому всі операції здійснюються автоматично (відбір проби, її аналіз, фіксація результатів аналізу і утилізація проби, що пройшла аналіз).

Таблиця 1.1 — Класифікація АЕПС по методу аналізу та принципу дії

Метод аналізу	Принцип дії	Придатність для аналізу	
		газів	рідин
Фізичний	Механічний	+	+
	Дифузійний	+	—
	Акустичний	+	+
	Тепловий	+	+
	Магнітний	+	—
	Оптичний	+	+
	Радіоактивний	+	+
	Радіоспектрометричний	+	+
	Іонізаційний	+	+
	Дієлькометричний	—	+
	Хроматографічний	+	+
	Масс-спектрометричний	+	+
Фізико-хімічні	Електрохімічний	+	+
	Термохімічний	+	+
	Емісійний	+	+
	Хемілюмінесцентний	+	—
Хімічний	Титрометричний	—	+
	Об'ємний	+	+
	Манометричний	+	—
	Комбінований	+	+

Напівавтоматичний аналізатор-засіб вимірювання, в якому автоматично здійснюється більша частина операцій аналізу (наприклад, не автоматизовані операції вводу і виводу проби).

Індикатор (визначник, сигналізатор) — аналізатор, що виробляє інформацію про якісний склад речовини, яка аналізується (наприклад, про наявність або відсутність деякого компонента; про досягнення певного значення концентрації речовини).

Вимірювальний прилад-засіб вимірювання, що призначений для вироблення сигналу вимірювальної інформації в формі, яка доступна для безпосереднього сприйняття спостерігачем.

Вимірювальна аналітична система (ВАС)-сукупність засобів вимірювання (мір, вимірювальних аналітичних приладів, вимірювальних перетворювачів) і допоміжних пристроїв, з'єднаних між собою каналами зв'язку, що призначена для вироблення сигналу вимірювальної інформації в формі, яка зручна для автоматичної обробки, передачі і (або) використання в автоматичних системах керування. ВАС використовується в наукових дослідженнях, при проведенні контролю якості і в метрологічних установах для визначення метрологічних характеристик засобів вимірювання.

Вимірювальний перетворювач (ВП)-засіб вимірювання, що призначений для вироблення сигналу вимірювальної інформації в формі, яка зручна для передачі, подальшого перетворення, обробки і (або) зберігання.

В аналітичних екологічних приладах і системах використовуються:

первинний вимірювальний перетворювач (ПВП)— вимірювальний перетворювач, до якого підведена величина, що вимірюється (перший в вимірювальному колі);

вторинний вимірювальний перетворювач (ВВП)- вимірювальний перетворювач, що стоїть в вимірювальному колі за ПВП;

зразковий засіб вимірювання (ЗЗВ)-міра, вимірювальний прилад, вимірювальний перетворювач, що використовується для

півірки по ньому інших (як робочих, так і зразкових меншої точності) засобів вимірювання і затверджений як зразковий.

АЕПС, призначені для аналізу газоподібних середовищ-газоаналізатори-є найбільш поширеною групою аналізаторів, вони першими стали застосовуватися для контролю горіння в промислових котлах.

Кожний із АЕПС призначений для аналізу параметрів конкретної суміші газової або рідкої.

Газова суміш-суміш газів, яка подається на аналіз в АЕПС.

Рідина, що аналізується-суміш розчинених в рідині речовин, яка подається на аналіз в АЕПС.

Бінарна суміш — суміш газів, або рідин, що складається із 2-х компонентів. Аналіз бінарної суміші можливий за умов, що компоненти її відрізняються один від другого якими-небудь фізичними або фізико-хімічними властивостями.

Багатокомпонентна суміш-суміш газів або рідин, яка складається із 3-х і більше компонентів.

Псевдобінарна суміш-багатокомпонентна суміш, в якій наявні компоненти суттєво відрізняються по фізичним або фізико-хімічним властивостям від компонента, який визначається. Аналіз псевдобінарної суміші аналогічний аналізу бінарної суміші.

Якісний склад суміші дає інформацію про те які компоненти входять в суміш.

Кількісний склад суміші-дає інформацію про кількість цих компонентів, що входять в суміш. Кількісний склад характеризується концентрацією (вмістом) окремих компонентів.

Концентрація-значення, яке показує відносну кількість визначеного компонента в суміші. Розрізняють масову концентрацію C_m , об'ємну концентрацію C і мольну концентрацію, або молярну C_m , які визначаються як відношення маси, об'єму, або кількості речовини даного компонента відповідно до маси, об'єму або кількості речовини всієї суміші.

Масова концентрація задається числом грамів речовини в 1л, числом грамів речовини в 1м^3 , числом міліграмів речовини в 1л, або в 1м^3 , числом грамів речовини в 100г суміші. Малі масові концентрації іноді задаються в гамма

$$I_{\text{гамма}} = \frac{1}{1000} \text{мг} = 10^{-6} \text{г} ; \quad 1 \frac{\text{мг}}{\text{м}^3} = 1 \frac{\text{г}}{\text{л}} \text{ гамма} ;$$

Об'ємна концентрація задається числом мілілітрів речовини в 100 мл суміші, числом мілілітрів речовини в 1л, числом мілілітрів речовини в 1м^3 .

Малі об'ємні концентрації задаються в ppm (parts per million)-мільйонні доли

$$1\text{ppm} = \frac{1}{1000000} = 10^{-4} \% \text{ об.}$$

Дуже малі концентрації визначаються в мільярдних долях-ppb (parts per billion)

$$1\text{ppb} = \frac{1}{1000000000} = \frac{1}{10^{-9}} = 10^{-7} \% \text{ об.}$$

1.2. Узагальнена структурна схема АЕПС

Узагальнена структурна схема АЕПС представлена на рис.1.1.

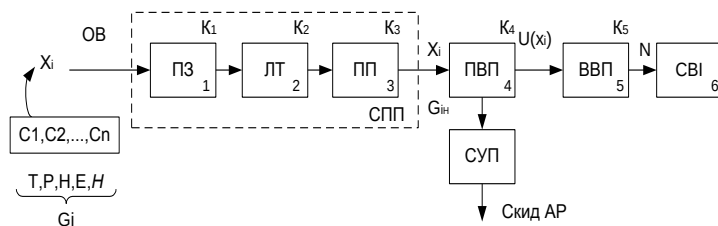


Рис. 1.1 — Узагальнена структурна схема АЕПС. ОВ-об'єкт вимірювання; ПЗ-пробозабірник; ЛТ-лінія транспортування проби; ПП-пробопідготовка; СПП-система підготовки проби; ПВП-первинний вимірювальний перетворювач; ВВП-вторинний

вимірювальний перетворювач; СУП-система утилізації проби; АР-аналізуєма речовина; СВІ-система відображення інформації.

X_i - $C_1, C_2, \dots, C_n$ -вхідний параметр-концентрації компонентів аналізуємого ОВ, $K_1, K_2, \dots, K_5$ -коефіцієнти перетворення блоків АЕПС, N -вихідний сигнал АЕПС; G_i -неінформативні параметри.

ОВ є суміші газів, або рідин, які характеризуються параметром X_i -концентрацією компонентів суміші $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$, крім того, ОВ характеризується неінформативними параметрами: температурою T , яка може бути в діапазоні від 1000 0С до -200 0С; тиском P , який може бути в діапазоні від 20 МПа до 1 Па; вологістю $\chi = (20 \dots 100)\%$.

СПП призначена для забору, транспортування і підготовки АР, а також подачі її на вхід ПВП. ПЗ-здійснює забір проби з параметрами X_i , G_i ; ЛТ-здійснює транспортування проби від міста забору до входу ПП; ПП здійснює підготовку проби, при цьому фільтрується небажані компоненти (пил, вологість, шкідливі речовини), стабілізуються параметри на рівні оптимальних).

СУП-здійснює утилізацію АР, що проаналізована, при цьому шкідливі компоненти АР нейтралізуються і після того АР іде на скид в атмосферу або в каналізацію.

ПВП є основною ланкою АЕПС. В ПВП здійснюється перетворення інформативного параметру X_i в сигнал вимірювальної інформації для подальшого перетворення у ВВП.

У ВВП здійснюється підсилення сигналів, корекція адитивних і мультиплікативних похибок, корекція, або врахування похибки від неселективності ПВП, лінеаризація функції перетворення, переключення або автоматичний вибір діапазону вимірювання.

У ВВП застосовуються спеціалізовані мікропроцесорні пристрої, а також мініЕОМ.

Вихідний сигнал з ВВП подаються у СВІ, де він відображається на цифровому табло або дисплеї.

1.3. Основні характеристики

1.3.1. Статична характеристика

Режим роботи АЕПС, при якому значення вхідного X і вихідного Y сигналів не змінюються, називається статичним (стаціонарним) режимом.

Статична характеристика АЕПС-залежність інформативного вихідного сигналу параметру від інформативного параметру його вхідного сигналу в статичному режимі.

Статична характеристика описується в загальному вигляді нелінійним рівнянням (рівнянням перетворення)

$$Y = f(x) \quad (1.1)$$

Якщо АЕПС градуйована в одиницях, що відрізняються від одиниці вимірюємої величини, то статичну характеристику називають функцією перетворення.

Для вимірювальних приладів іноді статичну характеристику називають характеристикою шкали.

Для визначення статичної характеристики проводять комплекс експериментальних робіт по градуюванню, тому для засобів вимірювання застосовують поняття градуювальна характеристика.

Градуювальна характеристика засобу вимірювання-залежність між значенням величини на виході і вході засобу вимірювання, яка задається у вигляді формули, графіка, або таблиці.

На практиці статичну характеристику засобу вимірювання намагаються звести до лінійної, хоча це реалізується в загальному випадку з певною похибкою.

Крім статичної характеристики для визначення метрологічних властивостей АЕПС використовують такі поняття: діапазон показань, діапазон вимірювань нижньої X_n , Y_n і

верхньої Хв, Ув границь вимірювань. Верхня границя вимірювань-найбільше значення діапазону вимірювань. Нижня границя вимірювань-найменше значення діапазона вимірювань.

Діапазон показань-область значень шкали, що обмежена кінцевим і початковим значенням шкали.

Діапазон вимірювань (робоча частина шкали)-область значень вимірюваної величини (на шкалі приладу), для якої нормовані метрологічні характеристики (Хв-Хн; Ув-Ун). В деяких випадках ці діапазони співпадають.

Діапазон вимірювань часто називають робочим діапазоном перетворення.

Для кількісної оцінки впливу на вихідний сигнал АЕПС вхідного сигналу в довільній точці статичної характеристики служить чутливість-відношення зміни сигналу на виході АЕПС до зміни вимірювальної величини

$$S = \lim_{\Delta X \rightarrow \infty} \frac{\Delta Y}{\Delta X} = \frac{dY}{dX} \quad (1.2)$$

Якщо статична характеристика є лінійною, то

$$Y = KX, \quad (1.3)$$

де К-коефіцієнт перетворення.

Поріг чутливості (поріг реагування) АЕПС-найменша зміна вхідного сигналу $\Delta X_{\min}$, що викликає зміну вихідного сигналу $\Delta Y_{\min}$, який надійно реєструється.

1.3.2. Динамічні характеристики АЕПС

Режим роботи АЕПС, при якому значення вихідного У і вхідного Х сигналів змінюються в часі, називають динамічним (нестационарним).

Наявність інерційних елементів в АЕПС приводить до того, що в динамічному режимі миттєве значення вихідного сигналу АЕПС залежить не тільки від миттєвого значення вхідного сигналу, але і від змін цього сигналу, тобто від першого, другого і більш високих порядків похідних.

Динамічна характеристика АЕПС-залежність між інформативними параметрами вихідного і вхідного сигналів і часом, або залежність вихідного сигналу від вхідного сигналу в динамічному режимі, тобто це є реакція АЕПС на швидку зміну параметра вхідного сигналу.

Динамічна характеристика АЕПС залежить від внутрішньої структури і властивостей елементів АЕПС.

Динамічні характеристики АЕПС можуть бути представлені передавальною функцією $W(p)$, перехідною функцією $h(t)$, імпульсною перехідною функцією $q(t)$, амплітудно-частотною $C(j\omega)$ та фазочастотною $\psi(j\omega)$ характеристиками.

Передавальною функцією $W(p)$ можна розглядати як коефіцієнт перетворення АЕПС в динамічному режимі. $W(p)$ -є динамічним оператором, який задається диференціальним рівнянням, що зв'язує вхідну фізичну величину $X(t)$ з вихідним сигналом $Y(t)$

$$Y(t) = W(p)X(t) \quad (1.4)$$

В динамічному режимі вхідні величини $X(t)$, $X(p)$, $X(j\omega)$ пов'язані з вихідними сигналами $Y(t)$, $Y(p)$, $Y(j\omega)$ функціями $W(p)$, $h(t)$, $C(j\omega)$, які характеризують динамічні властивості АЕПС.

Якщо перехідна функція $h(t)$ відома, то вихідний сигнал $Y(t)$ при перетворюванні вхідної величини $X(t)$, яка змінюється за будь-яким законом, можна записати

$$Y(t) = \int_0^t X(\tau) \cdot h(t - \tau) d\tau = \int_0^t h(t) X(t - \tau) d\tau \quad (1.5)$$

Якщо помножити обидві частини цього рівняння на e^{-pt} і проінтегрувати в межах $(0, \infty)$, то отримаємо

$$W(p) = \int_0^{\infty} h(\tau) \cdot e^{-p\tau} d\tau \quad (1.6)$$

Передавальна функція $W(p)$ є перетворенням Лапласа перехідної функції $h(t)$.

Якщо помножити рівняння (1.6) на $e^{-j\omega t}$ і проінтегрувати в межах $(-\infty, \infty)$, то отримаємо перетворення Фур'є

$$W(j\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t)e^{-j\omega t} dt \quad (1.7)$$

Характеристика $W(j\omega)$ є комплексною частотною характеристикою АЕПС. Модуль цієї характеристики-амплітудно-частотна характеристика $C(\omega)$, а фаза-фазо-частотна характеристика $\psi(\omega)$.

Отже, щоб описати динамічні властивості АЕПС досить задати одну з чотирьох характеристик $h(t)$, $W(p)$, $C(\omega)$, $q(t)$, а всі інші можна знайти.

Для АЕПС, як і для інших інерційних вимірювальних перетворювачів, характерні перехідні характеристики, показані на рис.1.2(а)-при експоненціальному вихідному сигналі $Y(t)$, б)-при неекспоненціальному вихідному сигналі $Y(t)$).

Інерційність АЕПС характеризується часом t_{np} -від початку вимірювання параметрів речовини, що аналізується, до початку вимірювання вихідного сигналу $Y(t)$ і часом встановлення показань T (або $T_{0,95}$). Час t_{np} залежить від часу t_t транспортування проби речовини, що аналізується, інерційності чутливих елементів вимірювальних перетворювачів, динамічних процесів, які відбуваються в пробі.

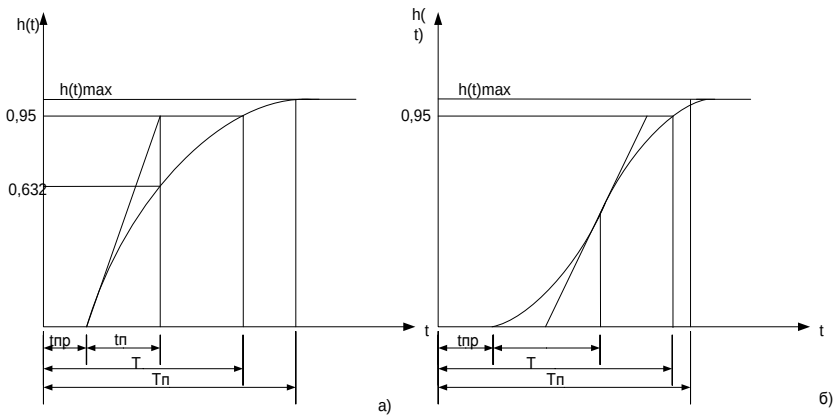


Рис. 1.2 — Графіки перехідних характеристик АЕПС.

а) при експоненціальному вихідному сигналі $Y(t)$; б) при неекспоненціальному вихідному сигналі $Y(t)$. t — час початку реагування; t_n — постійна часу; T — час встановлення показань, T_n — повний час встановлення показань.

Постійна часу t_n — проміжок часу, на протязі якого вихідний сигнал $Y(t)$ досягає значення $0,632 Y(t)_{\max}$, коли перехідний процес експоненціальний, а при неекспоненціальному величина t_n знаходиться як проекція на вісь часу відрізка дотичної, що проведена в точці перегину графіку.

Час встановлення показань T ($T_{0,95}$) — час, протягом якого миттєве значення вихідного сигналу $Y(t)$ АЕПС досягає значення 95% або $(0,9)$ після зміни параметра вхідного сигналу $X(t)$.

Повний час встановлення показань T_n — час від моменту зміни значення вхідного сигналу $X(t)$ до моменту його реєстрації.

1.4. Похибки перетворень при аналізі параметрів суміші

Схема процесу вимірювання параметрів суміші представлена на рис. 1.3

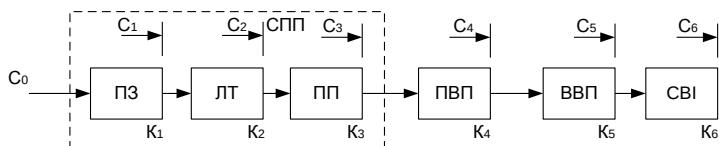


Рис. 1.3 — Схема процесу вимірювання параметрів суміші.

ПЗ-пробозабірник; ЛТ-лінія транспортування проби; ПП-пробопідготовка; СПП-система підготовки проби; СВІ-система відображення інформації; $K_1, K_2, \dots, K_6$ -коефіцієнти перетворення блоків АЕПС.

Нехай компонент суміші має концентрацію C_0 . Після проведення пробозабору його концентрація змінюється до значення C_1 , в процесі транспортування – до значення C_2 , після ПП – до значення C_3 , після перетворень у ПВП – до значення C_4 , у ВВП – до значення C_5 і на виході АЕПС – до значення C_6 . Зміни концентрацій в кожному із блоків здійснюються за рахунок похибок, що притаманні кожному із блоків.

Таким чином вимірювальне коло АЕПС характеризується наступними передаточними коефіцієнтами

$$K_1 = \frac{C_1}{C_0}; \quad K_2 = \frac{C_2}{C_1}; \quad K_3 = \frac{C_3}{C_2}; \quad K_4 = \frac{C_4}{C_3}; \quad K_5 = \frac{C_5}{C_4}; \quad K_6 = \frac{C_6}{C_5} \quad (1.8)$$

Загальний передаточний коефіцієнт

$$K_{\text{АЕПС}} = \frac{C_6}{C_0}, \quad (1.9)$$

або

$$K_{\text{АЕПС}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6 \quad (1.10)$$

Концентрації C_i на вході кожного із блоків узагальненої схеми можна записати

$$C_1 = C_0 \cdot K_1; \quad (1.11)$$

$$C_2 = C_0 \cdot K_1 \cdot K_2;$$

$$C_3 = C_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3;$$

$$C_4 = C_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4;$$

$$C_5 = C_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5;$$

$$C_6 = C_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6$$

Розрахуємо відносну похибку СПП, використовуючи вирази (1.11)

$$\delta_{СПП} = \frac{C_0 - C_3}{C_0} = \frac{C_0 - C_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{C_0} = 1 - K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \quad (1.12)$$

СПП повинна працювати так, щоб концентрація визначасмого компоненту суміші подавалась на вхід ПВП без зміни, що може бути виконано за умови:

$$K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 1 \quad (1.13)$$

Реалізація цієї умови можлива, якщо матеріали деталей і вузлів СПП виключають адсорбцію та дифузію компонентів суміші, що аналізуються.

Формула для сумарної похибки блоків АЕПС, що здійснюють подальші перетворення вхідного сигналу, по аналогії з (1.12) буде такою

$$\delta_{АПС} = 1 - K_4 \cdot K_5 \cdot K_6 \quad (1.14)$$

В реальних АЕПС вихідний сигнал $Y(t)$ залежить від впливу багатьох незалежних факторів, отже вихідний сигнал можна записати як суму деякої кількості складових

$$Y(t) = Y_{ig}(t) + \Delta Y_z + \Delta Y_M + \Delta Y_{инстр} + \Delta Y_o, \quad (1.15)$$

де $Y_{ig}(t)$ — значення вихідного сигналу, яке наближено відображає істинне значення вхідної величини $X(t)$ після її перетворення;

ΔY_z — абсолютна похибка, яку спричинили дії впливаючих факторів Z ;

ΔY_M — абсолютна методична похибка, яка залежить від застосованого в АЕПС методу перетворення вхідної величини $X(t)$;

$\Delta Y_{\text{інстр}}$ — абсолютна інструментальна похибка, яка залежить від схеми і конструкції АЕПС та від нестабільності параметрів його елементів;

$\Delta Y_{\text{д}}$ — абсолютна динамічна похибка АЕПС, яка зумовлена зміною в часі перетворюваної величини та інерційними властивостями АЕПС.

Методична похибка-складова похибки вимірювання, що зумовлена неадекватністю об'єкта вимірювання та його моделі, прийнятою при вимірюванні. Методична похибка визначається недосконалістю методу вимірювання, який покладено в основу роботи АЕПС.

В залежності від умов функціонування похибки поділяються на основну і додаткову. Основна похибка АЕПС-похибка, що виникає при вимірюванні параметрів вхідної величини в нормальних умовах функціонування. Нормальні умови функціонування-умови, за яких значення впливових неінформативних величин знаходяться в межах установлених норм. Наприклад, температура оточуючого повітря $(20 \pm 2)^{\circ} \text{C}$; відносна вологість $(30 \dots 80) \%$; відхилення напруги живлення від номінальної $\pm 2 \%$; частота змінного струму живлення $(50 \pm 0,5) \text{ Гц}$.

Додаткова похибка АЕПС-похибка, яка додатково виникає під час використання АЕПС в умовах відхилення хоча б однієї з величин від нормального значення, або її виходу за границі нормальної зони значень.

Адитивна похибка $\Delta Y_{\text{а}}$ не залежить від рівня вхідних сигналів X_i , а визначається зсувом статичної характеристики АЕПС без зміни її нахилу. Адитивна похибка є складовою абсолютної похибки, (її ще називають похибкою нуля). Реальна функція перетворення $Y = f_p(x)$ зсунута відносно номінальної $Y = f_n(x)$, тобто вихідний сигнал Y буде більше (або менше) на одну і ту ж величину від значення, що визначається номінальною

функцією перетворення $Y=f_H(x)$ при всіх значеннях величини X . Якщо адитивна похибка є систематичною (рис.1.4 а), то вона може бути усунена за рахунок коректора-спеціального вузла, що дозволяє налаштувати “нуль” вихідного сигналу АЕПС.

Якщо адитивна похибка є випадковою, то її неможливо усунути, при цьому реальна функція перетворення буде у вигляді смуги (рис.1.4 б), ширина якої залишається постійною при всіх значеннях величини X .

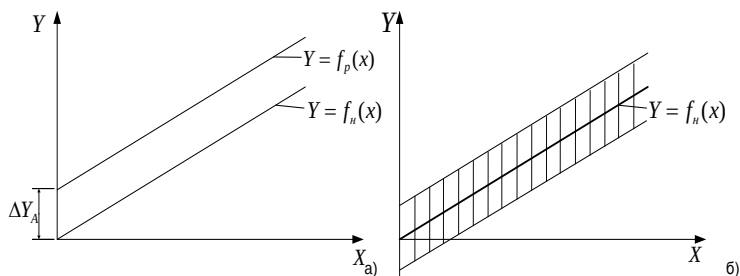


Рис. 1.4 — Функція перетворення при наявності адитивної похибки ΔY_A .

Неадитивні похибки поділяють на мультиплікативні ΔY_M , ступеневі та періодичні.

Мультиплікативна похибка-складова абсолютної похибки АЕПС, яка пропорційна величині X_i

Похибка є мультиплікативною, якщо нахил статичної $f_p(x)$ характеристики (рис.1.5 а) відрізняється від нахилу статичної характеристики $f_H(x)$.

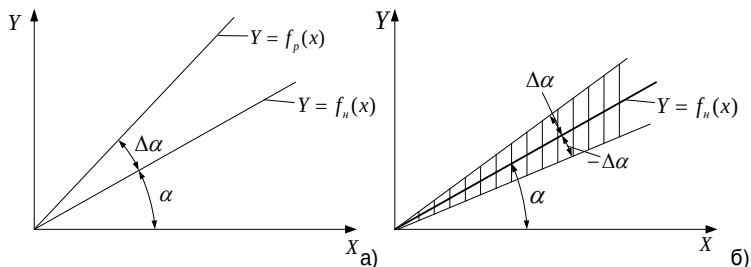


Рис. 1.5 — Функція перетворення при наявності мультиплікативної похибки.

Якщо мультиплікативна похибка є випадковою, то нахил статичної характеристики $f_p(x)$ відносно нахилу статичної характеристики $f_n(x)$ міняється випадково на $\pm\Delta\alpha$ (рис.1.5 б).

За характером зміни похибки у часі їх поділяють на статичні і динамічні. Динамічні похибки є функціями часу, статичні-незмінні.

Інструментальна похибка АЕПС-складова похибки вимірювання, що зумовлена властивостями засобів вимірювальної техніки. Ця похибка складається з похибки власне АЕПС та похибки від взаємодії АЕПС з об'єктом. Інструментальна похибка має декілька складових, які обумовлені недосконалістю конструкції, технології виготовлення, старінням матеріалів, із яких виготовлено АЕПС, внутрішніми і зовнішніми дестабілізуючими і впливаючими факторами.

Похибка перетворення буде мінімальною, якщо виконати умову

$$K_4 \cdot K_5 \cdot K_6 \rightarrow 1 \quad (1.16)$$

Реалізація вимоги (1.16) вимагає стабілізації коефіцієнтів перетворення K_4 , K_5 , K_6 . Це може бути досягнуто методами параметричної стабілізації, тобто шляхом застосування високостабільних матеріалів при конструюванні і виготовленні блоків; застосуванням високостабільних комплектуючих елементів; стабілізацією параметрів джерел живлення та

внутрішніх електричних і магнітних полів, а також зменшенням до мінімуму впливу зовнішніх дестабілізуючих факторів.

Мінімізація похибки перетворення може здійснюватися структурними методами. Структурні методи зменшення похибки вимірювання АЕПС базуються на тому, що в складі вимірювального кола АЕПС є додаткові вузли, елементи, що забезпечують підвищення точності вимірювання за рахунок отримання додаткової інформації про процеси, що здійснюються в вузлах вимірювального кола, при цьому забезпечується стабілізація статичної характеристики АЕПС, або корекція цієї характеристики.

Зменшення випадкової складової похибки вимірювань іноді досягається збільшенням кількості спостережень. Оцінка середньоквадратичного відхилення результату вимірювання $S(x)$ в $\sqrt{n}$ раз менша оцінка середньоквадратичного відхилення S результатів окремих спостережень

$$S(\bar{x}) = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{[\sum (x_i - \bar{x})^2]}{[n(n-1)]}} \quad (1.17)$$

Серед методів зменшення (виключення) систематичної похибки загальноприйнятним і ефективним є метод, що базується на усуненні джерел систематичної похибки до початку вимірювань, використанні додаткових вимірювань, внесенні поправок в результати вимірювань.

Крім цих методів застосовують методи, що дозволяють визначати і виключати систематичну похибку в процесі вимірювань. До цих методів відносяться метод заміщення, метод компенсації похибки по знаку і різні методи, що базуються на сумісних або сукупних вимірюваннях.

Метод багатоканальних вимірювань застосовується, якщо засоби вимірювань містять декілька ідентичних по

характеристикам паралельних вимірювальних кіл (каналів) і обчислювальний пристрій.

Структурні методи базуються на тому, що в склад АЕПС вводять додаткові вузли, елементи і міри, які забезпечують підвищення точності АЕПС за рахунок використання додаткової інформації.

Метод інваріантності полягає в тому, що в АЕПС крім вимірювального каналу є порівнювальний канал. Параметри цього каналу підібрані так, що зміна сигналу під дією дестабілізуючих параметрів ідентична зміні сигналу у вимірювальному каналі під дією цих параметрів. Використання в подальшій обробці різниці сигналів забезпечує незалежність (інваріантність) результуючого сигналу від дестабілізуючих факторів. Цей метод широко застосовується в АЕПС.

Метод додаткових вимірювань полягає в автоматизації процесу врахування додаткової похибки АЕПС по відомим функціям впливу ряду вимірюючих величин. Для цього будуються функції впливу по інформації з попередніх вимірювань значень цієї функції і автоматично корегується вихідний сигнал АЕПС.

Метод зворотнього зв'язку здійснюється в АЕПС, якщо є елементи і перетворювачі, які здатні здійснювати перетворення вихідного сигналу у вхідний (рис.1.6).

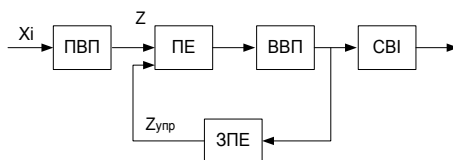


Рис. 1.6 — Структурна схема вимірювання з застосуванням методу зворотнього зв'язку. ПЕ — перетворювальний елемент, ЗПЕ — зворотній перетворювальний елемент.

Сигнал Z , що виникає на виході ПВП, подається на перетворювальний елемент, який здійснює порівняння 2-х

величин, що подаються на його вхід. Сигнал $Z_{\text{упр}}$, що подається на перетворювальний елемент з виходу зворотнього перетворювального елемента з протилежним знаком, на виході створює різницю $Z - Z_{\text{упр}}$, яка пропорційна величині X_i .

Застосування цього методу забезпечує зменшення мультиплікативної похибки і похибки нелінійності, а відносна адитивна похибка при цьому незмінна. Цей метод підвищує точність АЕПС і разом з методом параметричної стабілізації є найбільш розповсюдженим.

Метод зворотнього перетворення в залежності від використовуваного алгоритму корекції дозволяє зменшити адитивну і мультиплікативну похибку АЕПС. Недоліком цього методу є деяке зменшення чутливості АЕПС.

Метод зразкових сигналів ґрунтується на визначенні в кожному циклі вимірювань реальної функції перетворення АЕПС за допомогою зразкових сигналів, тобто метод ґрунтується на автоматичному градуванні АЕПС в кожному циклі вимірювання. Застосування методу зменшує адитивну і мультиплікативну похибки, а також похибку нелінійності.

1.5. Література до розділу

1. Ваня Я. Анализаторы газов и жидкостей.- М.: Энергия, 1970.- 552с.
2. Павленко В.А. Газоанализаторы. -М.-Л.: Машиностроение, 1965.-296с
3. Тхоржевский В.П. Автоматический анализ газов и жидкостей на химических предприятиях. М.: Химия, 1976.-128с.
4. Франко Р.Т., Кадук Б.Г., Кравченко А.А. Газоаналитические приборы и системы. -М.: Машиностроение, 1983.-128с.
5. Ферзане Н.Г., Илясов Л.В., Азим –Заде А.Ю.. Технологические измерения и приборы. –М.: Высшая школа, 1989.-456с.

6. Дмитриев М.Т. и др. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. Справочник.-М.: Химия,1989.-368с
7. Муравьев С.И. и др. Справочник по контролю вредных веществ в воздухе.- М.: Химия,1988.-319с.
8. Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны: Справочник С.И.Муравьев и др.- М.: Химия,1991.- 368с
9. Хофман, Дитрих. Техника измерений и обеспечения качества: Справочная книга./Перевод с нем.- М.: Энергоатом-издат, 1983. — 471с.
10. ДСТУ 2681-94 Метрологія. Терміни та визначення.-К.: Держстандарт України,1994.- 68с.
11. Храмов А.В. Первинні вимірювальні перетворювачі вимірювальних приладів і автоматичних систем.-К.: Вища школа, 1998.-527с.
12. Земельман М.А. Автоматическая коррекция погрешностей измерительных устройств.-М.: Изд-во стандартов,1972.- 199с.
13. Коллеров Д.К. Газоанализаторы. Проблемы практической метрологии. М.: Изд-во стандартов, 1980.-174с.
14. Бромберг Э.М., Куликовский К.Л. Тестовые методы повышения точности измерения.-М.: Энергия,1978.-176с.

РОЗДІЛ 2. ТЕПЛОВІ МЕТОДИ І ЗАСОБИ АНАЛІЗУ

Теплові газоаналізатори в залежності від величини, яка вимірюється, поділяються на газоаналізатори теплопровідності — термокондуктометричні, та термохімічні.

2.1. Термокондуктометричні газоаналізатори

Термокондуктометричні (від лат. conductor-провідник) газоаналізатори-це газоаналізатори, принцип дії яких базується на залежності теплопровідності суміші, що аналізується, від концентрації визначаємого компонента. Цей метод є одним із найбільш розповсюджених (його запропоновано в 1880р.) В 1920р. було створено перший промисловий термокондуктометричний газоаналізатор (ТКГ), що використовувався для вимірювання двоокису вуглецю в топочних газах.

Теплопровідність газів-процес передачі теплоти, що здійснюється при зіткненні між собою молекул і атомів, які мають різну кінетичну енергію (температуру). Цей вид передачі тепла по своїй природі суттєво відрізняється від конвекції, яка базується на передачі теплоти при переміщенні мас газу під впливом вертикального температурного градієнта, або при механічному перемішуванні.

Кількість теплоти Q , що проходить за час τ під впливом градієнта температури $\frac{\partial T}{\partial L}$ через площину S в напрямку до нормалі цієї площини (рис.2.1) визначається формулою

$$Q = -\lambda \cdot S \frac{\partial T}{\partial L} \tau, \quad (2.1)$$

де λ – теплопровідність [кал·см⁻¹·год·град⁻¹], або [ккал·м⁻¹·год⁻¹·град⁻¹].

Гази з великою молекулярної вагою (наприклад, бром або органічні газові сполуки) мають низьку теплопровідність, а гази з

малою молекулярною вагою (водень, метан, гелій) — високу теплопровідність.

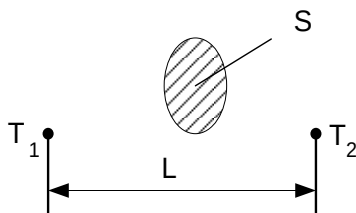


Рис. 2.1 — Кількість теплоти Q , що проходить за час τ

В кінетичній теорії газів теплопровідність визначається формулою

$$\lambda = \frac{\varepsilon C_v a \bar{V}}{2d^2(1 + \frac{C}{T})} \quad (2.2)$$

де ε -коефіцієнт, що визначає обмін енергією при зіткненні двох молекул (для одноатомних газів $\varepsilon = 2,5$; для двоатомних $\varepsilon = 1,9$; для трьохатомних $\varepsilon = 1,75$),

C_v -теплоємність 1 граммамолекули при постійному об'ємі;

a -стала;

$\bar{V}$ -середня швидкість молекул;

d -діаметр молекули;

C -стала, що характеризує газ ($C=1,48T_K$), де T_K -температура кипіння газу при $p=760$ мм рт.ст.);

T -абсолютна температура.

Теплопровідність λ збільшується при зростанні температури. Для наближених розрахунків

$$\lambda_T = \lambda_0(1 + A_t \cdot t), \quad (2.3)$$

де λ_0 , λ_T -теплопровідність при температурі $t = 0^\circ\text{C}$,

A_t -температурний коефіцієнт.

Теплопровідність газів в широкому діапазоні значень тиску не залежить від тиску p , тільки при $p < 50$ мм рт.ст., коли

збільшується вільний пробіг між молекулами, стає помітним вплив тиску на теплопровідність (рис. 2.2).

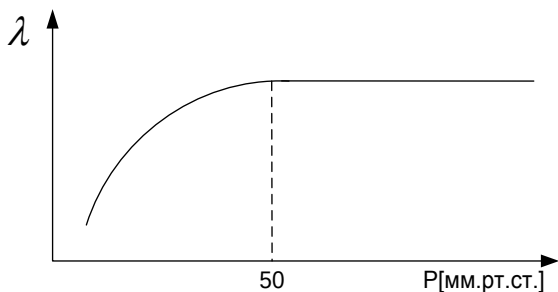


Рис. 2.2 — Залежність теплопровідності λ від тиску P

Теплопровідність газових сумішей з малим дипольним моментом в вузьких діапазонах вимірювання має адитивні властивості і з достатньою точністю для практичних розрахунків її можна описати лінійною залежністю від теплопровідностей компонентів

$$\lambda_{см} = \lambda_1 \cdot C_1 + \lambda_2 \cdot C_2 + \dots + \lambda_n \cdot C_n, \quad (2.4)$$

де λ_i —теплопровідності компонентів суміші;

C_i —об'ємні концентрації компонентів.

Якщо газова суміш бінарна і її компоненти мають різну теплопровідність, то вимірюючи зміну теплопровідності суміші, можна визначити концентрацію одного із компонентів. Аналіз багатокомпонентної суміші можливий в тому випадку, якщо теплопровідності невизначасмих компонентів $\lambda_{нк}$ незначно відрізняються між собою і суттєво відрізняються від теплопровідності компонента, що досліджується. В цьому випадку рівняння (2.4) можна записати

$$\lambda_{cv} = C_1 \lambda_1 + (1 - C_1) \lambda_{нк} \quad (2.5)$$

Теплопровідності деяких газів приведена в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 — Теплопровідності газів

Газ	$\lambda_0 \cdot 10^7 \left[\frac{\text{кал}}{\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}} \right]$	$Y_0 = \frac{\lambda_i}{\lambda_{\text{пов}}}$, в системі СІ $\left[\frac{\text{кал}}{\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}} \right] = 4,1868 \cdot 10^2 \left[\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{град}} \right]$
Повітря	583	1
Водень	4160	7,15
Дейтерій	3400	5,85
Гелій	3480	5,97
Неон	1110	1,9
Азот	581	0,996
Кисень	589	1,013
Оксид вуглецю	563	0,96
Двоокис вуглецю	350	0,605
Двоокис сірки	204	0,35
Сірководень	314	0,538
Метан	721	1,25
Етан	419	0,75
Пропан	358	0,615
Гексан	296	0,508

ТКГ характеризуються наступними перевагами:

1. простота конструкції;
2. висока чутливість вимірювання;
3. широкий динамічний діапазон;
4. висока надійність;
5. великий срок служби;
6. можливість роботи в складних умовах експлуатації і в агресивних середовищах;
7. висока точність перетворення.

Основними недоліками ТКГ є низька селективність та суттєва залежність показів ТКГ від температури.

На рис.2.3 представлена комбінована структурна схема ТКГ.

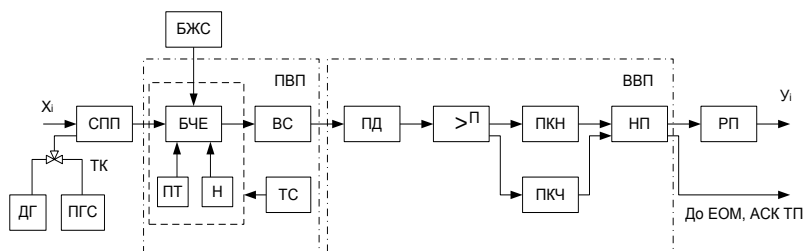


Рис. 2.3 — Схема комбінована структурна ТКГ. СПП-система підготовки проби; ДГ-допоміжний газ, ПГС-повітряні газові суміші, БЖС-блок живлення стабілізований, БЧЕ-блок чутливих елементів, ПТ-перетворювач температури, Н-нагрівач, ТС-термостат, ВС-вимірювальна схема, ПД-перемикач діапазонів, П-підсилювач, ПКН-пристрій компенсації дрейфу нуля (компенсація адитивної похибки), ПКЧ-пристрій компенсації чутливості (мультиплікативна похибка), НП-нормуючий підсилювач, РП-пристрій реєстрації.

Газова суміш з параметрами X_i подається на вхід СПП після чого подається в БЧЕ, куди також подається допоміжний газ від ДГ через трьохходовий клапан ТК. БЧЕ підтримується при постійній температурі за допомогою ТС. БЧЕ живиться від стабілізованого БЖС. ТС підтримує температуру металевого БЧЕ постійною в високоточних ТКГ з похибкою $\pm 0,05$ С. Температура газу, що аналізується, підтримується також постійною, причому температура його перед входом в БЧЕ повинна бути постійною і близькою до температури металевого БЧЕ.

Вимірювальна схема ТКГ представлена на рис. 2.4

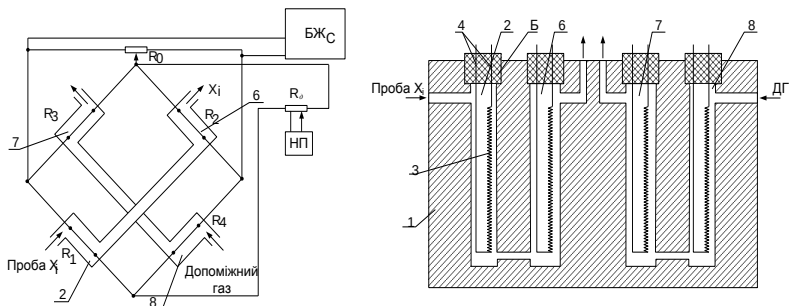


Рис. 2.4 — Вимірвальна схема ТКГ (а), блок чутливих елементів з проточними камерами (б), 1-металевий блок БЧЕ; 2,6,7,8-камери циліндричної форми; 3-металеві або напівпровідникові терморезистори ($R_1 \dots R_4$); 4-тримач в електроізоляційній обоймі 5.

Перетворення неелектричної величини-концентрації компоненту газової суміші в електричний опір здійснюється чутливим елементом (ЧЕ) газоаналізатору-провідником або напівпровідником, що нагрівається струмом, і який розміщений в середовищі газу.

Температура провідника ЧЕ (при умові що струм в провіднику не змінюється) буде мінятися тільки за рахунок тепловіддачі від провідника, котра здійснюється в основному за рахунок теплопровідності газової суміші в камерах 2, 6, 7, 8.

В камері діють явища, які охолоджують провідник: тепловіддача провідника; теплова конвекція; теплове випромінювання.

Чутливість вимірювання можна покращити, звівши до мінімуму вплив явищ, які супроводжують теплопровідність суміші.

Вплив конвекції можна значно зменшити, якщо діаметр каналу камер 2,6,7,8 буде маленьким і з вертикальним розташуванням провідників.

Втрата тепла за рахунок випромінювання при температурі нагріву провідника $T_n=80...120^0\text{C}$ (практична температура нагріву провідника в ТКГ) незначна (1% від загальної кількості тепла).

Кінцеве охолодження також мале, тому що довжина провідника більше діаметру провідника ($(d_n= 0.02...0.05)$, $l_n>20\text{мм}$).

Матеріал чутливого елемента повинен мати великий температурний коефіцієнт опору і бути хімічно стійким (антикорозійним). Таким вимогам найкраще задовольняє платина, тантал, вольфрам, нікель та ін.

Кількість тепла Q , що передається стінкам камери БЧЕ діаметром D від провідника діаметром d і довжиною l_n , який розташовано в центрі камери, дорівнює

$$Q = \frac{2\pi l_n \lambda}{l_n \frac{D}{d_n}} (t_n - t_c) \quad (2.6)$$

де t_n -температура провідника ЧЕ;

t_c -температура стінки камери;

λ -теплопровідність газу при $t = \frac{t_n + t_c}{2}$.

Цю ж кількість тепла Q можна виразити інакше

$$Q = qI^2 R \quad (2.7)$$

де q -тепловий еквівалент електричної енергії ($3,22 \frac{\text{Вт} \cdot \text{сек}}{\text{кал}}$),

I -сила струму в провіднику;

R -електричний опір провідника.

Із виразів (2.6) і (2.7) отримаємо

$$t_n - t_c = \frac{ql_n \frac{D}{d_n}}{2\pi l_n} \cdot \frac{I^2 R}{\lambda} \quad (2.8)$$

Опір провідника залежить від складу (теплопровідності) оточуючого його газового середовища і при зміні теплопровідності від λ до $\lambda + \Delta\lambda$ визначиться формулою

$$\Delta R = \frac{ql_n \frac{D}{d_n}}{2\pi l_n} \cdot I^2 R_0 \alpha \frac{\Delta\lambda}{\lambda(\lambda + \Delta\lambda)}, \quad (2.9)$$

де R_0 -опір провідника при $t = 0^\circ\text{C}$,

α -температурний коефіцієнт опору матеріалу провідника (для платини $\alpha=3,92 \cdot 10^{-3}$).

Якщо в схемі (рис.2.4а) $R_1=R_2$; $R_3=R_4$, то зміна напруги ΔU вимірювальної діагоналі моста (при великому опорі вимірювального приладу)

$$\Delta U = \frac{1}{2} I \Delta R = \frac{ql_n \frac{D}{d_n}}{2\pi l_n} \cdot I^3 R_0^2 \alpha \frac{\Delta\lambda}{\lambda(\lambda + \Delta\lambda)} \quad (2.10)$$

Основною частиною ТКГ є БЧЕ, що конструктивно являє собою металевий блок 1 (рис.2.4 б), в якому висвердлені чотири камери 2,6,7,8 циліндричної форми. В кожній із камер у дротяних тримачах 4, закріплених у електроізоляційній обоймі 5, розміщені терморезистори 3. Металеві терморезистори 3 іноді можуть бути захищені від корозії скляною оболонкою, але такі терморезистори суттєво погіршують характеристики ТКГ. Камери 7,8 іноді виконують герметичними і заповнюють газом, теплопровідність якого відповідає нижній, середній або верхній границям вимірювання.

В деяких ТКГ допоміжний газ очищають від компоненту, що вимірюється, спеціальним поглиначем. У таких ТКГ порівнювальні камери є проточними. Вимірювальні камери 2,6 можуть бути виконані з безпосереднім напуском газу або з дифузійним напуском. Камера з дифузійним напуском має деякі переваги перед проточною, тому що в таких схемах покази ТКГ не залежать від витрат газу. Але застосування камер з проточною системою напуску дозволяє зменшити інерційність ТКГ.

Коли теплопровідність газової суміші, що аналізується, і суміші, що знаходиться в порівнювальних комірках, однакові, за допомогою резистора R_d встановлюється нульове значення сигналу. При зміні теплопровідності суміші умови теплопередачі в камерах 2 і 6 зміняться, а в камерах 7 і 8 залишаться без змін. В результаті цього процесу виникає розбаланс напруг і з резистора R_d подається сигнал в нормуючий підсилювач НП, який виробляє сигнал, пропорційний концентрації вимірюваного компонента.

Проточна камера достатньо чутлива до зміни витрат суміші. Дифузійна камера нечутлива до змін витрат суміші, але порівняно з проточною камерою має значно більшу інерційність. Напівдифузійна камера практично нечутлива до зміни витрат суміші і має значно кращі інерційні властивості.

Загальним недоліком ТКГ є низька селективність. Для усунення цього недоліку найчастіше застосовують метод електричної компенсації впливу невимірюємих компонентів та метод проміжних хімічних реакцій.

2.1.1. Термокондуктометричні газоаналізатори з електричною компенсацією

Метод електричної компенсації базується на використанні схеми компаратора напруги змінного струму, при цьому в вимірювальну схему вводиться датчик напруги, за допомогою якого здійснюється компенсація впливу невимірюємих компонентів суміші.

Схема ТКГ з електричною компенсацією показана на рис.2.5.

До двох обмоток трансформатора T_r , що мають однакову кількість витків, приєднані два вимірювальні мости: робочий I і порівнювальний II. Робочий (I) міст містить дві проточні камери R_1 і дві закриті камери R_2 , які містять газову суміш для якої відповідає початку шкали. Порівнювальний міст (II) містить дві закриті камери R_2 , які містять газову суміш, для якої відповідає

початку шкали, і дві закриті камери R_3 з газовою сумішшю, дія якої відповідає кінцю шкали газоаналізатора.

Якщо вимірювальна схема знаходиться в рівновазі, то виконується співвідношення

$$U_p = \left(\frac{l}{L}\right)U_n, \text{ або } l(c) = L \frac{U_p}{U_n}, \quad (2.11)$$

де U_p , U_n -напруга в діагоналі робочого і порівнювального мостів відповідно;

L -повна довжина реохорда,

l -довжина ділянки реохорда від його початку до рухомого контакту.

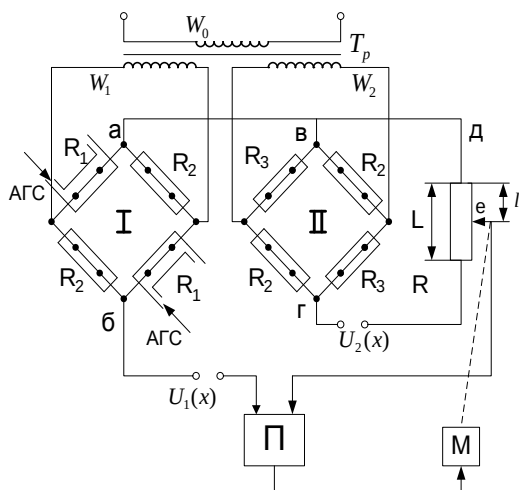


Рис. 2.5 — Вимірювальна схема ТКГ з електричною компенсацією

Величина l -це показник концентрації компоненту, що вимірюється. При рівновазі схеми напруга на вимірювальній діагоналі $U_{аб}$ робочого моста урівноважується напругою $U_{де}$, що знімається з частини реохорда довжиною l , при цьому напруга на вході підсилювача Π дорівнює нулю. Таким чином положення контакту реохорда R і пов'язані з ним покази ТКГ визначаються

відношенням напруги на вимірювальній діагоналі робочого моста U_p до напруги на діагоналі порівнювального моста U_n . Схема компаратора напруги дозволяє здійснювати компенсацію похибок. Для цього послідовно з вимірювальними діагоналями мостів I і II включаються компенсуючі елементи $U_1(x)$ і $U_2(x)$.

Наприклад, подача напруги $U_1(x)$ приводить до зміни довжини реохорда

$$l_1 = L \frac{U_p \pm U_1(x)}{U_n} = l \pm L \frac{U_1(x)}{U_n} \quad (2.12)$$

Зміна в показах ТКГ

$$\Delta l_1 = \pm L \frac{U_1(x)}{U_n} \quad (2.13)$$

Якщо подати напругу $U_2(x)$ в міст II, то покази ТКГ стануть такими

$$l_2 = L \frac{U_p}{U_n \pm U_2(x)} = L \frac{U_p}{U_n} \cdot \frac{U_n}{U_n \pm U_2(x)} \quad (2.14)$$

Що дасть зміну в показах ТКГ

$$\Delta l_2 = l \left(\frac{U_n}{U_n \pm U_2(x)} - 1 \right) \quad (2.15)$$

В результаті отримаємо компенсацію мультиплікативної похибки пропорційно величині

$$\left(\frac{U_n}{U_n \pm U_2(x)} - 1 \right) \quad (2.16)$$

2.1.2 Термокондуктометричні газоаналізатори із застосуванням проміжних хімічних реакцій.

При використанні проміжних хімічних реакцій вимірювання зводиться до порівняння теплопровідності газової суміші до і після поглинання. На рис 2.6 представлено газову схему ТКГ із застосуванням проміжних хімічних реакцій.

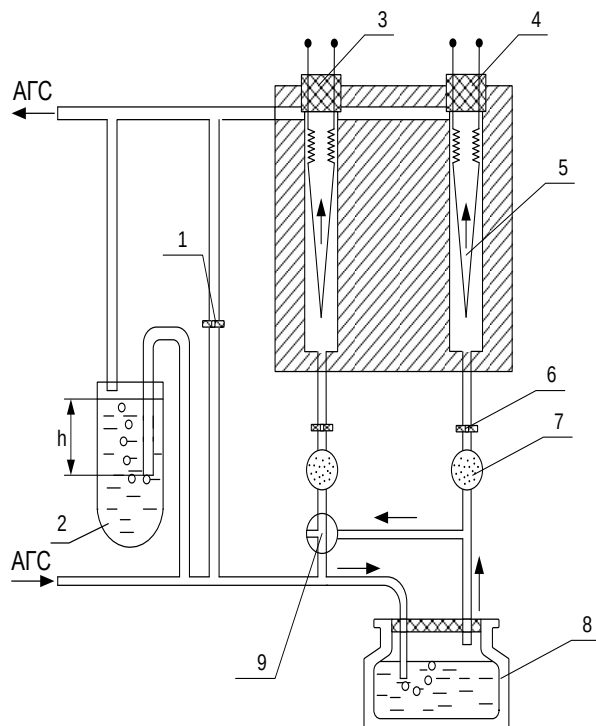


Рис. 2.6 — Газова схема диференціального ТКГ.

1-обводна діафрагма, 2-моностат, 3,4-вимірювальна і порівнювальна кювети, 5-ЧЕ, 6-обмежувальна діафрагма, 7-контрольний фільтр, 8-поглинальна посудина, 9-трьохходовий кран.

Газова суміш подається на аналіз під надмірним тиском h , величина якого встановлюється моностатом 2. Більша частина (90-95)% суміші проходить через обводну діафрагму 1, що суттєво покращує метрологічні характеристики приладу, а також збільшує термін придатності розчину, який використовується в поглинаючій посудині 8. В порівнювальну камеру 4 суміш попадає через поглинальну посудину 8. Трьохходовий кран 9 використовується при встановленні нуля приладу.

Таблиця 2.2 — Основні технічні характеристики ТКГ

Тип приладу	Компонент	Суміш, яка аналізується	Межі вимірювання, %	Похибка %
ТП1120	Водень	Азот, двоокис вуглецю, метан, окис вуглецю, кисень в сумішах з воднем	0-1; 0-2; 0-5; 0-10; 0-20; 20-60; 40-80; 80-100; 90-100	±2,5
ТП1116		Азот, кисень, двоокис вуглецю, повітря	0-6	3
ТКГ-4		Азотно-воднева суміш	50-80	2
		Газ карбідних печей, кисень	0-10	5
ТП2220	двоокис вуглецю	Азот, повітря, складні газові суміші	0-10; 0-20; 0-30; 0-40; 40-80; 80-100	±2.5
ТКГ-5	O ₂	Водень	0-10	±5
	Аміак	Аміачно-повітряна суміш	0-16	±5
	Сірчастий газ	Пічний газ	0-10; 0-15	±5
	Аміак	Азотно-воднева суміш	0-25	±5
“Сіменс-Гальке” ФРН	Двоокис вуглецю	Димові гази	0-20	2-3
	Водень	Технологічні газові суміші	70-80; 95-100; 97-100	
	Аргон Ar		0-20; 99-100	
РК 410/501 “Еккард”	Двоокис вуглецю	Димові гази	0-20	-
G7431 Англія	H ₂	Газові суміші для охолодження	85-100	-

		генераторів		
“Кент” Англія	CO ₂	Димові гази	0-20; 0-30	±(1,5-2,5)
	SO ₂	Технологічні газові суміші	0-10; 0-20	± (1,5-2,5)
Терматон США	H ₂	Технологічні газові суміші	0-4; 50-100	±2
	CO ₂	Технологічні газові суміші	95-100	

2.2. Термохімічні газоаналізатори

Принцип дії термохімічних газоаналізаторів (ТХГ) базується на вимірюванні корисного теплового ефекту хімічної реакції визначаємого компонента газової суміші.

Найбільше розповсюдження отримали ТХГ, в яких використовується реакція окислення визначаємого компонента.

В ТХГ першого типу каталітичне окислення компонента, що визначається, здійснюється на твердому гранульованому каталізаторі при проходженні крізь нього газової суміші. Корисний тепловий ефект каталітичного окислення вимірюється в потоці за допомогою термометра опору або термобатареї.

В ТХГ другого типу каталітичне окислення компоненту, що визначається, здійснюється на нагрітій активній нитці, яка є одночасно чутливим елементом-плечем вимірювального мосту.

ТХГ 1-го типу застосовується для вимірювання малих концентрацій $-(0,01...0,1) \text{ мг/л (г/м}^3\text{)}$, а ТХГ 2-го типу-для вимірювання великих концентрацій.

Суттєвим для ТХГ 1-го типу є температурний режим, при якому проходить реакція каталітичного окислення. Наприклад, каталітична активність гопкаліта (двоокис марганцю MnO_2 -60% і окис міді CuO -40%) змінюється в залежності від зміни парціального тиску водяних парів. І лише при $t=1000^\circ\text{C}$ каталітична активність гопкаліта зберігається в широкому

інтервалі вологостей до 50 мм рт.ст., що показує на доцільність використання в ТХГ гопкаліта при $t=100^{\circ}\text{C}$.

Корисний тепловий ефект також суттєво залежить від витрат газової суміші.

На рис. 2.7 показана схема ТХГ для вимірювання малих концентрацій окису вуглецю.

Суміш за допомогою спонукача витрат 11 подається в блок реакційних камер, що розміщений в пароводяному термостаті. Суміш, що містить, проходить змійовик 5, де нагрівається до 1000°C і потім попадає в реакційну камеру 8.

При проходженні Суміші через шар каталізатора здійснюється реакція окислення оксиду вуглецю до двоокису, яка супроводжується виділенням тепла. Якщо в суміші 1% оксиду вуглецю, то температура підвищиться на 140°C .

Після каталізатора суміш проходить через ЧЕ — термометр електричного опору R_1 , що розташований по ходу газу після каталізатора. Тепло, що виділяється за рахунок ефекту каталітичного окислення оксиду вуглецю до двоокису, збільшує температуру чутливого елементу 17 і його опір R_1 пропорційно концентрації оксиду вуглецю. Далі суміш поступає в патрон 9 з каталізатором, де здійснюється окислення оксиду вуглецю, що залишився в суміші після проходження камери 8. Після цього суміш поступає в змійовик 5, де її температура стає 100°C . Із змійовика 5 суміш поступає в порівнювальну камеру 10. Порівнювальна камера 10 конструктивно ідентична вимірювальній 8, вони заповнені каталізатором, що забезпечує максимально можливу теплову рівновагу, а відповідно, і стабільність нульової точки приладу. В порівнювальній камері після каталізатора розташований ЧЕ-термометр електроопору R_2 , що аналогічний термометру опору R_1 .

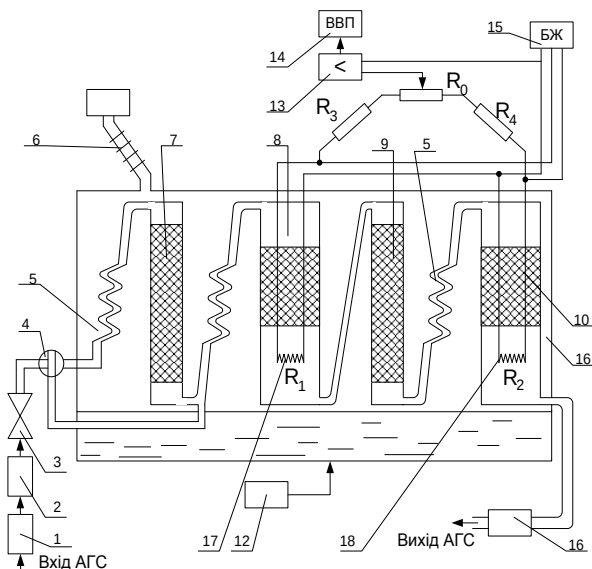


Рис. 2.7 — Схема ТХГ для вимірювання малих концентрацій оксиду вуглецю. 1-фільтр; 2-ротаметр; 3-вентиль регулювальний; 4-кран; 5-змійовик; 6-повітряний холодильник; 7-додатковий патрон; 8,10-реакційна і порівнювальна камера відповідно; 9-патрон з каталізатором; 11-спонукач витрат; 12-терморегулювач; 13-підсилювач; 14-ВВП; 15-блок живлення; 16-блок реакційних камер; 17,18-ЧЕ.

В схемі передбачена можливість періодичної перевірки “нуля” без застосування спеціальних контрольних газових сумішей. Для цього кран 4 переключається в таке положення, що суміш проходить через змійовик 5, а потім додатковий патрон 7 з каталізатором, де здійснюється повне окислення оксиду вуглецю. Вимірювальна схема в ТХГ-міст змінного струму, плечами якого є термометри опору R_1 і R_2 , різниця в їх опорах є мірою концентрації оксиду вуглецю в суміші.

Характеристики каталізаторів, які найбільше застосовуються в ТХГ, приведено в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 — Характеристика каталізаторів, що застосовується в ТХГ

Каталізатор	Температ. каталіза- т. °C	Компо- нент	Межі вимірювання %	Середо- вище
Гопкаліт (CuO-40%, MnO ₂ — 60%)	100	CO	0-0,1 мг/л 0-1 мг/л	Повітря
Платина (100%)	700	CH ₄	0-2,5 0-5	Повітря
Платино- іридій (Pt — 90%, Ir - 10%)	200 200	CO + H ₂ CO	0-10 0-4	Димові і генераторні гази
	150	H ₂	0-20	Вихлопні гази
Платина (5%) на кераміці	340	O ₂	0-1	H ₂
	200-250	O ₂	0-1	N ₂
	180-400	O ₂	0-1	CO
	110	H ₂	0-1	Повітря, N ₂
	290 230-250	CO NH ₃	0-0,05 0-10	O ₂ Повітря Повітря
Платина (5%) на асбесті	500	Сума вуглеводі- в з $t_{\text{кип}} \leq 200^{\circ}\text{C}$	0-24 мг/л	Повітря
Паладій (10%) на алюмелі	100	O ₂ H ₂	0...0,6	Гелій
Паладій (5%) на корунді	25	Деїтерій D ₂	0...100	H ₂
Паладій (3%) на кераміці	150	CO ₂	0...20	Димовий газ + H ₂

2.2.1. Термосорбційні газоаналізатори

Термосорбційні газоаналізатори використовуються для аналізу деяких рідин, а також газів, хемосорбція яких протікає достатньо швидко і супроводжується виділенням тепла. Термосорбційний метод застосовується для вимірювання двоокису азоту, сірчаного ангідриду, хлору, аміаку, двоокису вуглецю і інших газів. Одним із термосорбційних ТХГ є газоаналізатор “Термофлюкс” (рис.2.8).

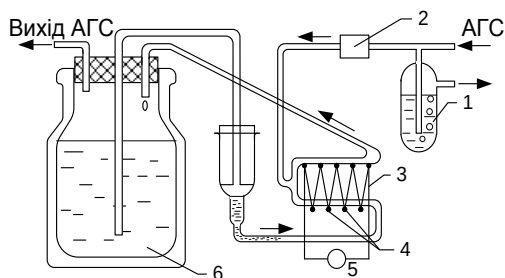


Рис. 2.8 — Структурна схема термосорбційного ТХГ “Термофлюкс”. 1-моностат, 2-реометр, 3-поглинач, 4-батарея термопар, 5-ВВП, 6-посудина з рідиною.

Прилад має наступні характеристики: діапазон вимірювання-0-0,1% для кисню, 0-10% для двоокису вуглецю і 0-0,003% — для сірководню.

Суміш, витрати якої підтримуються за допомогою моностата 1 і контролюється реометром 2, вводиться у верхнє коліно поглинача 3, де газова суміш вступає в контакт з рідиною, яка абсорбує заданий компонент із суміші.

Для підтримання постійного складу і відтворення температури рідина робить неперервний кругообіг. Тепло, що виділяється при абсорбції, нагріває рідину у верхньому коліні поглинача 3. Різниця температур шарів рідини в верхньому і нижньому її колінах вимірюється батареєю термопар 4.

Концентрація компонента C , що визначається в процесі вимірювання, визначиться формулою

$$C = \frac{G \cdot \rho \cdot c_n(t_g - t_n)}{V_r k q}, \quad (2.17)$$

де G -витрати поглинач;

V_r -витрати суміші через поглинач;

q -тепловий ефект, що отримується при поглинанні одиниці об'єму компонента;

k -коефіцієнт, що враховує повноту протікання реакції і втрати тепла;

g -густина поглинач;

t_B, t_H -верхнє та нижнє значення температури рідини;

c_n -теплоємність поглинач.

Таблиця 2.4 — Основні технічні характеристики термохімічних газоаналізаторів

Тип приладу	Каталізатор	Компонент	Середовище	Діапаз., %	Осн. похибка %
1	2	3	4	5	6
ТХ2103	гопкаліт	СО	Повітря	0-0,15	±7
ТХ2104	гопкаліт	СО	Повітря	0-0,1 мг/л 0-1 мг/л	±5
ТХГ-5	гопкаліт	О ₂ Н ₂ О ₂	Н ₂ О ₂	0-1 0-2 0-0,5; 0-1	±5 ±5 ±5
ПГФ2М1-ІІА	Платинова каталітично активна нитка	СН ₄	Повітря	0,3-1,2 1,2-4,5	±0,15
ПГФ2М1-ІІА		Н ₂	Повітря	0,2-0,6 0,6-3,8	±0,1 ±0,5
ПГФ2М1-ІІЗГ		Пари бензину	Повітря	2,5-12,5 12,5-40 40-80	±2 ±10 ±15
“Драгер” ФРН	Гопкаліт	СО	Повітря	0,03	±0,2

MSA, США	Гопкаліт	СО	Повітря	0-0,15	-
“Енклітик систем компані” США	Активов. платиновий дріт	Горючі гази	Повітря	0-5 0-1	±1

2.3. Література до розділу

1. Ваня Я.Анализаторы газов и жидкостей.- М.: Энергия, 1970.- 552с.
2. Миснар А.Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. -М.: Мир, 1968.-464с.
3. Теплопроводность, газов и жидкостей. Справочные данные. – М.: Госстандарт, 1970.-155с.
4. Шашков А.Г., Абраменко Т.Н. Теплопроводность газовых смесей. –М.: Энергия,1970.-288с.
5. Иванова Т.М., Кузнецов И.Д., Чистяков В.С. Теплотехнические измерения и приборы.-М.: Энергоатомиздат, 1984.
6. Кондратьев Е.Г., Васильева Н.Л., Позен Н.Л., Приступа Н.Н. Методика инженерного расчета термокондуктометрического газоанализатора //Вісник НТУУ „КПІ”. Серія приладобудування. - 2004.- Вип. 28. с. 67-70.

РОЗДІЛ 3. МАГНІТНІ МЕТОДИ І ЗАСОБИ АНАЛІЗУ

3.1. Теоретичні основи застосування магнітних методів аналізу

Магнітні властивості газів характеризуються величинами об'ємної сприйнятливості χ і питомої магнітної сприйнятливості

$$\aleph = \frac{\chi}{\rho}, \quad (3.1)$$

де ρ -густина речовини.

Об'ємна магнітна сприйнятливість $\aleph$ характеризується інтенсивністю намагнічування газу при даній напруженості магнітного поля. Питома магнітна сприйнятливість $\aleph$ діаманітних речовин не залежить від агрегатного стану речовини і зовнішніх умов-температури і тиску, а об'ємна магнітна сприйнятливості $\chi = \aleph \rho$ залежить від густини, а отже, від температури і тиску газу.

Магнітна сприйнятливості $\chi_{см}$ суміші речовин, що не вступають в хімічну взаємодію, дорівнює сумі парціальних магнітних сприйнятливостей окремих компонентів, тобто визначається адитивно

$$\chi_{см} = \sum_{i=1}^n \chi_i C_i, \quad (3.2)$$

де χ_i і C_i -об'ємна магнітна сприйнятливості і відносна об'ємна концентрація і-го компонента.

В таблиці 3.1 приведені значення об'ємної магнітної сприйнятливості деяких газів, а також відносні (по відношенню до кисню) значення магнітної сприйнятливості.

Питома магнітна сприйнятливості діаманітних газів ($\chi < 0$) негативна, а для парамагнітних газів ($\chi > 0$)-позитивна.

Із таблиці 3.1 видно, що число парамагнітних газів невелике і що велике значення магнітної сприйнятливості мають тільки кисень і окисел азоту. При цьому абсолютне значення питомої магнітної сприйнятливості кисню на два порядки більше магнітної сприйнятливості діамагнітних газів.

Із цього випливає, що концентрація кисню визначає магнітну сприйнятливість газової суміші практично незалежно від вмісту інших компонентів. Цей факт дозволяє використовувати магнітні властивості кисню для селективного вимірювання його концентрації в складних газових сумішах.

В магнітних аналізаторах використовуються різні фізичні явища:

1. Тіло, що розташоване в неоднорідному магнітному полі, зазнає затягування або виштовхування при зміні магнітних властивостей оточуючого його середовища.
2. В середовищі парамагнітного газу при наявності градієнту температури і магнітного поля виникають конвекційні потоки (термомагнітна конвекція).
3. Парамагнітні гази міняють свою в'язкість в магнітному полі.
4. Параметричні гази міняють свою теплопровідність в магнітному полі.
5. Інтенсивність поглинання електромагнітної енергії при парамагнітному резонансі в деяких речовинах, наприклад, в порошках антрациту, залежить від парціального тиску оточуючого речовину парамагнітного газу.

Таблиця 3.1 — Магнітні властивості газів.

Назва газу	Температура, °C	Питома магнітна сприйнятливість		Відносна магнітна сприйнятливість
		$\chi \cdot 10^6 [CGSM]$	При $t=00C$	
Азот	20	-0,342	-0,58	-0,004
Аргон	20	-0,45	-0,86	-0,0059
Гелій	20	-0,,047	-0,083	-0,00057
Неон	20	-0,33	-0,32	-0,0022

Назва газу	Температура, °C	Питома магнітна сприйнятливість		Відносна магнітна сприйнятливість
		$\chi \cdot 10^6 [CGSM]$	При $t=00C$	
Водень	20	-0,117	-0,164	-0,0011
Кисень	20	+106,2	+146	1
Двоокис вуглецю	26	-0,605	-0,84	-0,0057
Двоокис азоту	135	+3,66	+9	0,0616
Закисел азоту	0	+3	+3	0,02
Окис азоту	22	+48,66	+53	0,362
Метан	20	-2,5	-1,8	0,0068
Аміак	16	-1,1	-0,84	0,0057
Ацетилен	-		+1	0,0068
Повітря (21%O ₂)	-	-	+30,8	0,21
Хлор	0	-0,6	-0,6	-0,0041

Магнітні газоаналізатори застосовують в наступних задачах:

- контроль чистоти кисню;
- контроль наявності домішок кисню в азоті, аргоні і др. газах;
- контроль вмісту кисню в атмосфері герметичних кабін підводних човнів, літаків, космічних кораблів тощо;
- контроль вмісту кисню в суміші газів з метою запобігання вибуху, наприклад, контроль домішок кисню в горючих газах, в інертних газах, що захищають горючі і вибухові речовини в хімічному виробництві;
- контроль проходження процесів горіння в топках, печах і двигунах внутрішнього згорання по вмісту кисню в газоподібних продуктах горіння;
- в металургії для визначення вмісту кисню в газах, що відходять з печей, а також в повітрі, що збагачено киснем і подається для дуття, в атмосфері печей термічної обробки металів тощо;

- в хімічній промисловості для контролю протікання багатьох процесів, при виробництвах сірчаної кислоти, аміаку тощо;
- в медицині для дослідження активності засвоєння кисню легенями;
- в біології для дослідження процесів дихання тварин і рослин.

За фізичними явищами, що можуть бути покладені в будову аналізатора, магнітні газоаналізatori можна розділити на групи.

- Магнітномеханічні газоаналізatori (ММГ).
- Термомагнітні газоаналізatori (ТМГ).
- Магнітовіскозиметричні газоаналізatori.
- Магнітотермокондуктометричні газоаналізatori.
- Електромагнітні газоаналізatori.
- Парамагнітно-резонансні газоаналізatori.

3.2. Магнітномеханічні газоаналізatori.

Принцип дії ММГ базується на вимірюванні сил, що діють на тіло, яке розташоване в магнітному полі і оточене газовою сумішшю, що містить кисень.

В залежності від магнітних властивостей зразка він з більшою або меншою силою втягується в поле (парамагнітне тіло) або виштовхується з нього (діамагнітне тіло).

Можуть бути використані три варіанта вимірювання магнітної сприйнятливості речовини:

а) речовина, що досліджується, вводиться в середовище з відомими магнітними властивостями.

б) речовиною, що досліджується є середовище, що оточує деяке еталонне тіло. Цей варіант є зручним для контролю газових і рідких середовищ.

в) магнітні властивості обох середовищ невідомі.

На рис.3.1 показана схема комбінована структурна ММГ.

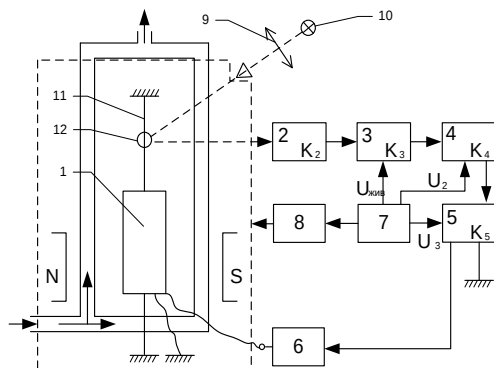


Рис. 3.1 — Схема комбінована структурна магнітоmechanічного газоаналізатора. 1-рухомий ротор; 2-диференціальний фотоприймач; 3-вимірювальна схема; 4-підсилювач; 5-пристрій керування струмом ротора; 6-система реєстрації показів; 7-блок живлення; 8-терморегулятор (термостат); 9-конденсор; 10-джерело світла; 11-розтяжка; 12-дзеркальце.

Суміш, що містить кисень, подається в блок чутливого елемента, складається із ротора скляного, що знаходиться в магнітному полі на розтяжках з тонкої кварцової нитки. На розтяжці 11 жорстко закріплено дзеркальце 12. При зміні концентрації кисню в ротор 1 повертається на кут $\Delta\alpha$

$$\Delta\alpha = K_I I f(C_{O_2}), \quad (3.3)$$

де $f(C_{O_2})$ -функція, що визначає залежність моменту обертання ротора від концентрації кисню C_{O_2} , I -сила струму, що протікає крізь ротор.

Переміщення світлового потоку, що відбивається від дзеркала 12, фіксується диференціальним фотоприймачем 2, і після підсилення в підсилювачі 4 використовується для керування струмом в роторі 1.

Перевагами магнітоmechanічних газоаналізаторів є те, що їх покази залежать тільки від магнітних властивостей газової суміші

і компоненту, що визначається і не залежать від інших фізичних властивостей газової суміші. Недоліками є вплив на покази змін тиску і температури, що пояснюється залежністю від цих параметрів об'ємної магнітної сприйнятливості газу. А головний недолік — механічна ненадійність в умовах експлуатації і складність підгонки рухомих роторних систем, що мають вагу 3-10 мг.

В зв'язку з цим ММГ із лабораторних експериментальних зразків в серійне виробництво не пішли. Випускаються поодинокі зразки ММГ з електричною компенсацією, наприклад, фірми “Бекман” (США), “Еліон Бразерс” (Англія). Ці прилади мають діапазони вимірювання від 0...1% до 0...100% кисню і похибку вимірювання 1-2%.

3.3. Магнітоєфузійні газоаналізатори

Магнітоєфузійні газоаналізатори є різновидом магнітомеханічних, тому іноді їх називають магнітомеханічними безроторними.

Принцип дії магнітоєфузійних газоаналізаторів базується на вимірюванні інтенсивності витікання (єфузії) газової суміші із сопла в постійному магнітному полі, яка залежить від концентрації парамагнітного газу (наприклад, кисню).

Витіканню порівняльного газу (N_2) через магнітний наконечник перешкоджає ефект втягування в магнітне поле аналізуємої газової суміші, яка через наявність в ній кисню має більш високу магнітну сприйнятливості ніж порівняльний газ. В той же час в геометрично подібному немагнітному наконечнику порівняльний газ витікає безперешкодно.

Опір витіканню газу через магнітний наконечник за рахунок втягування в магнітне поле кисню викликає перепад тиску Δp , а відповідно і витрат порівняльного газу через термоанометр, пропорційно концентрації парамагнітного кисню.

Схема комбінована структурна магнітоєфузійного газоаналізатора показана на рис.3.2

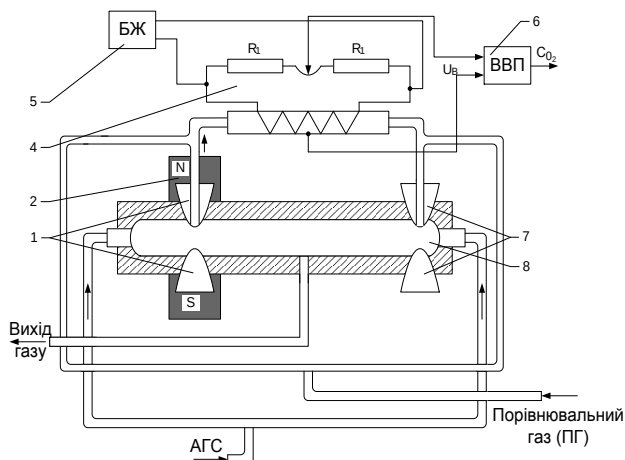


Рис. 3.2 — Схема магнітоєфузійного газоаналізатора. 1-магнітні наконечники, 2-постійний магніт, 3-термоанемометр, 4-вимірювальна схема, 5-блок живлення, 6-ВВП, 7-немагнітний наконечник (несправжній), 8-змішувальна.

В вимірювально-змішувальну камеру 8 подаються одночасно суміш і порівняльний газ (азот). Суміш, що має більшу магнітну сприйнятливість, втягується магнітним полем магніту 2, завдяки чому утруднюється вихід порівняльного газу через наконечник 1. Внаслідок цього між наконечниками 1 і 7 в лінії порівняльного газу створюється перепад тиску Δp , який пропорційний різниці магнітних сприйнятливостей обох газів. Перепад тиску Δp створює газовий потік, що направлений від наконечника 1 до наконечника 7 через термоанемометр 3. Перепад тиску Δp примушує порівняльний газ протікати крізь термоанемометр 3 з швидкістю, що пропорційна концентрації кисню в суміші.

Перевагою магнітоєфузійних газоаналізаторів є незначний вплив невизначасмих компонентів та можливість їх застосування для аналізу вибухонебезпечних сумішей.

Магнітоєфузійні газоаналізатори вимагають високоточної стабілізації витрат суміші і порівняльного газу, а також стабілізації температури і напруги струму живлення.

Прилад забезпечує вимірювання концентрації кисню в суміші ненасичених вуглеводнів і має діапазони вимірювання: 0...5; 0...10; 0...50; 15...45% кисню, похибка вимірювання не перевищує 5% від діапазону вимірювання.

3.4. Термомагнітні газоаналізатори

Термомагнітний метод аналізу використовує явище термомагнітної конвекції в неоднорідному магнітному полі при наявності в ньому температурного градієнту і базується на залежності магнітної сприйнятливості від концентрації визначасмого компонента.

Парамагнітні гази характеризуються негативним температурним коефіцієнтом магнітної сприйнятливості. Нагріта газова суміш, що містить парамагнітний компонент, рухається в бік слабого магнітного поля. Такий рух-термомагнітна конвекція, значення якої пропорційне концентрації парамагнітного компонента в суміші.

Принцип дії ТМГ полягає в тому, що суміш, яка пропускається горизонтально в неоднорідному магнітному полі крізь робочу камеру 1, і яка містить кисень, буде зміщуватися в бік полюсних наконечників (рис. 3.3а).

В зоні максимального градієнта поля (рис.3.3 б) газ нагрівається за допомогою електричного нагрівача (рис. 3.3 в).

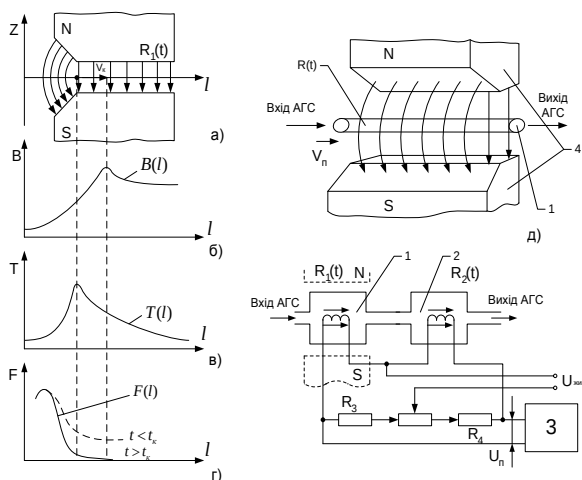


Рис. 3.3 — Схема термомагнітного ПВП. 1-робоча камера; 2-компенсаційна камера; 3-джерело живлення; 4-полосні наконечники магнітної системи.

Нагріта чутливим елементом $R_1(t)$ суміш витісняється з вимірювальної камери. Наступна порція суміші також нагрівається чутливим елементом і в робочій камері 1 встановлюється поперечний потік парамагнітного газу. Це явище носить назву термомагнітної конвекції. Інтенсивність його залежить від концентрації кисню, або іншого парамагнітного газу.

Наявність термомагнітної конвекції змінює теплообмін в камері і ці зміни змінюють значення опору $R_1(t)$.

Термомагнітні газоаналізatori типу МГК (МГК-2, МГК-4) побудовані на основі кільцевої камери(рис. 3.4).

Камера являє собою металеве кільце, в діаметральному каналі якого розміщена тонкостінна скляна трубка 2. На трубці намотана платинова спіраль. Ця трубка з спіраллю є чутливим елементом ТМГ. Спіраль має дві секції, одна з яких розміщена між полюсами магніта 4. Суміш поступає в кільцеву камеру 1 знизу і при наявності в кисню частина потоку направляється

через діаметральний канал 2. За рахунок термомагнітної конвекції здійснюється охолодження однієї секції платинової обмотки 3 і витіснення нагрітого газу, який віддає частину тепла другій секції. Секції 3 є суміжними робочими плечима вимірювальної мостової схеми 6, а двома другими плечима є опори R.

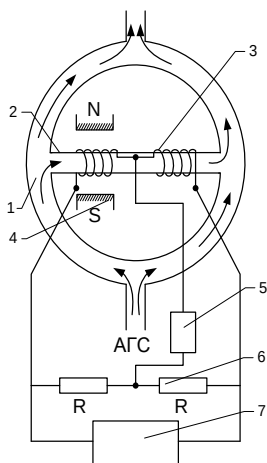


Рис. 3.4 — Комбінована схема ТМГ з кільцевою камерою. 1- робоча кільцева камера, 2-тонкостінна скляна трубка, 3-чутливий елемент, 4-полюса магніта, 5-ВВП, 6-мостова вимірювальна схема, 7-блок живлення.

Зміна опору робочих плечей моста призводить до зміни напруги в діагоналі мостової схеми, яка пропорційна концентрації кисню в суміші.

Застосування О-подібної камери дозволяє отримати ряд переваг порівняно з класичною кільцевою вимірювальною камерою. Проба суміші втягується термоанемометром, що знаходиться під магнітними наконечниками, і проходить по О-подібному контуру камери за рахунок термомагнітної конвекції.

Вихідний сигнал з діагоналі моста подається на вхід підсилювача, вихід якого пов'язаний зі входом джерела живлення.

Коли в пробі кисню немає, то буде відсутнім і потік термомагнітної конвекції Φ_m . Потік теплової конвекції Φ_{t1} , що створюється термоанемометром, урівноважується потоком теплової конвекції Φ_{t2} , що створюється нагрівачем. При цьому сигнал на вході в підсилювач дорівнює нулю. При наявності в суміші кисню виникає потік термомагнітної конвекції, що створює розбаланс мостової схеми і на вході підсилювача з'являється сигнал, який впливає на джерело живлення так, щоб зменшити струм через нагрівач. При цьому зменшиться потік теплової конвекції Φ_{t2} і збільшиться результуючий потік теплової конвекції $\Phi_t = \Phi_{t1} - \Phi_{t2}$.

Результуючий потік Φ_t теплової конвекції буде збільшуватися до тих пір, поки він не зрівноважить потік Φ_m термомагнітної конвекції. При цьому на вході підсилювача сигнал знову стане нульовим, а значення струму живлення нагрівача буде функцією концентрації кисню в пробі.

Таким чином, можна створити компенсаційний ТМГ, який має значно кращі метрологічні характеристики.

Перевагами ТМГ є простота схемного і конструктивного вирішення, стійкість до впливу зовнішніх полів, достатньо висока чутливість.

Недоліки:

1. обмежена селективність вимірювання,
2. нелінійність функції перетворення;
3. на коефіцієнт перетворення впливають тиск і температура газової суміші;
4. мала швидкодія.

Для підвищення селективності застосовують селективні хімічних фільтри, а також здійснюють компенсацію вихідного сигналу в залежності від складу невимірюємих компонентів.

Підвищити швидкодію можна шляхом збільшення площі вікна, що використовується для дифузійного входу суміші в вимірювальну камеру.

3.5. Магнітні газоаналізатори, що базуються на вимірюванні в'язкості і теплопровідності кисню в магнітному полі

В'язкість газів η згідно з молекулярно-кінетичною теорією газів

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{l}, \quad (3.4)$$

де ρ - густина газу;

$\bar{v}$ - середня швидкість руху молекул;

$\bar{l}$ - середня довжина вільного пробігу молекули, яка залежить від ефективного діаметра молекули.

При дії магнітного поля на парамагнітний газ його молекули орієнтуються своїми магнітними моментами по полю, при цьому виникає прецесія. Прецесія призводить до збільшення ефективного діаметра молекул σ , і відповідно до зменшення в'язкості η .

Таким чином в магнітному полі в'язкість η суміші, що містить кисень зменшується. Теплопровідність газу визначається ефективністю передачі енергії молекулам при їх зіткненнях і є функцією в'язкості

$$\lambda = \varepsilon \eta C_v, \quad (3.5)$$

де ε — постійний коефіцієнт (для двохатомних газів $\varepsilon = 1.9$)

C_v — теплоємність газу при постійному об'ємі.

Схема комбінована структурна магнітного газоаналізатора, що базується на вимірюванні в'язкості і теплопровідності кисню в магнітному полі показана на рис. 3.5.

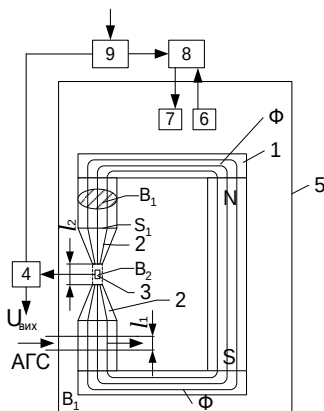


Рис. 3.5 — Схема комбінована структурна магнітного газоаналізатора, що базується на вимірюванні в'язкості і теплопровідності кисню в магнітному полі. 1-магнітна система, 2-концентратори, 3-вимірювач магнітної індукції, 4-підсилювач, 5-магнітний екран, 6-датчик термостата, 7-нагрівач, 8-термостат, 9-джерело живлення

На рис.3.6 показана схема магнітного газоаналізатора, що базується на вимірюванні в'язкості кисню в магнітному полі (магнітовіскозіметричний газоаналізатор). Газоаналізатор побудовано на основі газового моста, що складається з чотирьох капілярів, два із яких знаходяться в магнітному полі.

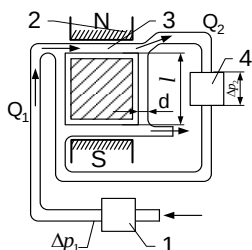


Рис. 3.6 — Схема комбінована структурна магнітовіскозіметричного ГА. 1-насос; 2-полоса магніту; 3-капіляри; 4-вимірювач перепаду тиску або витрат.

Живлення мостової схеми здійснюється за допомогою спонукача витрат 1, котрий створює тиск Δp_1 . В вимірну діагональ газового моста включено датчик 4-вимірювач перепаду тиску Δp_2 , або датчик витрат. Опір плечей газового моста по закону Пуазейля

$$R_0 = \frac{\Delta p}{Q} = \frac{128l}{\pi d^4} \eta_0 = a\eta_0, \quad (3.6)$$

$$R = a(\eta_0 + \Delta\eta) = R_0 \left(1 + \frac{\Delta\eta\%}{100}\right), \quad (3.7)$$

де l, d – довжина і діаметр капілярів,
 Q – об'ємні витрати суміші через капіляр,
 η_0 – в'язкість газової суміші при відсутності кисню.

Витрати Q_2 в вимірній діагоналі

$$Q_2 = \Delta p_1 \frac{R^2 - R_0^2}{r(R + R_0)^2 + 2[RR_0(R + R_0)]}, \quad (3.8)$$

де r – опір вимірної діагоналі,

Δp_1 — перепад тиску на мості при $r \ll R_0$.

Принципова схема магнітного газоаналізатора кисню, що базується на вимірюванні зміни його теплопровідності в магнітному полі, складається із 2-х мостів-робочого і порівняльного. На вершинах порівняльного моста створюється напруга $U_n = f(\lambda_1)$, пропорційна теплопровідності газової суміші, що містить кисень, λ_1 , а на вершинах робочого моста $U_p = f(\lambda_2)$ – напруга, що пропорційна теплопровідності газової суміші.

Така схема працює по принципу компаратора напруги змінного струму

$$A = a_0 \frac{U_2}{U_1} = \frac{f(\lambda_2)}{f(\lambda_1)} \quad (3.9)$$

Важливою вимогою до приладів цього типу є вимога створення в робочих камерах однорідного магнітного поля. Інакше буде виникати ефект термомагнітної конвекції.

3.6. Література до роділу

1. Ваня Я. Анализаторы газов и жидкостей.- М.: Энергия, 1970.- 552с.
2. Агейкин Д.И. Магнитные газоанализаторы.- М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963.-216с.
3. Вонсовский С.В. Магнетизм.-М.: Наука. 1977.-1008с.
4. Шарнапольский А. И. Автоматизация химических производств. 1981.-Вып. 4.- с. 36-40.
5. Кравченко А.А., Головай Н.Н. Некоторые вопросы создания быстродействующих высокоселективных анализаторов кислорода в многокомпонентных газовых смесях// Современные методы и приборы анализа состава газовых и жидких сред: Сб. научн. трудов АО «Укрналит».—К.: 1995.— С. 17-33.
6. Аманназаров А. , Шарнопольский А.И. Методы и приборы для определения кислорода(газовый анализ): Справочник.—М.: Химия, 1988, 144 с.
7. Глушаев В.В., Костюченко О.В., Левчук К.А., Тихомиров Е.Н., Торлін Д.А. Прилади газового захисту підземних споруд//Вісник НТУУ „КПІ”, Серія Приладобудування. — 2004.— Вип.. 28—С.103-106.

РОЗДІЛ 4. АДСОРБЦІЙНІ ЯВИЩА І ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ В АНАЛІТИЧНИХ ПРИЛАДАХ

4.1. Фізичні основи адсорбції

Адсорбція (від лат. *ad*-на, *sorbeo*-поглинаю)-переважне концентрування молекул газу або розчиненої в рідині речовини (адсорбата) на поверхні рідини, а також розчиненої в рідині речовини на межі її розділу з газовою фазою.

Явище адсорбції пов'язано з тим, що сили міжмолекулярної взаємодії на межі розділу фаз не скомпенсовані і граничний шар має вільну поверхневу енергію. В результаті притягнення поверхнею розділу фаз молекул адсорбата, що знаходяться поблизу поверхні, вільна поверхнева енергія зменшується.

В залежності від характеру взаємодії молекул адсорбата і адсорбента розрізняють фізичну адсорбцію і хемосорбцію. Фізична адсорбція обумовлена силами міжмолекулярної взаємодії і не супроводжується суттєвими змінами електронної структури молекул адсорбата. Фізична адсорбція може бути як моношаровою, так і полі молекулярною (багатошаровою).

При адсорбції електролітів із їх розчинів звичайно виникає подвійний електричний шар. Якщо рідкий адсорбат змочує поруватий адсорбент, то в порах останнього може відбуватися капілярна конденсація. При фізичній адсорбції молекули, що адсорбували, мають поверхневу рухливість.

При хемосорбції між атомами (молекулами) адсорбента і адсорбата утворюється хімічний зв'язок, тому хемосорбцію можна розглядати як хімічну реакцію, область протікання якої обмежена поверхневим шаром. В деяких випадках на одній поверхні можуть відбуватися обидва типи адсорбції одночасно.

Хемосорбція при низьких температурах протікає повільно, швидкість її зростає з підвищенням температури подібно швидкості хімічних реакцій (активована адсорбція). Процес

адсорбції супроводжується виділенням тепла. Теплота фізичної адсорбції дорівнює 1...5 ккал/моль для простих молекул і 10...20 ккал/моль для складних молекул.

Теплота хемосорбції порівняна з теплою хімічних реакцій (10...100 ккал/моль).

Кількісною характеристикою адсорбції є величина адсорбції Γ -надлишок маси даного компонента в молях на 1 см² поверхневого шару в порівнянні з його вмістом в такому ж об'ємі фаз і визначається рівнянням Гіббса

$$\Gamma = \frac{\partial \sigma}{\partial \mu}, \quad (4.1)$$

де σ -поверхневий натяг,

μ — хімічний потенціал даного компонента при рівновазі фаз.

Якщо поглинання компонента здійснюється із середовища, де його концентрація C невелика, то рівняння Гіббса

$$\Gamma = \frac{C}{RT} \frac{\partial G}{\partial C}, \quad (4.2)$$

де G -поверхнева активність адсорбата, що характеризує його здатність знижувати поверхневу енергію адсорбента.

Процес адсорбції носить ізотермічний та зворотний характер. Адсорбційна рівновага характеризується рівністю швидкостей адсорбції (4.3) і десорбції (4.4)

$$V_{agc} = k_1 C (\Gamma_M - \Gamma) \cdot p \cdot f(t), \quad (4.3)$$

$$V_{gac} = k_2 \Gamma V_{agc} = V_{gac}, \quad (4.4)$$

де Γ_M -максимальне значення адсорбції, при якому поверхня повністю замінена молекулами поверхнево-активних речовин;

C-концентрація адсорбуємої речовини;

k_1 , k_2 — константи адсорбційної і десорбційної рівноваги;

Γ -фактичне значення адсорбції, г/м.

Рівняння (4.3) визначає залежність адсорбції від концентрації адсорбованої речовини при постійній температурі.

Зворотня хемосорбція активних газів на поверхні оксидів напівпровідникових металів і халькогенідів змінює їх поверхневу провідність, завдяки чому змінюється електричний опір. Зміна провідності в напівпровідникових елементах обумовлена зміною концентрації електронів в зоні провідності (або дірок в валентній зоні) завдяки обміну зарядами з адсорбованими частинами газової фази. Отже, матеріали на основі напівпровідникових чутливих елементів (НПЧЕ) перспективні для виготовлення газоаналізаторів.

4.2. Напівпровідникові адсорбційні аналітичні прилади

НПЧЕ характеризуються рядом переваг: висока чутливість, мала споживаєма потужність, велика швидкодія, малі габарити (долі мм), простота, економічність.

При цьому перетворення вхідної величини-концентрації компонента суміші-здійснюється безпосередньо в електричний сигнал.

В залежності від технології виготовлення НПЧЕ діляться на 2 групи: керамічні і плівкові (тонко — і товстоплівкові).

В керамічних НПЧЕ використовуються оксиди металів: SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CuO , InO_3 , TiO_2 .

Порошок оксиду метала змішують із зв'язуючим матеріалом (целюлоза, алкід) до створення пасти, а потім наносять між двома дрітряними електродами і випалюють на повітрі при температурі 800°C - 1000°C . При цьому створюється пориста структура, що необхідно для збільшення поверхні, яка контактує безпосередньо з газовим середовищем. Електроди

виготовляють у вигляді спіралі із чистої платини, паладію, сплавів паладій-іридій, іридій-платина, родій-платина.

Підбираючи оксиди відповідних металів, можна створити селективні НПЧЕ.

Наприклад, на основі оксидів ZrO_2 , TiO_2 створені керамічні чутливі елементи для аналізу концентрації молекулярного кисню в газових сумішах, на основі Cu_2O , CuO -для окису вуглецю, на основі MnO_2 — для вуглекислого газу, на основі V_2O_5 -для двоокису сірки, на основі NiO -для закису азоту.

Оксиди металів, що використовуються в НПЧЕ можуть мати провідність n- типу (ZnO , TiO_2 , SnO_2) і провідність p-типу (NiO , Cr_2O_3 , MoO).

Електропровідність керамічних НПЧЕ залежить від температури, при якій вони працюють. Тому необхідна чутливість і селективність визначається вибором оксидів металів, легуванням за допомогою каталітичних добавок та вибором робочих температур. Найчастіше застосовують режим роботи НПЧЕ з підігрівом ($t = 50...500^\circ C$) в залежності від матеріалу НПЧЕ і компонента газової суміші, на який він має реагувати.

Плівкові НПЧЕ в залежності від товщини плівки чутливого матеріалу бувають товстоплівковими (товщина плівки $> 20\mu m$) і тонкоплівковими (товщина плівки $< 20\mu m$).

Плівкові НПЧЕ складаються із діелектричної підкладки, плівки чутливого матеріалу і електродів. Виготовляють плівкові НПЧЕ із тих самих матеріалів, що і керамічні, змінюється в основному технологія формування плівки чутливого елементу і електродів.

Для електродів використовують паладій, платину, золото, срібло, мідь, нікель, оксид рутенію. Всі ці матеріали використовуються у вигляді паст. Для діелектричної підкладки використовують оксид алюмінію. Товстоплівкова технологія дозволяє поєднати процеси виготовлення НПЧЕ і електричної схеми.

При виготовленні тонкоплівкових НПЧЕ застосовують технології, що характерні для мікроелектроніки, вакуумне напылення, фотолітографію, осадження плівок оксидів металів. Використання такого НПЧЕ зменшує його габаритні розміри та споживаєму потужність. Основними матеріалами для виготовлення НПЧЕ є діоксид олова і монооксид цинку. Плівки із діоксида олова характеризуються високою хімічною стабільністю, механічною міцністю, термостійкістю, високою адгезією до скла. Плівки на основі діоксида олова отримують з питомим опором від $1,5 \cdot 10^{-3}$ до $2,5 \cdot 10^9$ Ом·см. Плівка з діоксиду олова є напівпровідником n-типу.

Електронегативні молекули, такі як кисень, при досягненні поверхні напівпровідника намагаються отримати електрон із зони провідності напівпровідника і таким чином хемосорбувати на поверхні. В результаті абсорбції акцепторних молекул кисню робота виходу електрона із напівпровідника n-типу збільшується, а поверхня його збіднюється вільними носіями. Таким чином, кисень на поверхні діоксида олова хемосорбується в два етапи : фізична сорбція і хемосорбція (захват електрона).

НПЧЕ із монооксиду цинку в нагрітому стані адсорбує кисень із навколишньої атмосфери. Центрами адсорбції є атоми Zn^+ . Кисень захоплює електрони із зони провідності і хемосорбує в зарядженій формі, при цьому зменшується концентрація вільних носіїв заряду в чутливому шарі НПЧЕ, а отже і його електропровідність.

При низьких температурах кисень захоплює 4s-електрон і стабілізується на іонах Zn^+ у вигляді молекулярного іону O_2^- створюючи при цьому $Zn_2^+O_2^-$.

При кімнатній і більш високих температурах кисень абсорбується як у формі O_2^- , так і в формі O^- .

Таким чином в НПЧЕ із монооксиду цинку встановлюється електропровідність, яка відповідає температурі цього НПЧЕ і тиску кисню.

Конструктивно НПЧЕ відрізняються наявністю або відсутністю підігрівача, об'ємною або плівковою технологією виготовлення. Із-за малої поверхні адсорбції плівкових НПЧЕ часто використовують керамічні пористі конструкції, що виготовлені із спресованих порошків оксидів напівпровідникових матеріалів.

Основні технологічні труднощі, які характерні при виготовленні НПЧЕ, пов'язані із забезпеченням селективності вимірювання. Одним із шляхів підвищення селективності НПЧЕ є вибір режиму роботи чутливого елемента.

Із теорії масопереносу відомо, що кількість поглиненого адсорбентом компонента суміші при правильному виборі тривалості процесу адсорбції (в імпульсному режимі) може змінюватися в десятки раз і відносно легко вимірюється. Тому при застосуванні імпульсного методу подачі проби можна суттєво підвищити селективність НПЧЕ. При імпульсному режимі роботи НПЧЕ в один із півперіодів адсорбент повертається в свій первісний стан.

Селективність перетворення за допомогою НПЧЕ можна підвищити шляхом нанесення на робочу адсорбційну поверхню ЧЕ плівки (наприклад, із золота), що пропускає в робочий шар напівпровідникового матеріалу ЧЕ тільки молекул даного компонента суміші (молекулярні сита).

За допомогою підігрівача в НПЧЕ добиваються потрібної чутливості і селективності вимірювання для молекул даного компонента суміші.

Конструктивно НПЧЕ може мати одну або декілька плоских пластинок чутливих елементів. Багатопластинчаті НПЧЕ можуть мати складатися із різних напівпровідникових чутливих елементів, завдяки чому розширяється динамічний діапазон приладу. Схема адсорбційного НПЧЕ показана на рис.4.1

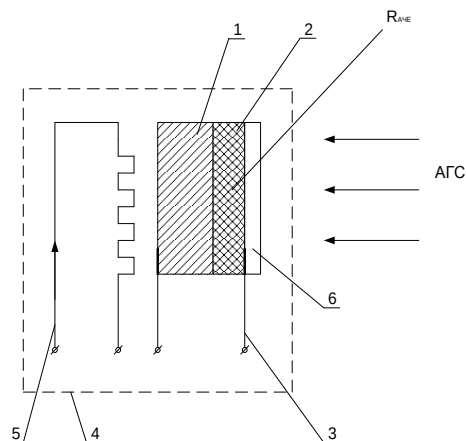


Рис. 4.1 — Схема адсорбційного НПЧЕ.

підкладка, 2- чутливий шар, 3- контакти електродів, 4- підігрівач, 5- корпус НПЧЕ, 6- молекулярне сито.

Зокрема, фірма Figaro (Німеччина) випускає три групи напівпровідникових датчиків на базі оксидів благородних металів. Група аналізаторів серії 8 (TGS800, TGS883 тощо) і група аналізаторів серії 2000 (TGS2180, TGS2181...TGS2620). Серія 2000 використовує сучасну товстоплівкову технологію виготовлення НПЧЕ, при цьому застосовується трафаретний друк, що дозволяє виготовляти напівпровідникові прилади з дуже близькими технічними характеристиками. Останнім часом компанія Figaro стала випускати прилади серії 3000 (TGS3870), де зменшено розміри нагрівача і зменшена споживаєма потужність.

4.3. Література до розділу

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. -М.: Химия.- 1976.-512с.
2. Теория хемосорбции./ Аппельбаум Дж. И др. Пер с англ.- М.: Мир, 1983.-333с.

3. Таланчук П.М. Шматко Б.П. Заїка Л.С. Напівпровідникові твердоелектролітні сенсори. К.: Техніка, 1992.-224с.
4. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции .-М.: Наука, 1987.-432с.

РОЗДІЛ 5. АБСОРБЦІЙНИЙ ОПТИЧНИЙ МЕТОД І ЗАСОБИ АНАЛІЗУ

5.1. Теоретичні основи оптичного абсорбційного методу аналізу

Абсорбційний (від лат. *absorptio*-об'ємне поглинання) оптичний метод аналізу базується на поглинанні випромінювання атомами і молекулами речовин. В залежності від виду речовин, що поглинають випромінювання, а також від способу трансформування надлишкової енергії збудження розрізняють наступні методи:

Атомно-абсорбційний метод аналізу базується на вимірюванні поглинання випромінювання атомами речовини, яка аналізується.

Молекулярний абсорбційний метод аналізу базується на вимірюванні поглинання випромінювання молекулами і складними іонами речовин, що аналізується.

Турбідиметричний метод аналізу базується на вимірюванні поглинання випромінювання частинками речовини, що зависли в середовищі.

Нефелометричний метод аналізу базується на вимірюванні розсіювання випромінювання частинками речовини, що зависли в середовищі.

Люмінісцентний метод аналізу базується на вимірюванні випромінювання, яке виникає в результаті виділення надлишку енергії збудженими молекулами речовини, яка аналізується.

Будь-яка речовина має характерний для неї спектр поглинання, який використовується в абсорбційному методі для проведення якісного і кількісного аналізу компонентів речовини.

Якщо на речовину, що аналізується, падає паралельний пучок випромінювання з інтенсивністю $I_0(\nu)$, то частина випромінювання поглинається. В загальному випадку

інтенсивність пучка $I(v)$ після проходження шару однорідної речовини товщиною d визначається згідно з законом Бугера-Ламберта

$$I(v) = I_0(v) \exp[-K(v)d], \quad (5.1)$$

де $K(v)$ -коефіцієнт поглинання, який є функцією частоти v падаючого потоку випромінювання.

В основу абсорбційного методу аналізу покладено закон Бугера-Ламберта-Бера

$$I(v) = I_0(v) \exp[-K_1(v)cd], \quad (5.2)$$

де $K_1 = \frac{K(v)}{c}$ -коефіцієнт поглинання, що характеризує речовину;

c -концентрація речовини.

В абсорбційних аналізаторах інтенсивність падаючого пучка $I_0(v)$ і інтенсивність $I(v)$ пучка, що пройшов шар речовини, вимірюється, отже концентрація c речовини може бути розрахована згідно виразу

$$c = K_1(v)^{-1} d^{-1} \ln \left(\frac{I_0(v)}{I(v)} \right) \quad (5.3)$$

В абсорбційних аналізаторах застосовують також спектральну оптичну густину $D(v)$

$$D(v) = 0.434 K_1(v)cd, \quad (5.4)$$

яка визначається із виразу (5.2)

$$D(v) = \left(\lg \frac{I_0(v)}{I(v)} \right) \quad (5.5)$$

Як бачимо з виразу (5.4) спектральна оптична густина $D(v)$ лінійно залежить від концентрації компонента, який аналізується. Лінійність залежності між спектральною оптичною густиною

$D(\nu)$ і концентрацією має місце, якщо в абсорбційному аналізаторі використовується монохроматичне випромінювання і в процесі аналізу не відбувається перетворення речовини (процеси асоціації і дисоціації).

Вирази (5.3), (5.4) застосовується в абсорбційних аналізаторах для швидкого визначення концентрації речовин, оскільки хімічний аналіз є довготривалим і складним. Аналіз молекулярного складу складних сумішей також може здійснюватися, якщо спектри поглинання цих молекул є характерним в даному спектральному діапазоні. Якщо суміш, що аналізується, містить декілька компонентів, спектри поглинання яких знаходяться в спектральному діапазоні основного компонента, то оптична густина такої суміші $D(\nu)$ складається із оптичних густин $D_i(\nu)$ окремих компонентів

$$D(\nu) = \sum D_i(\nu) \quad (5.6)$$

Співвідношення (5.6) буде виконуватися, якщо припустити, що кожна молекула речовини поглинає випромінювання незалежно від всіх інших, а випромінювання, що використовується для аналізу, є монохроматичним.

При отриманні виразу (5.2) припускається, що коефіцієнт поглинання $K(\nu)$ не залежить ні від інтенсивності I_0 падаючого випромінювання, ні від концентрації c . Експериментальна перевірка першого припущення С.І. Вавіловим показала його справедливості при зміні $I_0(\nu)$ (майже в 1020 раз) для електронних переходів з малими тривалістями життя атомів в збудженому стані. А при дослідженні електронних переходів з великими тривалістями життя спостерігалася залежність коефіцієнта поглинання $K(\nu)$ від $I_0(\nu)$.

Незалежність $K(\nu)$ від концентрації підтверджена чисельними експериментальними дослідженнями при малих концентраціях речовин. Підвищення концентрації речовини, що поглинає випромінювання, а також додавання додаткових компонентів приводить до підсилення ефектів міжмолекулярної взаємодії, які змінюють значення коефіцієнта поглинання $K(\nu)$ і призводять до відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера. Міжмолекулярні взаємодії приводять до розширення спектральних ліній поглинання, які залежать від парціального тиску поглинаючого і стороннього компонента, а також від температури. Розширення спектральних ліній приводить до зміни коефіцієнту поглинання $K(\nu)$. Але, якщо загальний тиск газової суміші мало змінюється в часі, а парціальний тиск компонентів суміші малий порівняно з загальним тиском, то можна вважати закон Бугера-Ламберта-Бера строгим.

Якщо в абсорбційних аналізаторах використовують немонохроматичні джерела випромінювання, то потік випромінювання Φ , що поглинається в шарі речовини d в спектральному інтервалі $\Delta \nu$ визначиться формулою

$$\Phi = \int_{\Delta \nu} I(\nu) [1 - \exp(-K(\nu)d)] d\nu, \quad (5.7)$$

де $K(\nu) = K_1(\nu)c$.

Визначення параметрів речовини, що аналізується, ускладнюється із-за складного вигляду коефіцієнту поглинання $K(\nu)$. Параметр $K(\nu)$ можна визначити експериментально за допомогою абсорбційного аналізатору.

В абсорбційному аналізаторі при вимірюваннях треба враховувати, що частина випромінювання буде відбиватися на межі речовини, отже, в вимірювання будуть внесені похибки. Ці похибки можна враховувати за допомогою формул Френеля, а

також експериментально, якщо здійснювати вимірювання інтенсивностей $I_1(\nu)$ і $I_2(\nu)$, що пройшли шар речовини d_1 і d_2 відповідно. Коефіцієнт поглинання $K(\nu)$, в якому враховані вищезазначені похибки із-за відбиття на межі речовини, знаходять із виразу

$$\frac{I_1(\nu)}{I_2(\nu)} = \exp[K(\nu)(d_2 - d_1)] \quad (5.8)$$

Чисельне значення коефіцієнту поглинання $K(\nu)$ показує товщину шару речовини d , що дорівнює $\frac{1}{K(\nu)}$, після проходження якого інтенсивність плоскої хвилі спадає по експоненті. Значення $K(\nu)$ для речовини, що аналізується, дають в вигляді таблиць, або графіками.

5.2. Характеристика спектрів поглинання речовин

Спектр поглинання молекули речовини складається із сукупності окремих спектральних ліній, положення, інтенсивність і форма яких однозначно визначається відповідними квантовими змінами електронної, коливальної і обертальної енергії молекули.

Одноатомні гази характеризуються лінійчатими спектрами поглинання, що визначається переходом зовнішніх електронів атома з основного енергетичного рівня на верхні рівні. Таке поглинання називають резонансним, типовим прикладом є резонансна лінія поглинання ртуті на $\lambda=253,67$ нм. (рис. 5.1)

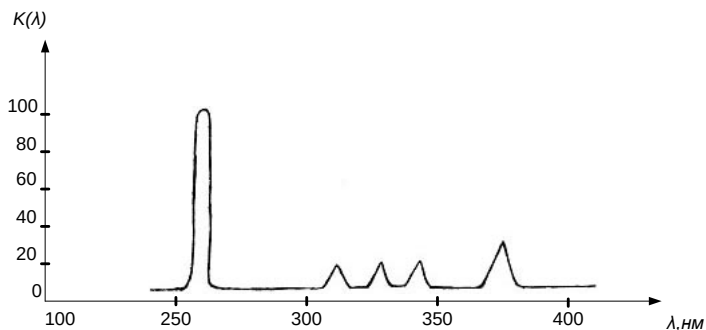


Рис. 5.1 Спектр поглинання ртуті

Спектри поглинання двоатомних молекул складаються із окремих смуг, які утворюють набір спектральних ліній, а також мають ділянки суцільного поглинання, наприклад, спектр поглинання двоокису вуглецю (рис. 5.2)

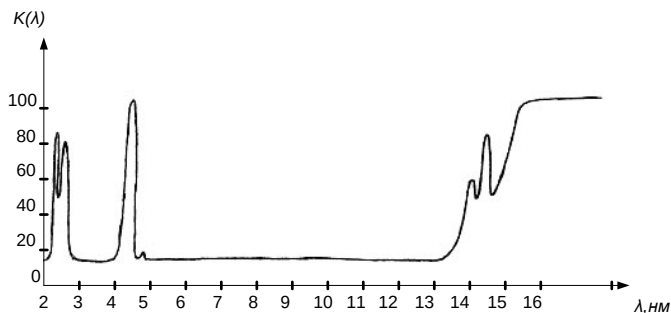


Рис. 5.2 Спектр поглинання двоокису вуглецю

Багатоатомні молекули мають в своєму спектрі велику кількість широких смуг і окремих ліній поглинання. Кожна смуга поглинання речовини відрізняється від іншої інтенсивністю і довжиною хвилі максимуму поглинання. Наявність окремих смуг поглинання характерних для даної багатоатомної молекули дозволяє здійснювати аналіз параметрів цих молекул абсорбційними методами з високою селективністю.

Що стосується селективності аналізу суміші молекулярних газів і парів по їх спектрам поглинання в ультрафіолетовій

області спектра, то вона суттєво менша селективності аналізу в інфрачервоній області спектра.

Спектри поглинання речовин, як бачимо на прикладі рис. 5.1 і 5.2, складаються із окремих ліній, які у молекул реальних речовин не є монохроматичними, а характеризуються визначеним контуром, форма якого залежить від радіаційного згасання, ефекту Доплера, ефекту зіткнення молекул. Форму лінії поглинання $K_i(\nu)$ можна описати дисперсійним контуром

$$K_i(\nu) = \frac{S}{\pi} \frac{\gamma_L}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma_L^2} \quad (5.9)$$

$$\gamma_L = \frac{1}{4\pi\tau(\vartheta)} \quad , \quad (5.10)$$

де S —інтенсивність спектральної лінії поглинання;

ν_0 — положення центра лінії поглинання;

γ_L —напівширина лінії поглинання;

$\tau(\vartheta)$ — час життя в збудженому стані молекули, що поглинає, який залежить від швидкості ϑ .

Напівширину лінії поглинання γ_L знаходять із кінетичної теорії газів

$$\gamma_L = \sum n_i \sigma_i^2 \left[\frac{2kT}{\pi} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{m_i} \right) \right]^{1/2} \quad , \quad (5.11)$$

де n_i —концентрація молекул i -го типу;

σ_i — ефективна відстань між молекулою, що поглинає випромінювання і молекулою i -го типу;

m, m_i —маси молекул.

Під ефективною відстанню мається на увазі така відстань, при якій відбувається ефект взаємодії молекул, що приводить до розширення спектральної лінії.

Концентрація молекул n_i пропорційна тиску в суміші газів.

Таким чином, із виразу (5.11) бачимо, що ширина лінії поглинання пропорційна тиску.

Для двохкомпонентної суміші величина γ_L має вигляд

$$\gamma_L = \frac{1}{4} \left\{ 2\pi kT \left[N_a D_{aa}^2 \left(\frac{2}{m_a} \right)^{1/2} + N_a D_{ab}^2 \left(\frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b} \right)^{1/2} \right] \right\}^{1/2}, \quad (5.12)$$

де індекси a і b відносяться до молекул, що поглинають і непоглинаючих відповідно;

N_a і N_b — число молекул a і b в одиниці об'єму;

D_{aa} і D_{ab} — сумарні діаметри оптичних зіткнень між молекулами $a \leftrightarrow a$ і $a \leftrightarrow b$; m_a і m_b — маси молекул.

Величину γ_L для двохкомпонентної суміші можна записати в більш простій формі

$$\gamma_L = \gamma_L^0 \frac{P}{P_0} \sqrt{\frac{T_0}{T}}, \quad (5.13)$$

де γ_L^0 — напівширина лінії при стандартних умовах (тиск $P_0=1$ атм, температура $T_0=273$ К).

В тому випадку, коли в абсорбційному аналізаторі використовують монохроматичне випромінювання, то вимоги до точності форми контуру лінії підвищуються. Особливо це стосується тих аналітичних задач, в яких використовується випромінювання потужних лазерів. Це такі задачі, як зворотні задачі супутникової метрології, задачі точного розрахунку радіаційних потоків в атмосфері. В цих задачах потрібно мати дані про контур центральної частини лінії поглинання на тих висотах, де ефектом Доплера неможливо нехтувати порівняно з розширенням лінії за рахунок зіткнення молекул.

Важливою характеристикою середовища, що аналізується, є функція поглинання $A(\nu)$ випромінювання в спектральному інтервалі $\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1$, котра визначається відношенням

інтенсивності випромінювання, що поглинулося шаром середовища, до інтенсивності падаючого випромінювання $I_0(v)$

$$A(v) = \frac{\int_{v_1}^{v_2} [I_0(v) - I(v)] dv}{\int_{v_1}^{v_2} I(v) dv} \quad (5.14)$$

Для окремої спектральної лінії дисперсійної форми при умові, що в спектральному інтервалі Δv даної лінії інтенсивність падаючого пучка постійна

$$A(v) = \frac{\int_{v_1}^{v_2} [1 - \exp(-k(v) \omega)] dv}{v_2 - v_1}, \quad (5.15)$$

де $k(v)$ визначається виразом (5.9) для дисперсійної форми лінії поглинання.

В практичних застосуваннях абсорбційних аналізаторів середовище, що аналізується, складається із групи спектральних ліній, які можуть перекриватися. При цьому

$$k(v) = \sum_s S_i \frac{\gamma_s}{\pi} \frac{1}{(v - v_{0i})^2 + \gamma_i^2}, \quad (5.16)$$

де S_i — інтенсивність i — ї спектральної лінії;

γ_i — напівширина i — ї спектральної лінії поглинання.

Слід відзначити, що в тих абсорбційних аналізаторах, в яких є можливість визначити функцію поглинання експериментально, непотрібно враховувати перекриття ліній-це враховується автоматично.

5.3. Абсорбційні аналітичні прилади

5.3.1. Загальна характеристика абсорбційних аналітичних приладів

Абсорбційні аналізатори знайшли широке застосування як при якісному, так і при кількісному аналізі складу речовин, а

також при проведенні різноманітних наукових досліджень і при вирішенні аналітичних задач в різних галузях виробництва.

Такий широкий спектр застосувань абсорбційних аналізаторів пояснюється рядом привабливих характеристик:

- висока селективність вимірювання компонентів складних сумішей;
- висока чутливість вимірювання;
- можливість проводити аналіз параметрів речовин в реальному масштабі часу;
- простота аналізу широкою гамою речовин від атомів і молекул до складних сумішей.

Абсорбційні аналізатори застосовуються в широкому спектральному діапазоні, який простягається від ультрафіолетового ($\lambda=12\div380\text{nm}$) охоплює видимий діапазон ($\lambda=380\div760\text{nm}$) доходить до далекого інфрачервоного діапазону ($\lambda=760\div106\text{nm}$).

Ультрафіолетові абсорбційні аналізатори дозволяють аналізувати ароматичні і гетероциклічні з'єднання, ацетилен і т.п., а із неорганічних-хлор, фосген, двоокис сірки, двоокис азоту, карбоніл нікелю, ртуть, озон тощо.

Інфрачервоні абсорбційні аналізатори дозволяють аналізувати значно більше речовин ніж ультрафіолетові абсорбційні аналізатори, тому що практично все речовини, які містять в молекулі два і більше типів атомів мають спектр поглинання в ІЧ області. Той факт, що інфрачервоні абсорбційні аналізатори можуть застосовуватися для аналізу широкою гамою речовин, може бути і одним із їх недоліків, особливо при аналізі складних сумішей, коли лінії поглинання окремих речовин перекриваються.

Абсорбційні аналізатори з функціональної і конструктивної точок зору можна поділити на бездисперсні і дисперсні.

Бездисперсні абсорбційні аналізатори працюють в широкому спектральному діапазоні випромінювання, який забезпечується випромінювачем, що не містить диспергуючих елементів.

Дисперсійні абсорбційні аналізатори працюють в вузькому спектральному діапазоні випромінювання (іноді монохроматичному), який забезпечується спеціальним випромінювачем, або застосуванням в випромінювачі диспергуючих елементів.

Бездисперсійні аналізатори конструктивно простіші і дешевші, тому вони знайшли більше застосування при вирішенні різноманітних аналітичних задач, незважаючи на малу селективність вимірювання порівняно з дисперсійними абсорбційними аналізаторами. Бездисперсійні аналізатори суттєво перевершують дисперсійні аналізатори по світлосилі і цей фактор має велике значення в тих випадках, коли абсорбційний аналізатор застосовується для вирішення таких аналітичних задач, де вхідний сигнал знаходиться на рівні порогу чутливості приймачів випромінювання.

5.3.2. Схемні рішення абсорбційних аналітичних приладів

Бездисперсійні абсорбційні аналізатори поділяють на аналізатори з позитивною і негативною фільтрацією.

а) Бездисперсійні абсорбційні аналізатори з позитивною фільтрацією.

Характерним є наявність в них джерела випромінювання, яке випромінює в широкому спектральному діапазоні, а також селективного приймача випромінювання. На рис. 5.3 приведена схема комбінована структурна без дисперсійного абсорбційного аналізатора з позитивною фільтрацією.

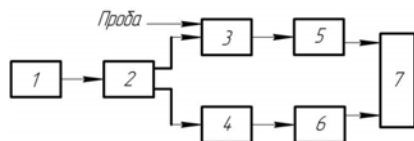


Рис. 5.3 Схема комбінована структурна бездисперсійного абсорбційного аналізатора з позитивною фільтрацією
1-випромінювач; 2-оптична система випромінювача; 3,4-вимірвальна і порівняльна кювети; 5,6-приймачі випромінювання; 7-система обробки інформації.

Випромінювач 1 формує потік випромінювання в широкому спектральному діапазоні, який за допомогою оптичної системи 2 направляється в вимірвальну 3 і порівняльну 4 кювети. Речовина, що аналізується, поглинає випромінювання в характерній для цього компонента спектральній області, а суміш, якою заповнена порівнявальна кювета, не поглинає випромінювання в цьому спектральному діапазоні. В якості приймачів випромінювання 5 і 6 застосовуються селективні приймачі. В систему обробки інформації 7 з приймачів випромінювання 5 і 6 поступають різні сигнали, причому з приймача 5 іде сигнал, який пропорційний концентрації речовини, що аналізується, а з приймача 6-постійний сигнал. Система обробки інформації 7 обробляє сигнал і формує вихідний сигнал, який пропорційний концентрації компонента, що аналізується, причому решта компонентів суміші, що присутні в вимірюваній кюветі, не впливатимуть на результати вимірювання. Тобто схема бездисперсійного абсорбційного аналізатора з позитивною фільтрацією забезпечує селективність вимірювання.

б) Бездисперсійні абсорбційні аналізатори з негативною фільтрацією.

В абсорбційних аналізаторах з негативною фільтрацією випромінювач також формує потік випромінювання в широкому спектральному діапазоні, а приймач випромінювання-

неселективний. Схема комбінована структурна абсорбційного аналізатора з негативною фільтрацією показана на рис. 5.4.

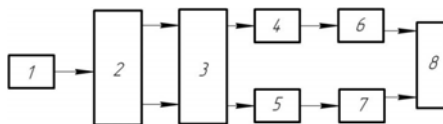


Рис. 5.4 Схема комбінована структурна бездисперсійного абсорбційного аналізатора з негативною фільтрацією. 1- випромінювач; 2-оптична система випромінювача; 3- вимірювальна кювета; 4-порівняльна кювета; 5-селективна кювета; 6,7-приймачі випромінювання; 8-система обробки інформації.

Потік випромінювання в широкому спектральному діапазоні за допомогою оптичної системи 2 направляється на кювету 3, яка заповнена сумішшю, що аналізується, після чого поступає на порівнювальну кювету 4 і селективну кювету 5. Після проходження кювет 4 і 5 випромінювання поступає на приймачі 6 і 7. Порівнювальна кювета 4 заповнена газом, котрий не поглинає випромінювання в тому спектральному діапазоні, де поглинає компонент суміші, що аналізується. Кювета 5 заповнена речовиною, що аналізується в вимірювальній кюветі 3. Неселективні приймачі випромінювання 6 і 7 будуть сприймати все випромінювання. Селективність забезпечується тим, що в кюветі 5 випромінювання буде поглинатися на полосах поглинання речовини, що аналізується, а випромінювання, що пройшло кювету 4, не буде змінювати своєї інтенсивності. Вихідні сигнали з приймачів випромінювання 6 і 7 обробляється в системі обробки інформації 8.

в) Порівняння аналізаторів з позитивною і негативною фільтрацією.

Для порівняння аналізаторів з позитивною і негативною фільтрацією розглянемо, як змінюється вихідний сигнал в цих аналізаторах (рис. 5.5).

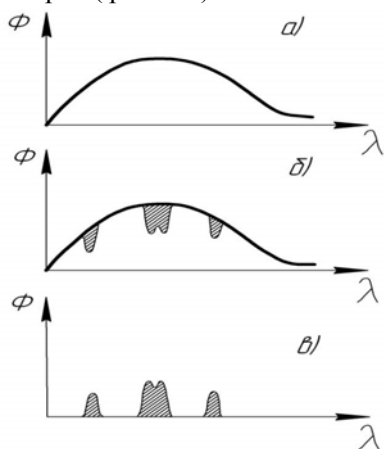


Рис. 5.5 Характер зміни вихідного сигналу бездисперсійного абсорбційного аналізатора

а) вихідний сигнал аналізатора з негативною фільтрацією в момент, коли концентрація компонента, що аналізується, $c=0$.

б) вихідний сигнал аналізатора з негативною фільтрацією в момент, коли концентрація компонента, що аналізується, $c=c_1$.

в) вихідний сигнал аналізатора з позитивною фільтрацією в момент, коли концентрація компонента, що аналізується, $c=c_1$.

Із рис.5.5 видно, що при збільшенні концентрації компонента вихідний сигнал бездисперсійного абсорбційного аналізатора з негативною фільтрацією (рис.5.5а і рис.5.5б) змінюється на величину, що заштрихована, тобто зміна відбувається в тих спектральних діапазонах, де компонент, що аналізується, має смуги поглинання. Це пояснюється тим, що в бездисперсійному абсорбційному аналізаторі використовується неселективний приймач випромінювання, який сприймає випромінювання в широкому спектральному діапазоні.

Абсорбційні аналізатори, як правило, складаються із випромінювача, оптичної системи випромінювача, камери аналізу, яка містить кювету з речовиною, що аналізується, системи підготовки проби, пристрою модуляції потоку випромінювання, пристрою для виділення необхідного спектрального інтервалу випромінювання, який в своєму складі містить диспергуючий елемент, фотоприймача, попереднього підсилювача, системи відображення вимірювальної інформації. Схема комбінована структурна абсорбційного аналізатора показана на рис.5.6:

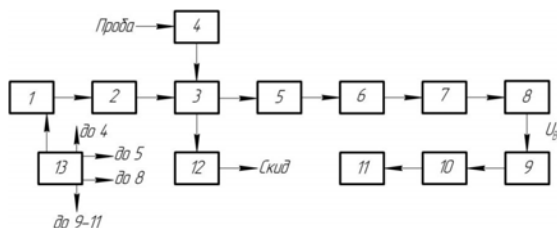


Рис.5.6 Схема комбінована структурна абсорбційного аналізатора. 1-випромінювач; 2-оптична система випромінювача;

3-кювета з речовиною, що аналізується; 4-система підготовки проби; 5-пристрій модуляції потоку випромінювання; 6-пристрій для виділення необхідного спектрального інтервалу випромінювання; 7-оптична система фотоприймального каналу; 8-фото приймальний пристрій; 9-попередній підсилювач; 10-вторинний вимірювальний перетворювач; 11-система відображення вимірювальної інформації; 12-система утилізації; 13-блок живлення.

Проба, яка може бути як газовою, так і рідинною сумішшю, подається в кювету 3.

В кювету 3 за допомогою оптичної системи 2 спрямовується також потік випромінювання від джерела випромінювача 1, після чого потік випромінювання, що пройшов кювету 3, модулюється за допомогою пристрою 5, а пристрій 6 виділяє із цього потоку ту спектральну складову, в якій є потужна лінія поглинання речовини, що аналізується. За допомогою оптичної системи 7 потік випромінювання направляється на світлочутливий шар фотоприймального пристрою 8, де відбувається перетворення оптичного сигналу в електричний сигнал. З виходу фотоприймального пристрою 8 електричний сигнал подається на попередній підсилювач 9, після чого підсилений електричний сигнал U_B , який є функцією параметрів речовини, що аналізується, подається у вторинний вимірювальний перетворювач 10

$$U_B = \Phi_B \tau_{OCB} \tau_K \tau_M \tau_{CC} \tau_{OCF} SK_{III}, \quad (5.17)$$

де — Φ_B —світловий потік випромінювача;

τ_{OCB} , τ_{OCF} —коефіцієнти пропускання оптичної системи випромінювача і фотоприймального каналу, відповідно;

τ_K —коефіцієнт пропускання кювети;

τ_M — коефіцієнт пропускання модулятора;

τ_{cc} — коефіцієнт пропускання пристрою для виділення необхідного спектрального інтервалу випромінювання;

S —інтегральна чутливість фотоприймального пристрою;

K_{III} — коефіцієнт передачі попереднього підсилювача.

Коефіцієнт пропускання кювети τ_K залежить від концентрації c речовини, що аналізується

$$\tau_K(c) = \tau_B^2 \exp[-k(v)cd], \quad (5.18)$$

де τ_B — коефіцієнт пропускання вікон кювети.

Із виразів (5.17) і (5.18) знаходиться концентрація

$$c = \frac{1}{k(v)d} \ln \frac{A}{U_B}, \quad (5.19)$$

$$\text{де } A = \Phi_B \tau_{OCB} \tau_B^2 \tau_K \tau_M \tau_{CC} \tau_{OCF} S K_{III} \quad (5.20)$$

Максимальну відносну похибку вимірювання концентрації можна отримати, якщо прологарифмувати вираз (5.19) з наступним диференціюванням

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta \Phi_B}{\Phi_B} + \frac{\Delta \tau_{OCB}}{\tau_{OCB}} + \frac{\Delta \tau_B}{\tau_B} + \frac{\Delta \tau_M}{\tau_M} + \frac{\Delta \tau_{CC}}{\tau_{CC}} + \frac{\Delta \tau_{OCF}}{\tau_{OCF}} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta K_{III}}{K_{III}} \quad (5.21)$$

Враховуючи, що параметри абсорбційного аналізатору τ_{OCB} , τ_{OCF} , τ_M , τ_{CC} практично не змінюються в процесі експлуатації при належному технічному обслуговуванні, отримаємо

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta \Phi_B}{\Phi_B} + \frac{\Delta \tau_B}{\tau_B} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta K_{III}}{K_{III}} \quad (5.22)$$

Висока точність абсорбційного аналізатору може бути забезпечена, якщо стабілізувати світловий потік випромінювача Φ_B , а для цього потрібно стабілізувати напругу живлення випромінювача, стабілізувати параметри кювети, а також стабілізувати температуру, тиск проби, інтегральну чутливість фотоприймача S , охолоджувати фотоприймач.

Покращення метрологічних характеристик абсорбційного аналізатора відбувається в двоканальних схемах.

Схема комбінована структурна двоканального абсорбційного аналізатора показана на рис.5.7.

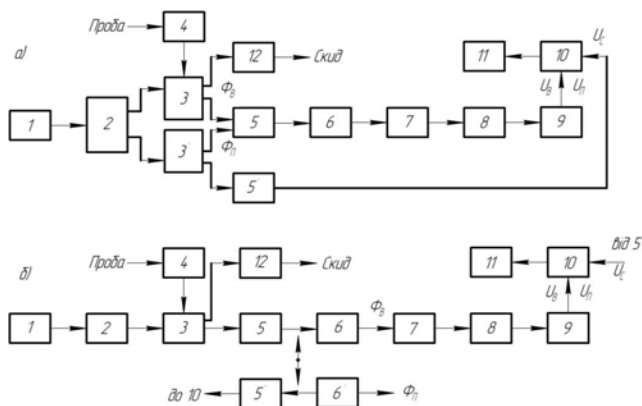


Рис.5.7 Схема комбінована структурна двоканального абсорбційного аналізатора.

а) схема комбінована структурна двоканального абсорбційного аналізатора з вимірювальною і порівнювальною кюветами;

б) схема комбінована структурна двоканального абсорбційного аналізатору з вимірювальною кюветою і пристроєм для виділення двох необхідних спектральних інтервалів випромінювання.

1-випромінювач; 2-оптична система випромінювача; 3,3'-вимірювальна і порівнювальна кювети; 4-система підготовки проби; 5-пристрій модуляції потоку випромінювання; 5'-пристрій

синхронізації; 6-пристрій для виділення спектрального інтервалу випромінювання, що відповідає смузі поглинання речовини, що аналізується; 6'-пристрій для виділення спектрального інтервалу випромінювання, що знаходиться поза смугою поглинання речовини, що аналізується; 7-оптична система фотоприймального каналу; 8-фотоприймальний пристрій; 9-попередній підсилювач; 10-вторинний вимірювальний перетворювач; 11-система відображення інформації; 12-система утилізації відпрацьованої проби.

Приведені схеми двоканального абсорбційного аналізатора порівняно з одноканальним абсорбційним аналізатором дозволяють значно підвищити стабільність коефіцієнта перетворення всього аналізатора, що суттєво покращує метрологічні його характеристики в умовах експлуатації.

В варіанті двоканального абсорбційного аналізатора (рис.5.7а) застосовується в одному каналі вимірювальна кювета, а в другому-порівняльна кювета, які конструктивно ідентичні.

Потік випромінювання від джерела 1 за допомогою оптичної системи 2 подається в вимірювальну 3 і порівняльну 3' кювети. Потік випромінювання Φ_v , що пройшов вимірювальну кювету 3 змінюється згідно із законом Бугера-Ламберта-Бера, а потік Φ_n , що пройшов порівняльну кювету 3' не зазнаватиме змін, тому що решта компонентів суміші будуть однаково впливати на потоки Φ_v і Φ_n . Потоки Φ_v і Φ_n модулюються за допомогою модулятора 5, а потім пристрій 6 виділяє із вимірювального Φ_v потоку ту спектральну складову, яка містить лінію поглинання речовини, що аналізується. Потік випромінювання Φ_v буде змінюватися згідно за законом Бугера-Ламберта-Бера, а потік Φ_n в цьому спектральному інтервалі буде незмінний. Оптична система 7 направляє потоки Φ_v і Φ_n на світлочутливий шар фотоприймача 8

$$U_B = \Phi_v \tau_{OCB} \tau_{KB}(c) \tau_M \tau_{CC} \tau_{OCF} SK_{III}, \quad (5.23)$$

$$U_{\Pi} = \Phi_B \tau_{OCB} \tau_{KP}(c) \tau_M \tau_{CC} \tau_{OCF} SK_{\Pi\Pi}, \quad (5.24)$$

де τ_{KB} , τ_{KP} — коефіцієнти пропускання кювет вимірювального і порівняльного каналів.

Якщо середовище, що аналізується абсорбційним аналізатором, складається із компонента, концентрація якого C_B вимірюється і невимірюємих компонентів з усередненою концентрацією C_H , то коефіцієнти пропускання τ_{KB} і τ_{KH} можна записати так

$$\tau_{KB}(c) = \tau_B^2 \exp[-(k_B c_B + k_H c_H)d] \quad (5.25)$$

$$\tau_{KH} = \tau_B^2 \exp[-k_H c_H d] \quad (5.26)$$

Із виразів (5.23)-(5.26) концентрація компонента C_B , що вимірюється,

$$C_B = \frac{1}{k_B(V)d} \ln \frac{U_{\Pi}}{U_B} \quad (5.27)$$

Як бачимо із виразу (5.27) концентрація C_B вимірюється зі значно меншою похибкою, тому що відсутні похибки вимірювання, які спричиняються нестабільностями потоку випромінювача 1, зміною в часі коефіцієнтів пропускання оптичної системи 2, вікон кювети, модулятора, оптичної системи 7 фотоприймального каналу, зміною в часі інтегральної чутливості фотоприймального пристрою, коефіцієнту передачі попереднього підсилювача, а також пристрою виділення спектрального інтервалу випромінювання, що відповідає смузі поглинання речовини.

Інформація про параметри речовини, що аналізується, поступає в систему відображення інформації 11.

Варіант двоканальної схеми комбінованої структурної абсорбційного аналізатора, що показана на рис.5.7б, відрізняється від варіанту схеми рис.5.7а тим, що в схемі застосовується одна вимірювальна кювета, але введено додатково пристрій 6' для виділення спектрального інтервалу випромінювання, що знаходиться поза смугою поглинання речовини, яка аналізується. Завдяки періодичному введенню пристроїв 6, 6' в вимірювальну схему на вході оптичної системи 7 фотоприймального каналу будуть утворюватися два оптичних сигнали ФВ і ФП.

Варіанти двоканального абсорбційного аналізатора, які показані на рис.5.7, застосовуються в багатьох промислових зразках, оскільки не вимагають застосування високостабільних джерел напруги, високостабільних елементів в попередньому підсилювачі та фотоприймачів із стабільною інтегральною чутливістю.

5.4. Застосування абсорбційних аналітичних приладів

5.4.1. Інфрачервоний газоаналізатор 102ФА01М

Інфрачервоний газоаналізатор 102ФА01М призначений для вимірювання об'ємної частки оксиду вуглецю, а також числа обертання колінчатого валу двигуна. Може використовуватись на автомобілебудівних та двигунобудівних заводах, автотранспортних підприємствах, станціях технічного обслуговування автомобілів, підприємствах хімічної, металургійної промисловості тощо.

Газоаналізатор забезпечує оптимізацію роботи карбюраторних двигунів шляхом оперативної діагностики, налагодження та регулювання, контроль за навколишнім середовищем та зменшенням транспортних викидів в атмосферу, використовується для оптимізації технологічних процесів.

Принцип дії приладу заснований на інфрачервоному абсорбційному методі аналізу з використанням твердотільного приймача випромінювання.

Технічні характеристики:

Діапазон вимірювання:

CO, об. %.....0-10

CH₄, млн⁻¹ об. долей по гексану.....0-5000

Частота обертання вала двигуна, хв.⁻¹,.....500-10000

Допустима абсолютна похибка:

CO, для діапазону 0-5, об.%.....±0,25

CO, для діапазону 5-10, об.%.....±0,5

CH₄, для діапазону 0-2000, млн⁻¹ об. долей

по гексану.....±100

для участку діапазону 2000-5000, млн⁻¹ об. долей

по гексану.....±250

по каналу тахометру, хв.⁻¹.....±25

Час встановлення показів, с.....15

Умови експлуатації:

Температура, °C.....+1..+40

Атмосферний тиск, мм рт. ст.630...800

Відносна вологість, %.....95 при 20°C

Напруга живлення від мережі, В.....~220(+22-33)

Частота.....50 (±1) Гц

Споживана потужність від мережі~220В, ВА.....35

Габаритні розміри,мм 415x295x170

Маса, кг.....6,2

5.4.2. Аналітичний спектральний комплекс 306АС 01

Комплекс 306АС01 призначений для неперервного вимірювання концентрації оксиду азоту (NO), діоксиду азоту (NO₂), діоксиду сірки (SO₂), оксиду вуглецю (CO), діоксиду вуглецю (CO₂), метану (CH₄).

Основною сферою використання приладу є екологічний моніторинг шкідливих газових викидів в атмосферу, а також контроль відвідних газів в технологічних процесах з метою забезпечення оптимального горіння палива або ефективної роботи систем газової очистки в енергетиці, авіабудівництві, хімічному будівництві та інших видах промисловості. В області технології спалювання різних видів палива комплекс 306AC01 дозволяє істотно знизити енергетичні витрати.

Технічні характеристики:

Діапазон вимірювання

Оксид вуглецю (CO), г/м³ від 0-1 до 0-15

Оксид азоту (CO), г/м³ від 0-1 до 0-6

Діоксид азоту (NO), г/м³ від 0-0,2 до 0-0,6

Діоксид сірки (NO_2), г/м³ від 0-0,5 до 0-15

Метан (CH_4), г/м³ від 0-0,2 до 0-5

Діоксид вуглецю (CO_2), 0-20%

Похибки:

Діоксид вуглецю (CO_2), $\pm(0,10+0,05C)\%$.

Для інших каналів — в області від 0 до 0,2 Св діапазону вимірювання — $\pm 10\%$ (похибка, приведена до верхньої границі піддіапазону); в області від 0,2 до Св діапазону виміру — $\pm 10\%$ відносно вимірювального значення, де Св-верхня границя виміру.

Температура газу:

Перший діапазон, °C (-30 до +33) $\pm 1^\circ\text{C}$

Другий діапазон(+33до+800) $\pm 2,0^\circ\text{C}$

Тиск газу, кПа від (0 до 10) $\pm 0,25$

Швидкодія, с 40

Живлення від мережі змінного струму ~220В, 50Гц

Споживна потужність, ВА 100

Габаритні розміри, мм 140x500x420

Маса, кг 9

5.4.3. Автоматичний аналізатор двоокису вуглецю 122 ФА 01С

Газоаналізатор 122 ФА 01С призначений для вимірювання об'ємної долі двоокису вуглецю (CO_2) в підготовленій пробі газу.

Область призначення-технологічний контроль на цукрових заводах.

Робота газоаналізатора базується на абсорбційному методі аналізу з використанням інтерференційних фільтрів в інфрачервоній області спектру. Перевагою даного методу є висока вибірковість по відношенню до інших компонентів, що містяться в газі.

Вимірювальний процес повністю автоматизований. Прилад здійснює неперервний вимір концентрації CO_2 .

В комплект постачання входить система пробопідготовки, яка включає декілька пристроїв очистки.

Технічні характеристики:

Діапазон виміру, об.% 0-50

Границя основної абсолютної похибки, % ± 2

Час прогріву, хв. 30

Час встановлення показів, с 30

Живлення від мережі змінного струму ~220В, 50 Гц

Живлення від мережі постійного струму, В 12-24

Споживча потужність, ВА 50

Габаритні розміри, мм 475x300x410

Маса, кг 7.

5.5. Література до розділу

1. Эляшберг М.Е., Грибов Л.А., Серов В.В. Молекулярный спектральный анализ и ЭВМ.-М.: Наука, 1980.-302.
2. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа .-5-е изд. –Л.: Химия, 1986. 432с.

3. Бреслер П.И. Оптические абсорбционные газоанализаторы и их применение –Л.: Энергия, 1980.-164с.
4. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. –М.: Химия, 1974.-359с.
5. Коренман И.М. Фотометрический анализ . Методы определения органических веществ. –М.: Химия, 1970.-334с.
6. Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. -2 –е изд. –Л.: Химия, 1986.-200с.
7. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: Пер. с англ. М.: -Мир, 1982.-329с.
8. Оптико-электронные системы экологического мониторинга природной среды: Учебн. Пособие для вузов/ В.И. Козинцев, В.М. Орлов, М.Л. Белов и др. Под редакцией Рождественского.-М.: Изд-во МГТУ им. Баумана,2002.-528с.
9. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия.- М.: Физматгиз,1962.-892с.
10. Оптоволоконные сенсоры. Пер. с англ.-М.: Мир, 1992. -438с.
11. Кузьмин В.М., Миндюк Я.Л., Оценков С.Л. Нефелометрический анализатор малых концентраций промышленных аэрозолей.// Измерит. техн. -1985.- №3. –с.53 -55
12. Миндюк Я.Л. Оптический нефелометрический аэрозольный анализатор.// Вісник національного авіаційного університету.- 2001 .-№3(10) –с.116-120
13. Бабак В.П., Миндюк Я.Л. Нефелометричні аналізатори аерозолів.// Вестник ХГТУ.-1997. -№2. –с.7-31.
14. Миндюк Я.Л. Методи підвищення точності нефелометричного аналізатора.// Вісник НТУУ “КПІ” Приладобудування.-2005.-№24.-с.62-67.
15. Миндюк Я.Л. Методологія побудови засобів метрологічного забезпечення нефелометричного аналізатора.//Вісник НТУУ “КПІ” Приладобудування.-2005.-№29.-с.168-172.

16. Саль А.О. Инфракрасные газоаналитические измерения. – М.: Изд-во стандартов, 1971.-98с.
17. Сильверстейн Р., Брасслер Г., Моррил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений / Пер. с англ.- М.: Мир, 1976. — 590с.
18. Прайс В.Д. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия./ Пер. с англ.-М.: Мир,1976.-355с.
19. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М.: Наука, 1966.-392с.
20. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. Под ред. А.Н.Зайделя. –Л.:М.: Физматгиз, 1960.-686с.
21. Грибов Л.А. Введение в молекулярную спектроскопию. -М.: Наука, 1976.-399с.
22. Акимов В.К., Коробейник А.В., Соболев Д.В. Применение фото –преобразователей в оптических инфракрасных газоанализаторах// В кн. Методы и приборы контроля степени загрязнения атмосферы. Сб. научных трудов ВНИИАП. К.— 1976.
23. Коробейник А.В. , Дашковский А.А.. Акимов В.К., Плакущий В.И. Заповитряный В.С. Способ анализа газов. — А.с. СССР 1121607. Оpubл.—Б.И.—1984, №40.
24. Коробейник А.В., Сухиненко М.А., Акимов В.К. Абсорбционный газоанализатор.А.с. 1075125. Оpubл.—Б.И.— 1984, №7.
25. Коробейник А.В., Дашковский А.А., Акимов В.К. Устройство для автоматического анализа газовых проб. А.С СССР № 819641.Оpubл.—Б.И.—1979, №13.
26. Дашковский А.А., Колотуша С.С., Коробейник А.В., Максименко Ю.Н. Инфракрасные абсорбционные газоанализаторы // Приборы, средства автоматизации и системы управления. ТС-4 "Аналитические приборы и приборы для научных исследований". – М.-1990. - вып.1.- 64 с.

27. Тхоржевский В.П. Автоматический анализ газов и жидкостей на химических предприятиях.- М.:Химия, 1976.- 272с.
28. Горелик Д.О., Конопелько Л.А., Панков Э.Д. Экологический мониторинг. Оптико-электронные приборы и системы. В 2-х томах. Санкт-Петербург.:Крисмас, 1998.-592с.
29. В.А.Богданов В.А., Морозов В.П., Примиский В.Ф. др. Оптический абсорбционный газоанализатор А.с. 1549315 СССР. Б.И.— 1988. — № 4.
30. Богданов В.В., Приміський В.П., Чемерис І.В. Автоматичний інфрачервоний газоаналізатор Патент Україна №72630/ Бюл.винаходів - 2005.-№3.
31. Тохтуев Е.Г., Пашинский В.П., Суглоба А.И., Белокрыницкая Л.М., Гейко О.Н. др. Многоходовая оптическая кювета. А.с. 807075 СССР. Бюл.изобр. - 1981.- № 7.
32. Тохтуев Е.Г., Пашинский В.П., Гейко О.И.. Многоходовая оптическая кювета. А.с. 871125 СССР. // Бюл.изобр.- 1981.-. № 37.
33. Коробейник А.В., Дашковский А.А., Єкимов В.В. Устройство для автоматического анализа газовых проб. А.с. СССР № 819641. Опубл. Б.И. — 1981, № 13.
34. Заповитряный В.С.. Коробейник А.В., Романов В.Ф. Двухкомпонентный инфракрасный газоанализатор//Современные методы и приборы анализа состава газовых и жидких сред: Сб. научн. трудов АО «Украналит».—К.: 1995.—С. 147-156.
35. Гейко О.Н., Ахмедзянов И.Ш., Тохтуев Е.Г., Цвельх Ю.М. Создание средств контроля промышленных выбросов на базе многокомпонентных оптических газоанализаторов//Вісник НТУУ «КПІ», серія Приладобудування.- 2004.- № 28. С.70-74.
36. В.В Богданов, И.В Чемерис, В.Ф Примиский, А.А.Визнюк. Багатоканальний автоматизований інфрачервоний

- газоаналізатор. Патент Україна № 65504 // Бюл. винаходів-2005.- № 6.
37. В.П.Приміський. Інфрачервоний газоаналізатор. Патент України № 69503 // Бюл. винаходів –2004.-№ 9.
38. В.В.Богданов, В.П.Приміський, І.В.Чемерис. Багатоканальний інфрачервоний газоаналізатор. Патент 72629 України // Бюл. винаходів – 2005.-№3.
39. В.П.Приміський. Сучасні оптико-електронні схеми інфрачервоних газоаналізаторів.//Оптико-електронні інформаційно - енергетичні технології.— Вінниця.— 2005.— №1 (9).— С.234-241.
40. Візнюк А.А., Приміський В.Ф. Компьютерные технологии в многоканальных инфракрасных газоанализаторах эколого-технологического мониторинга// Экотехнологии и ресурсосбережения (Институт газа НАНУ). —К.: —2000.— №2.—С.77-81

РОЗДІЛ 6. ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ МЕТОДИ І ЗАСОБИ АНАЛІЗУ

6.1. Фізичні основи люмінесцентного методу аналізу

Відомо, що світло має квантову природу і енергія кванту випромінювання визначається співвідношенням

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (6.1)$$

де $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с-постійна Планка;

ν - частота випромінювання;

λ -довжина хвилі випромінювання.

При поглинанні електромагнітного випромінювання молекулою її енергія збільшується на величину енергії кванта E , що поглинається. При цьому молекула може переходити з нижніх на більш високі енергетичні рівні. Можливий також перехід з високих рівнів на нижні, що супроводжується випроміненням.

Люмінесценція-це нерівноважне випромінювання збуджених частинок, яке визначається як надлишок над тепловим випромінюванням і має тривалість більшу 10^{-11} с.

В залежності від тривалості процесу випромінювання люмінесценції розрізняють флюоресценцію (тривалість випромінювання $\sim 10^{-9}$ с) і фосфоресценцію (тривалість випромінювання $> 10^{-6}$ с з моменту припинення збудження).

В залежності від роду збудження люмінесценцію поділяють на фотолюмінесценцію, катодолюмінісценцію, радіолюмінесценцію, хемілюмінесценцію, триболюмінесценцію.

Фотолюмінісценція-випромінювання, що виникає при опромінюванні тіла стороннім джерелом світла, особливо ультрафіолетовим.

Катодолюмінісценція-люмінесценція, яка збуджується електронним пучком (наприклад, катодним пучком).

Радіолюмінісценція-люмінесценція, яка збуджується α -частинками радіоактивних променів (наприклад, свічення порошків і фарб на циферблатах).

Рентгенолюмінісценція-люмінесценція, яка збуджується рентгенівським випромінюванням.

Хемілюмінесценція-люмінесценція, в якій джерелом енергії збудження є енергія хімічної реакції. Її різновидом є біолюмінесценція, яка виникає у живих організмів (наприклад, світлячків) при окисленні особливих речовин.

Триболюмінісценція-люмінесценція, яка збуджується тертям речовин.

Важливою характеристикою фотолюмінісценції є квантовий вихід-відношення числа фотонів $N_{h\nu_f}$, які випромінюються у всьому спектрі люмінесценції, до числа поглинутих фотонів $N_{h\nu_a}$ при монохроматичному збудженні

$$\rho_k = \frac{N_{h\nu_f}}{N_{h\nu_a}} \quad (6.2)$$

Один поглинутий фотон збуджує не більше однієї молекули, отже квантовий вихід дорівнює відношенню числа n_f молекул, які випромінюють, до числа n_a молекул, які поглинають енергію

$$\rho_k = \frac{n_f}{n_a} \quad (6.3)$$

Крім поняття квантового виходу часто користуються поняттям енергетичного виходу ρ_e , який визначають як відношення сумарної енергії люмінесценції ΣE_f до поглинутої монохроматичної енергії ΣE_a

$$\rho_e = \frac{\sum E_f}{\sum E_a} \quad (6.4)$$

Оскільки $E_f = n_f \cdot h\nu_f$, $E_a = n_a \cdot h\nu_a$, то

$$\rho_e = \rho_k \cdot \frac{\lambda_a}{\lambda_f} \quad (6.5)$$

де λ_f — середня довжина хвилі для всієї смуги емісії.

Знання величини енергетичного виходу ρ_e люмінесценції і вплив різних факторів на цю величину має велике значення для люмінесцентного аналізу. Чим більшим буде енергетичний вихід люмінесценції, тим чутливіша аналітична реакція, що базується на використанні люмінесцентного випромінювання цієї речовини.

С.І.Вавілов встановив залежність енергетичного виходу ρ_e люмінесценції від довжини хвилі λ_a збуджуючого випромінювання

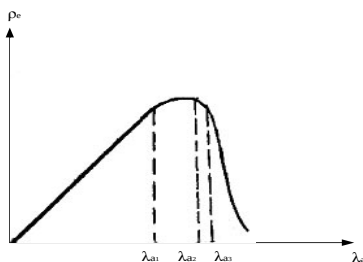


Рис. 6.1 Залежність ρ_e від λ_a

При збудженні люмінесценції короткохвильовою частиною спектра поглинання величина енергетичного виходу люмінесценції росте пропорційно довжині хвилі (ділянка $0 \dots \lambda_{a1}$), на спектральному інтервалі $(\lambda_{a1} \dots \lambda_{a2})$ вихід люмінесценції ρ_e не змінюється при збільшенні λ_a , а на ділянці $(\lambda_{a2} \dots \lambda_{a3})$ спостерігається різке падіння виходу люмінесценції—так зване гасіння люмінесценції.

На ділянці $(0 \dots \lambda_a^1)$ енергетичний вихід ρ_e можна описати рівнянням

$$\rho_e = a\lambda_a \quad (6.6)$$

В результаті отримаємо

$$\rho_k = a = \text{const} \quad (6.7)$$

Отже, спектр люмінесценції не залежить від того, якою ділянкою цього спектру збуджується люмінесценція даної речовини.

Всі види гасіння фотолюмінісценції поділяються на гасіння 1 — го роду і гасіння 2 — го роду.

Гасіння 1-го роду обумовлене швидким повертанням збудженої молекули в нормальний стан, наприклад, при збудженні люмінесценції довгохвильовим випромінюванням, що перекриває спектр люмінесценції.

Для люмінесцентного аналізу головне значення має гасіння 2-го роду, яке обумовлене взаємодією між збудженими молекулами і молекулами речовини, що люмінесціює. Гасіння 2-го роду, в свою чергу, поділяють на концентраційне гасіння, температурне гасіння і гасіння сторонніми домішками.

При збільшенні концентрації речовини інтенсивність люмінесценції зменшується і при концентраціях $(10^{-4} \dots 10^{-3})$ г/моль настає концентраційний бар'єр-повне гасіння люмінесценції, так зване концентраційне гасіння.

Явище концентраційного гасіння, як правило спостерігається тоді, коли спектри поглинання й люмінесценції взаємно перекриваються. Явище концентраційного гасіння має зворотній характер, при розбавленні концентрованих розчинів світіння відновлюється.

Якщо підвищення температури призводить до зниження інтенсивності люмінесценції маємо температурне гасіння.

Деякі органічні речовини, наприклад, трифенілметановий барвник, при кімнатній температурі не люмінесціює, а при зниженні температури починає люмінесціювати.

У збудженого кристалофосфора при зниженні температури і наступному рівномірному нагріванні спостерігається декілька максимумів інтенсивності світіння, після чого кристалофосфор затухає і подальше підвищення температури не призводить до збільшення інтенсивності світіння. Це явище пояснюється переміщенням електронів всередині кристалічної ґратки із потенціальної ями в зону провідності.

При додаванні до розчинів, що люмінесціюють, деяких речовин (гасителів) також може спостерігатися гасіння люмінесценції. Це так зване гасіння люмінесценції сторонніми речовинами. По своїй природі взаємодія гасителя з речовиною, що люмінесціює, може носити як хімічний, так і фізичний характер.

Хімічне гасіння люмінесценції виникає внаслідок створення нових нелюмінесціюючих речовин при взаємодії люмінофора з гасителем.

Фізичне гасіння люмінесценції відбувається за рахунок передачі енергії збудженої молекули гасителю.

Активними гасителями для багатьох класів речовин є іони окислювачів, або речовин, які легко приймають електрони, наприклад: йод, іони Fe_3^+ , Cu_2^+ , Ag^+ . Одні і ті ж гасителі при взаємодії з різними речовинами можуть бути як фізичними, так і хімічними гасителями.

Суттєво впливають на інтенсивність люмінесценції гази, що розчинені в речовинах. Особливо це стосується кисню, який сильно гасить люмінесценцію ароматичних речовин.

6.2. Схемні рішення люмінесцентних аналітичних приладів

При застосуванні люмінесцентного аналізу збудження і реєстрацію люмінесценції треба проводити в оптимальних

умовах. Узагальнена структурна схема люмінесцентного аналізатора показана на рис.6.2.

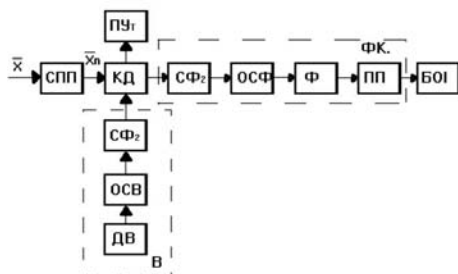


Рис.6.2 Схема комбінована структурна люмінесцентного аналізатора.

СПП-система підготовки проби; КА-камера аналізу; Пут-пристрій утилізації середовища, що аналізується; СФ1, СФ2-світлофільтри каналу випромінювача і фотоприймального каналу відповідно; ОСВ– оптична система випромінювача; ОСФ-оптична система фотоприймального каналу; ДВ-джерело випромінювання; Ф-фотоприймач, ПП-попередній підсилювач, В-випромінювач, ФК-фото приймальний канал, БОІ-блок обробки інформації.

На вхід СПП люмінесцентного аналізатора подається суміш з концентрацією X . СПП здійснює забір проби, транспортування, фільтрацію неінформативних компонентів. В КА подається вхідний сигнал X_n . Одночасно в КА від випромінювача подається світловий потік необхідного спектрального складу і потужності i , що забезпечується шляхом вибору ДВ. СФ1 виділяє діапазон випромінювання з максимумом на частоті ν_1 , завдяки чому відбувається збудження молекул речовини, яка аналізується. Після збудження молекул відбувається їх перехід на основний енергетичний рівень з утворенням люмінесцентного випромінювання, інтенсивність якого пропорційна концентрації речовини X .

Світлофільтр СФ2 пропускає люмінесцентне випромінювання частотою ν_2 в спектральному діапазоні $\Delta\nu_2$, при цьому не пропускає відбитий і розсіяний світловий потік частоти ν_1 . ОСФ фотоприймального каналу приймає люмінесцентне випромінювання і направляє його на світлочутливий шар фотоприймача, з виходу якого електричний сигнал, пропорційний концентрації речовини X, подається в попередній підсилювач. БОІ здійснює: корекцію адитивних і мультиплікативних похибок, а також похибок від неселективності вимірювання.

6.2.1. Люмінесцентний газоаналізатор 667 ФФ

Люмінесцентний газоаналізатор 667 ФФ призначений для вимірювання вмісту двоокису сірки в атмосферному повітрі.

Газоаналізатор 667 ФФ здійснює неперервний відбір і підготовку проби газової суміші, вимірює масову концентрацію двоокису сірки CSO_2 в підготовленій пробі в діапазоні (0...5) мг/м³.

Газоаналізатор 667 ФФ в процесі вимірювання здійснює автоматичне тестування для коригування нуля і чутливості; контроль і сигналізацію несправності; автоматичне переключення діапазонів вихідних аналогових сигналів (1-й діапазон вимірюємих концентрацій 0...0,2 мг/м³; 2-й діапазон вимірюємих концентрацій 0...0,2 мг/м³, 3-й діапазон 1...5) мг/м³.)

Основна абсолютна похибка вимірювання концентрації двоокису сірки $\Delta C = 6(0,005 + 0,15 C)$ мг/м³.

Нижня границя виявлення $S_{\text{вияв.}} = 0,006$ мг/м³;

Об'ємні витрати газової суміші (1,2...1,6) дм³/хв.

Схема функціональна комбінована газоаналізатора 667 ФФ показана на рис. 6.3.

Атмосферне повітря, що аналізується, засмоктується через пневмохід спонукачем витрат 21 типу ПМЕ 4-29, при цьому повітря попередньо очищується від аерозольних частин пиловим фільтром 15, після чого через клапан електромагнітний 17

подається на осушувач 18, де здійснюється відділення вологи і через фільтр контрольний 19 подається у флуоресцентну камеру 14.

Збуджуюче випромінювання від джерела 9 за допомогою ОСВ 11 фокусується у флуоресцентну камеру 14. Необхідна спектральна область збудження молекул SO_2 ($\lambda_{\text{max}}=230 \text{ нм}$; $\Delta\lambda=20\text{нм}$) забезпечується світлофільтром 7. Флуоресцентне випромінювання, що виникло в камері 14, проходить об'єтив 13, вторинний світлофільтр 5 і подається на фотокатод фотопомножувача 3, де здійснюється перетворення світлового сигналу в електричний сигнал.

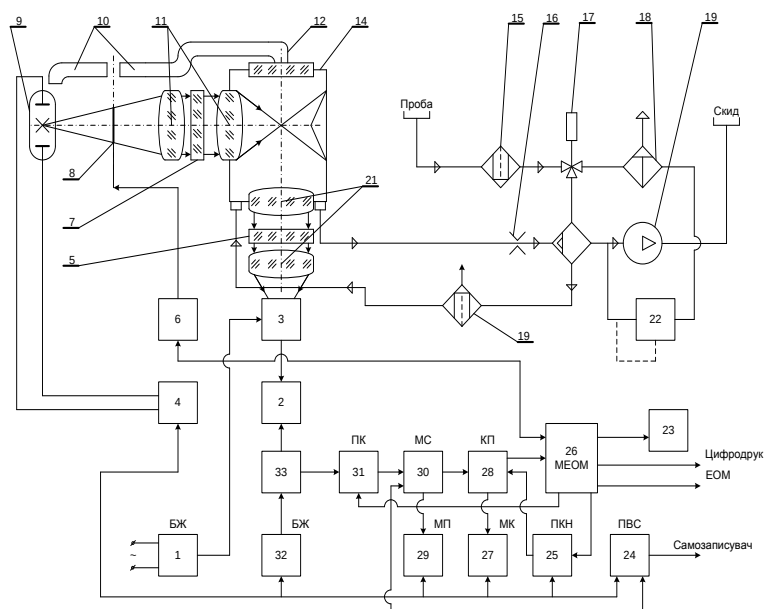


Рис.6.3 Схема функціональна комбінована газоаналізатора 667 ФФ.

1-блок живлення високовольний БПВ-007; 2-попередній підсилювач; 3-фотопомножувач (ФЕП); 4-стабілізатор напруги; 5-світлофільтр вторинний ($\lambda_{\text{н}}=240\text{нм}$, $\lambda_{\text{в}}=340\text{нм}$, $\Delta\lambda=100\text{нм}$); 6-

електромагніт; 7-світлофільтр первинний ($\lambda_{\max}=210\ldots 230\text{нм}$, $\Delta\lambda=20\ldots 30\text{нм}$); 8-шторка; 9-джерело випромінювання (лампа СШ-20); 10-світловод; 11-об'єктив ОСВ; 12-світлофільтр; 13-об'єктив ОСФ; 14-флуоресцентна камера; 15-фільтр пиловий ФО-2; 16-дросель ДП-П; 17-клапан електромагнітний; 18-осушувач; 19-фільтр контрольний; 20-фільтр об'ємний; 21-спонукач витрат ПМЕ 4-29; 22-стабілізатор перепаду тиску СДГ-116г; 23-прилад індикаторний універсальний ПИУ-2; 24-плата вихідних сигналів; 25-плата контролю несправностей; 26-мікро ЕОМ; 27-модуль керування; 28-крос панель; 29-модуль пам'яті; 30-модуль спряження; 31-плата керування; 32-блок живлення; 33-підсилювач.

Електричний сигнал з ФЕП 3 підсилюється попереднім підсилювачем 2, підсилювачем 33 і через плату керування (ПК) 31, модуль спряження (МС) 30, крос панель (КП) 28 подається на мікроЕОМ 26.

Проба атмосферного повітря, що пройшла ФК 14, поступає через дросель 16 на осушувач 18 після чого проходить стабілізатор 22 перепаду тиску СДГ-116 і через пневовихід "скид" виходить в атмосферу.

Газоаналізатор має 2-х канальну схему вимірювання.

1-й канал вимірювальної схеми розглянуто, а 2-й порівнювальний канал реалізовано за допомогою світловодів 10. Шторка 8, яка керується електромагнітом 6 по командам з мікро ЕОМ 26, перекриває вимірювальний канал і відкриває порівнювальний канал, при цьому випромінювання від джерела 9 проходить світловоди 10, світлофільтр 12, ОСФК 13, 5 і подається на фотокатод ФЕП 3. Електричний сигнал з ФЕП 3, що містить інформацію про інтенсивність джерела випромінювання 9, далі проходить той самий шлях обробки, що і вимірювальний сигнал і після циклу обробки поступає в мікро ЕОМ 26. Після обробки вимірювального і порівнювального сигналів по заданому алгоритму інформаційний сигнал подається на цифрове табло

ПИУ 23 і в аналоговому виді (0...5) мА, або (0...10) В після проходження плати вихідних сигналів 24 подається, наприклад, на самозаписувач.

Живлення джерела випромінювання 9 здійснюється від стабілізатора напруги 4, блок живлення 1 високовольтний забезпечує стабілізованою напругою живлення (700...1600) В ФЕП 3, а блок живлення 32 забезпечує напругою живлення елементи електроніки і мікропроцесорний пристрій (МПП), який складається із мікро ЕОМ 26, модуля спряження 30, крос-панелі 28 і модуля пам'яті 29.

Плата контролю несправностей 25 при наявності несправностей проводить відключення напруги живлення вузлів газоаналізатора, крім мікро ЕОМ 26 і ПИУ 23.

Модуль керування 27 містить клавіатуру, яка дозволяє вводити необхідні дані, здійснювати тестову перевірку працездатності, переключати режими роботи газоаналізатора.

Фільтр пиловий ФО-2 знижує концентрацію пилу з 10 до 0,1 мг/м³, при цьому перепад тиску на фільтрі складає 40 мм Р.ст. Фільтруючий елемент в ФО-2 пориста металокераміка ПНС-8.

Фільтр об'ємний 20 призначений для очистки проби від SO₂, завдяки чому отримується “нульовий газ”, який використовується для коригування “нуля” газоаналізатора. Фільтр 20 складається із 2-х фільтрів, кожний із них заповнений вуглецевим сорбентом СКН-1М кл.А ТУ 95.834-81.

6.2.2. Люмінесцентний газоаналізатор 151 ФФ

Люмінесцентний газоаналізатор 151 ФФ призначений для вимірювання об'ємної долі кисню в газових сумішах, взятих, зокрема, з ємностей нафтоналивних суден.

Діапазон вимірювання об'ємної долі кисню, перший канал- 0...10 %, другий канал — 0...21%.

Границя допускаємої абсолютної похибки вимірювання об'ємної долі кисню в умовах експлуатації для 1-го діапазону вимірювання $\pm 0,5\%$, для 2-го- $0,8\%$.

Параметри газової суміші, що аналізується, в місті відбору проби:

Схема функціональна комбінована газоаналізатора 151 ФФ представлена на рис. 6.4.

Суміш, що аналізується, із ємностей нафтоналивних суден за допомогою спонукача витрат 5 через фільтр 6 подається в камеру аналізу 22 через вхідний штуцер.

В камері розташовані обтюратор 8, на якому закріплені два чутливих елемента 3 і 7. Обтюратор 8 обертається за допомогою електродвигуна 10. Опорний чутливий елемент 7 герметизовано за допомогою тонких скляних пластинок і його вихідний сигнал не залежить від вмісту кисню в камері 22, а вихідний сигнал робочого чутливого елемента визначається вмістом кисню в пробі степені динамічного гасіння люмінесценції при адсорбції кисню люмінофором 3.

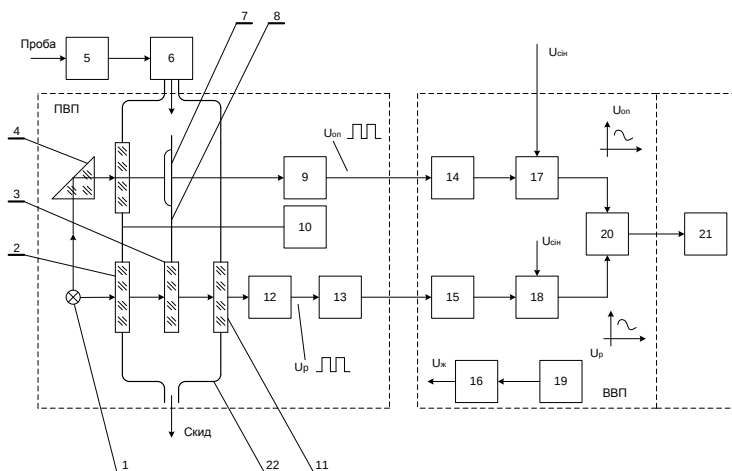


Рис.6.4 Схема функціональна комбінована газоаналізатора 151 ФФ.

1-джерело випромінювання, 2-світлофільтр (СФ1) первинний, 3-люмінофор-робочий чутливий елемент, 4-призма, 5- спонукач витрат, 6-фільтр, 7-виступ обтюратора 8 з опорним чутливим елементом 9-фотоприймач опорного каналу (ФД 256), 10-електродвигун, 11-світлофільтр (СФ2) вторинний, 12-фотоприймач робочого каналу (ФД 24К), 13-попередній підсилювач (ПП), 14-інтегратор опорного каналу, 15-інтегратор робочого каналу, 16-перетворювач напруги, 17-ключ ОК, 18-ключ РК, 19-автономний блок живлення (АБЖ), 20-схема вибірки і схову (СВС), 21-блок індикації, 22-камера аналізу (КА).

Випромінювання від джерела випромінювання 1 (лампи розжарення СМН 10-55) через світлофільтр 2 збуджує люмінесценцію. Люмінесцентне випромінювання проходить світлофільтр 11, який поглинає короткохвильову складову випромінювання, і далі попадає на фотоприймач 12, де формується сигнал U_p .

Частина світлового потоку від джерела випромінювання 1 відбивається призмою 4 і направляється на опорний елемент 7, з якого люмінесцентне випромінювання поступає на фотоприймач 9 опорного каналу, де формується сигнал U_0 .

Сигнал U_p після підсилення в попередньому підсилювачі 13, так як і U_0 , подається на відповідні входи інтеграторів 14 і 15. Після проходження 64 імпульсів інтегрування закінчується і вихідні сигнали далі поступають на ключі 17 і 18, на які подаються також імпульси синхронізації. З ключів 17, 18 сигнали подаються на схему вибірки 20, де здійснюється процедура $\frac{U_0}{U_p}$ з подальшим відображенням на цифрових індикаторах.

6.3. Застосування хемілюмінесцентних методів аналізу

До основних методів люмінесцентного аналізу можна віднести такі:

- а) люміноскопичні методи аналізу,

- б) люмінографічні методи аналізу,
- в) люмінометричні методи аналізу.

Люміноскопичні методи аналізу-методи аналізу, які застосовують візуальний якісний аналіз, або технічний контроль продукції. Цей вид аналізу за допомогою фотоапарата перетворюється в люмінографічний аналіз, коли треба в результаті проведених випробувань добути об'єктивний документ.

Люміноскопичні методи аналізу можуть застосовуватися для контролю якості картоплі та овочів, що зберігаються, а також для виявлення на ранніх стадіях вірусних захворювань. Наприклад, підморожена картопля виявляється по слабому білувато-блакитному світінню підморожених місць на фоні однорідного жовтого або сіро-коричневого світіння здорової частини.

По кольору флуоресценції можна розрізнати свіже непошкоджене і старе пошкоджене насіння пшениці і жита.

Косий зріз життєздатного насіння вівса має синьювате світіння, а нежиттєздатне-має другі кольори світіння. Життєздатні розрізані зерна кукурудзи флуоресціюють яскравим блакитно-фіолетовим світлом, а нежиттєздатні-жовтувато-білим, коричневим, темно-сірим і жовтувато-зеленим світлом, що залежить від вологості насіння.

Життєздатне насіння льону-довгунця флуоресціює яскраво-блакитним, а льону олійного-яскраво жовтим або яскраво-зеленим. Нежиттєздатне насіння світиться яскраво-білим або червоним світлом.

Зрізи життєздатного насіння коноплі флуоресціюють золотисто-жовтим світлом, а нежиттєздатного-коричневим або сірим світлом.

Зовнішній шар в зерні пшениці світиться більш інтенсивним синім світлом, ніж зерно в цілому. Збільшення вологості борошна може привести до переходу синього світіння в яскраво —

блакитне, а добре висушене борошно флуоресцює жовтим кольором.

Колонії грибків і бактерій в борошні можуть також флуоресцювати. Спороносні палички дають флуоресценцію червоного кольору, а кишково-зеленого кольору.

Молоко здорових корів флуоресцює жовто-коричневим кольором, якщо $pH < 4$, при $pH > 8$ флуоресценція зникає.

В птахівництві досліджують якість курей, що несуть яйце, по характеру люмінесценції яєць. Виявлено, що є залежність між типом флуоресценції яєць і несучістю курей. Здатність до несучості курей можна проводити в ранньому віці курей по флуоресценції яйця, знесеного за перший місяць. Бактерії *Pseudomonas fluorescens* виникають на внутрішній стороні яєчної шкаралупи, а через 1-8 днів проникають в білок і тоді білок починає флуоресцювати.

Заражені м'ясо і риба також флуоресцюють, що дає можливість визначити початок пошкодження тоді, коли інші методи (наприклад, органолептичний) не дають результатів.

Можна підібрати такі хімічні реагенти, які при їх введенні в невеликій кількості в розчин, зумовлюють появу фотолюмінісценції розчину, якщо він не мав такої раніше, або зникнення фотолюмінісценції, яку розчин мав перед цим. Такі реагенти називаються флуоресцентними індикаторами.

Схема пристрою для люмінесцентного титрування наведена на рис.6.5:

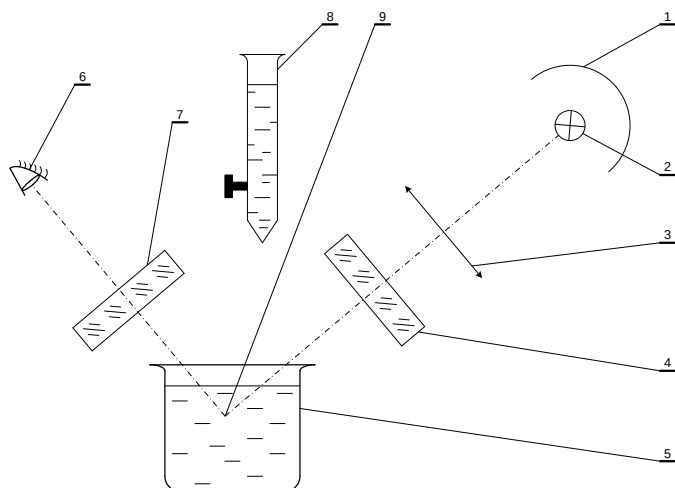


Рис.6.5 Схема пристрою для люмінесцентного титрування.

1-відбивач, 2-джерело випромінювання, 3-конденсор, 4-світлофільтр, 5-посудина з рідиною, що аналізується, 6-спостерігач, 7-вторинний світлофільтр, 8 –флуоресцентний індикатор, 9-зона спостереження флуоресценції.

Метод люмінесцентного титрування застосовують для визначення концентрації кислот і лугу, зокрема, забарвлених і каламутних розчинів, де колориметричний метод мало ефективний.

Для проведення люмінесцентного титрування розроблено велику кількість різних флуоресцентних індикаторів відповідно до природи і складу речовин. В таблиці наведені барвники, які використовуються для визначення вмісту кислот в інтенсивно забарвлених розчинах солей міді, кобальту і тривалентного хрому.

Таблиця 6.1 — Флуоресцентні індикатори

Назва індикатора	РН	Колір флуоресценції	РН	Колір флуоресценції
саліцилова кислота	3	безбарвний	3,5	темно-синій
Диметилнаф	3,19	ліловий	3,54	оранжевий

Назва індикатора	РН	Колір флуоресценції	РН	Колір флуоресценції
тейродин				
Діетилнаф тейродин	3,19	ліловий	4,05	бузковий
Дібutilнаф тейродин	3,2	синій	3,2-5,2	бузково - червоний
3,6 — діоксиф талимід	6	жовтий	8	жовто-зелений
1,5 нафтиламін-сульфамід	9,5	жовто - оранжевий	13	зелений
кумарин	9,8	блідозелений	12	світло - зелений

Флуоресцентні індикатори застосовують для проведення титрування в забарвлених середовищах, де зміна забарвлення звичайних індикаторів непомітна, але люмінесцентне випромінювання добре помітно, якщо по своєму спектру воно не співпадає з спектром поглинання середовища. Може бути, що само середовище в якому ведеться титрування, змінює свій колір при збільшенні, або зменшенні кислотності.

Крім звичайних хімічних способів широко застосовуються і фізичні способи, що ґрунтуються на капілярних явищах і адсорбційних властивостях тіл.

Капілярний люмінесцентний аналіз ґрунтується на капілярних властивостях деяких матеріалів, наприклад, фільтрувального паперу. Відомо, що коли смужку фільтрувального паперу опустити одним кінцем у забарвлений розчин, що складається із суміші речовин, то через деякий час в силу капілярних властивостей паперу, розчин почне підніматися по цій смужці, забарвлюючи її кольоровими зонами. Ці зони іноді можна виявити тільки при спостереженні в УФ світлі, яке збуджує їх люмінесценцію.

Капілярний люмінесцентний аналіз застосовується для експресного визначення сортності та ступеня окисленості

вугілля. Він застосовується в геології при розвідувальних роботах на місці і в польових умовах.

Згідно з методикою визначення сортності вугілля спостерігають колір люмінесценції фільтрувальної стрічки, просоченої розчинами вугілля в неполярних розчинниках.

Адсорбційний аналіз полягає в тому, що суміш досліджуваних розчинів або рідин пропускають крізь стовпчик зон різних адсорбентів, розміщених один над одним. Потім промивають підібраними розчинниками, які видаляють решту суміші в окремих зонах. Стовпчик з набору адсорбентів досліджують в УФ світлі для виявлення люмінесценції окремих зон.

Люмінесцентний метод дефектоскопії дозволяє легко виявити тріщини на поверхні різного роду металевих виробів. Оброблені деталі після шліфування або полірування занурюються в розчин з люмінесцентним барвником. На поверхню великих деталей цей розчин наносять пензликом. Розчин має здатність проникати глибоко у мікротріщини і після видалення його з поверхні деталі, він зберігається у мікротріщинах. Далі деталь підсушують у струмені підігрітого повітря, що сприяє виходу люмінесцентного розчину з мікротріщин на поверхню деталі. Після цього деталь досліджується в УФ світлі люмінесцентної ртутної лампи УФС-4 або ртутної лампи ПРК.

Поряд з рентгеновським та магнітним методами люмінесцентний метод дефектоскопії застосовується для заводського контролю деталей. Люмінесцентний метод використовують і в дефектоскопії виробів із пластмас, немагнітних матеріалів, що неможливо зробити іншими методами.

Люмінографічні методи аналізу застосовують тоді, коли необхідно отримати документ (фотографію) досліджуваного об'єкта. Люмінографія є менш чутливим методом аналізу, ніж

люміноскопія, де використовується надвисока чутливість людського ока.

Люмінографія широко застосовується в судовій експертизі при встановленні автентичності документів, їх походження, підробках і т.п.

Люмінометричні методи аналізу пов'язані з фотометрією, або спектрофотометрією. Люмінометричні методи аналізу широко застосовується в гумовій промисловості, де проводять кількісну оцінку інгредієнтів світлих гумових сумішей на основі природного каучуку та їх вулканізаторів, що характеризує їх якість та чистоту.

Люмінометричні методи застосовується при аналізі мінеральних масел в енергетиці і хімічній промисловості. По кольору флуоресценції можна розпізнати чисті масла різних модифікацій.

Люмінесцентний метод застосовується для визначення вмісту невеликих кількостей нафтових і кам'яновугільних масел в різних середовищах, наприклад, у воді, в рідкому кисні, в продукції хімічної промисловості.

Люмінометричні методи використовуються в неорганічній хімії для визначення мінімальних концентрації більшості елементів періодичної системи елементів Менделєєва.

Наприклад, для елементів першої групи періодичної системи елементів, зокрема, для визначення концентрації літію в розчинах гірських порід. Для цього використовують 8-оксихінолін, який з літію створює з'єднання, що флуоресціює зеленим світлом. Чутливість методу 0,5 μ літію в 5мл.

Для елементів II групи, наприклад, для берилію Be, використовують реактив з моріна-продукту рослинного походження. Флуоресценція має яскраво — зелений колір.

Цинк і кадмій в нейтральному розчині з 8-оксихіноліном флуоресціюють світложовтим світлом, що дозволяє визначити концентрації до 0,1мг в 50мл розчину.

Для елементів III групи, наприклад, бору для В з люмінесцентним реактивом бензоїном в 85% спиртовому лужному розчині можна отримати чутливість-0,1γ бору в 5мл (Флуоресценція синього кольору).

Використання родаміну як люмінесцентного реактиву для вимірювання концентрації галія Ga дає чутливість 0,1γ в 5мл розчину.

Рідкісноземельні елементи дають флуоресценцію в УФ частині спектру. Спектр флуоресценції гадолінія Gd має вузькі смуги в районі $\lambda=311\text{нм}$, солі церія Ce-широку смугу в області $\lambda=330 \div 402 \text{ нм}$. Спектри флуоресценції європія Eu і тербія Tb мають ряд характерних смуг, для солей європія-червоного кольору, для солей тербія-зеленого, жовто зеленого. Чутливість вимірювання в розчині до 10-8 г/мл =0,01 γ/мл.

Германій в розчині з реактивом-резацетофеноном в концентрованих кислотах (сірчана або фосфорна) дає яскраву жовто-зелену флуоресценцію розчинів.

Цирконій з реактивом-3-оксифлавоном дає флуоресценцію-зелену смугу.

Олово в мінералах, сплавах і шовку визначають використовуючи реактив-морін, при цьому таке з'єднання дає флуоресценцію синьо-зеленого кольору.

Миш'як визначають за допомогою уранілнітрата, при цьому осад дає флуоресценцію жовто-зеленим світлом.

Спиртовий розчин дігідрокрідіна при взаємодії з озоном повітря окислюється в акридін, для якого характерна яскрава флуоресценція. Інтенсивність флуоресценції пропорційна концентрації створеного при цьому акрідіна, відповідно і озону, що вступив в реакцію. Чутливість $\sim 0,02 \text{ мг/м}^3$.

Люмінометричні методи застосовуються також в біології і органічній хімії. Ряд ароматичних з'єднань, які можуть діяти як збудники раку, флуоресціюють. Наприклад, в парафіновому маслі

є смуга $\lambda=403,5$ нм, яка виникає вже при концентрації 10-3%, а при концентраціях $C > 5 \cdot 10^{-3}\%$ з'являється смуга $\lambda=432$ нм.

Естрогенні речовини-статеві гормони-флуоресціюють в короткохвильовій частині видимого світла.

Вітамін B₂ (рібофлавін) в нейтральному водному розчині і в спирті флуоресціює жовто-зеленим світлом ($\lambda_{\text{max}}=535$ нм). Адреналін в крові також визначається люмінесцентним методом. В лужному розчині адреналін флуоресціює жовто-зеленим світлом.

Хемілюмінесцентні методи аналізу можна застосувати для вимірювання концентрації озону, при цьому допоміжним газом є етилен високої чистоти. Хемілюмінесцентні методи при вимірюванні концентрації озону мають найвищу чутливість і селективність порівняно з калориметричними, кулонометричними та іншими.

Яскрава люмінесценція спостерігається в хемілюмінесцентних аналітичних реакціях перекису водню, що спонукало біохіміків використати ці реакції для спостереження наявності слідів перекису водню в біологічних об'єктах. Хемілюмінесценція в аналітичних реакціях з перекисом водню була використана в текстильній промисловості при виробництвах тканини із ацетатного шовку. Хемілюмінесцентна реакція з люміналом дозволила виявити наявність перекису водню, що обумовлювало руйнування волокна.

В судово-хімічній практиці для виявлення слідів крові оприскують поверхню розчином гідрозина 3-амінофталієвої кислоти в розбавленому розчині перекису натрію, який містить перекис водню. Кров взаємодіє з перекисом водню, в результаті чого спостерігається яскраве світіння.

Застосування хемілюмінесцентних методів дає можливість вимірювати відносну концентрацію атомів водню в полум'ї, якщо ввести в полум'я мідь. При цьому реєструється яскрава смуга

випромінювання CuH , інтенсивність якої при $\lambda=4280\text{\AA}^0$ пропорційна концентрації атомів водню.

Інтенсивність хемілюмінесценції продуктів згорання водню в присутності окису азоту пропорційнальна концентрації окису азоту і концентрації атомів кисню.

6.4. Основні вузли люмінесцентних аналізаторів

В якості джерел випромінювання люмінесцентних аналізаторів найчастіше використовуються теплові джерела, газорозрядні лампи, лазери.

Типовим джерелом теплового випромінювання є лампи з вольфрамовою ниткою при робочій температурі $T=2200\div 3000\text{K}$.

Останнім часом для продовження строку служби використовують галогенні лампи розжарювання, в колби яких додають галогени (йод або бром).

Лазери, для яких є характерними висока монохроматичність, когерентність, потужність, також використовуються як джерела збудження люмінесценції

В оптичних системах аналізаторів найчастіше застосовуються інтерференційні та скляні абсорбційні світлофільтри, а також монохроматори. Абсорбційні світлофільтри є найбільш прості і конструктивно являють собою пластини різної товщини, які виготовляють із певних сортів кольорового скла або пластмас.

Деякі схеми збудження і спостереження люмінесценції приведено на рис. 6.6.

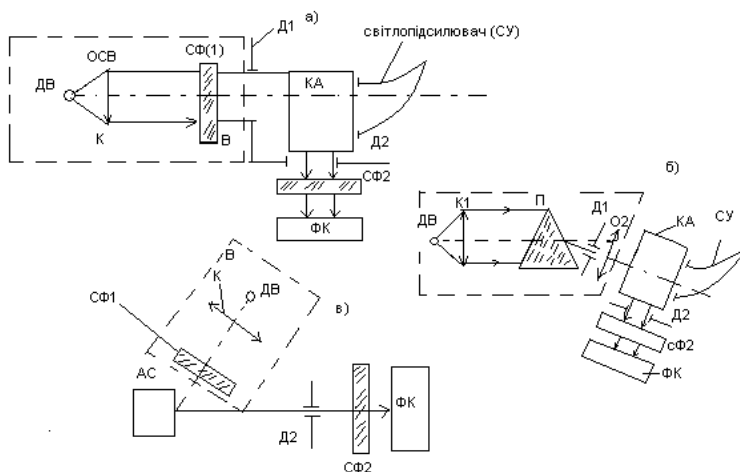


Рис.6.6 Схеми збудження та спостереження фотолюмінесценції.

ДВ-джерело випромінювання; ОСВ-оптична система випромінювача; К-конденсатор ; СФ1;СФ2-світлофільтр каналу випромінювача (В) і фото приймального каналу (ФК) відповідно;

Д1,Д2 — діафрагми каналу В і ФК відповідно; КА-камера аналізу; СУ-світлопідсилювач; О1,О2-об'єктиви монохроматора; П-призма.

На схемі а) рис.6.6 в каналі випромінювача встановлено світлофільтр СФ1, який виділяє монохроматичну складову із спектру збудження. Діафрагми Д1, СУ, Д2 разом с світлофільтром СФ2 дозволяють позбавитися шкідливого випромінювання, яке розсіюється на стінках КА і попадає в канал ФК. Світлофільтр СФ2 вибирають так, щоб його максимум пропускання співпадав з максимумом спектру люмінесценції.

Схема рис.6.6 б) принципово нічим не відрізняється від схеми а), тільки тут замість абсорбційного світлофільтра СФ1, використано призматичний монохроматор, який дозволяє із спектра випромінювання виділити вузький спектральний

діапазон. Схему використовують при аналізі концентрованих розчинів.

Спостереження люмінесценції за схемою рис. 6.6 в) проводиться з того самого боку, як і збудження, тільки під деяким кутом. Через це схему використовують, коли мають справу з непрозорими твердими тілами або порошками. Кут між напрямом збудження і напрямом спостереження треба вибирати таким, щоб він значно відрізнявся від кута дзеркального відбивання.

6.5. Література до розділу

1. Люминесцентный анализ./Под ред. М.А. Константиновой-Шлезингер. –М.: Наука, 1961. -399с.
2. Коралис В.Н., Коренева Э.Л. Аппаратура для флуоресцентного анализа .-Изд-во стандартов, 1970.-207с.
3. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. –М.: Мир, 1986.-496с.
4. Столяров К.П., Григорьев Н.Н. Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ.-М.: Химия, 1967.-363с.
5. Бабко А.К. и др. Хемилюминесцентный анализ.-К.: Техніка, 1966.-250с.
6. Вичутинский А.А., Цепалов В.Ф. Хемилюминесцентные методы исследования.-М.: Наука, 1966.
7. Головина А.П., Левшина Л.В. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ.- М.: Химия, 1987.
8. Демченко А.П. Люминесценция и динамика структуры белков./ К.: Наукова думка, 1988.-276.
9. Барыкина В.А., Ларченко В.И., Медяновский Ю.Н., Франко Р.Т. Современные приборы контроля атмосферных

- загрязнений углеводородами.-
М.:ЦНИИТЭИприблостроения, 1977. 60с.
10. Примиский В.Ф. Автоматический газоанализатор углеводородов 334 КПИ03 // Приборы и системы управления- М.: 1991. — № 8. — С. 29-30.
 11. Примиский В.Ф., Рыжков В.Ф., Шаталов М.Г. Павловская Л.В.-А.с. СССР № 1075141, Пламенно-ионизационный газоанализатор, Оpubл. 1984, Бюл. № 7.
 12. Примиский В.Ф. Пламенно-ионизационный газоанализатор -Патент России № 2146048. Оpubл. 2000, Бюл. № 4.
 13. Приміський В.П., Румбешта В.О. Полум'яно-іонізаційний газоаналізатор для поста екологічного контролю автомобілів. - Патент України № 49063. Оpubл.2002, Бюл. № 9.
 14. Приміський В.П., Нецадін С.І., Маресова Т.А.. Вимірювальний комплекс екологічного контролю вуглеводнів у викидах автотранспорту// Електроніка і зв'язь. Научно-технический сборник. Тематический выпуск. " Проблемы электроники" Часть2. НТУУ КПИ, Киев , 2007, С.89-92 .
 15. Міхєєва І.Л., Кас'яненко О.В. Флуоресцентний метод аналізу сірчистих сполук (SO_2 , H_2S) у повітрі навколишнього середовища//Вісник НТУУ "КПІ". –2002. – Вип.24. – с.67-73.
 16. Дашковський О.А., Міхєєва І.Л., Приміський В.П. Екоінформаційні, багатопараметрові газоаналітичні прилади і системи екологічного моніторингу довкілля // Вісті Академії інженерних наук України. – 2003. -№2.- С.6-14.
 17. Гаврин М.В., Касьяненко О.В., Мтхеева И.Л., Осканьян Т.В., Филиппов В.П. Пути повышения метрологических характеристик флуоресцентних

газоанализаторов//Современные методы и приборы анализа состава газовых и жидких сред: Сб. научн. трудов АО «Укрналит» , - Киев, 1905. -С.162-172.

18. Михеева И.Л., Куринный В.К., Таякин В.Ю., Мазыра Л.Д. Автоматические газоанализаторы загрязнения атмосферного воздуха //Технология и конструирование в электронной аппаратуре.-2003.-№ 1.-С.28-31.
19. Аманназаров А., Шарнопольский А.И. Методы и приборы для определения кислорода(газовый анализ): Справочник.—М.: Химия, 1988, 144 с.
20. Михеева И.Л., Стефанык В.В., Маергойз М.Д. Построение математической модели и оценка погрешности флуоресцентного газоанализатора двуокиси серы в атмосферном воздухе. В кн.: Методы и средства обеспечения газоаналитических измерений. Сб. Научных трудов/ ВНИИАП, Киев. - 1983. – с.42-52.

РОЗДІЛ 7. ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ І ЗАСОБИ АНАЛІЗУ

Хроматографічний метод аналізу дозволяє вирішити одну із найактуальніших задач-аналіз багатокомпонентних сумішей речовин.

В хроматографічному методі суміш речовин, що має бути проаналізована, подається в шар нерухомої фази-сорбенту і разом з рухомою фазою переміщується вздовж всього шару сорбенту. Кожен із компонентів суміші взаємодіє з сорбентом нерухомої фази. При цьому відбуваються процеси сорбції і десорбції, які для кожного із компонентів суміші мають різну швидкість, в результаті чого забезпечується висока ефективність розділення багатокомпонентної суміші речовин.

Хроматографічний аналізатор-пристрій, принцип дії якого базується на розділенні складної багатокомпонентної суміші на окремі компоненти в процесах сорбції і десорбції компонентів при русі суміші вздовж сорбенту, і на подальшому визначенні концентрації кожного із компонентів.

Хроматографічний метод аналізу був запропонований в 1903 р. російським ботаніком М.С. Цветом для розділення і аналізу рослинних пігментів.

В залежності від характеру ізотерми адсорбції визначають лінійну і нелінійну хроматографії. В теорії лінійної хроматографії розглядаються процеси, що описуються лінійною ізотермою адсорбції і підпорядковуються закону Генрі. Розподіл концентрації речовини по шару адсорбенту в цих процесах є симетричним відносно ординати, що відповідає максимуму концентрації.

В теорії нелінійної хроматографії описуються процеси, які характеризуються опуклою ізотермою адсорбції, а розподіл концентрації речовини по шару адсорбенту має вигляд асиметричних зон. Теорія ідеальної (рівноважної) хроматографії

базується на припущенні миттєвого встановлення рівноваги між фазами, тобто припускається, що швидкості зовнішньої і внутрішньої дифузії є дуже великими. Завдяки такому припущенню стало можливим визначити закони руху центра хроматографічної смуги.

В теорії нерівноважної (неідеальної) хроматографії розглядається реальний процес, що протікає з визначеною кінечною швидкістю встановлення рівноваги між фазами, а розподіл концентрації речовини по шару сорбенту асиметричний.

З 60-х років минулого століття методи газової хроматографії успішно застосовуються в фізико-хімічних дослідженнях речовин. На сьогодні хроматографічні методи аналізу знайшли широке застосування в хімії органічних і неорганічних речовин в біохімії, в хімічній, нафтохімічній, харчовій, фармацевтичній, нафтопереробній, газовій промисловості.

Перспективним є застосування методів і засобів газової хроматографії для ідентифікації і вимірювання мікроконцентрацій шкідливих речовин в повітрі, які здійснюються з високою селективністю і точністю. Мінімальний вміст шкідливих речовин в повітрі, що визначається за допомогою хроматографічних аналізаторів: акрилонітрил-4 мкг; аліфатичні аміни (первинні, вторинні, третинні)-10 мкг; ацетон-0,05 мкг; бензол-0,01 мкг; 1,2-діхлоретен-0,05 мкг; діціан-0,05 мкг; ізопентан-4 мкг; ізопропілбензол-0,1 мкг; ксилол-0,05 мкг; метафос та інші фосфорорганічні пестициди-10-4 мкг; діоксин сірки-0,1%; стирол-5 мкг; толуол-0,05 мкг; трихлорметафос-0,01 мкг; діоксин вуглецю — 1,2 мкг; фталофос-0,1 мкг; циклогексан-0,05 мкг; етилбензол-0,05 мкг.

Застосування методів хроматографії в різноманітних аналітичних вимірюваннях пояснюється слідуючим.

Хроматографія дозволяє розділяти і аналізувати будь-які газоподібні і рідкі речовини, що недоступно іншим аналітичним методам.

За допомогою хроматографії можна аналізувати як малу, так і велику кількість суміші, причому поглинання іонів навіть при малих концентраціях дорівнює 10^{-5} - 10^{-6} моль.

Хроматографічними методами можна аналізувати речовини з температурою кипіння до 500 °С.

Хроматографічні методи аналізу дозволяють визначити концентрації речовин від 10^{-6} %.

Відтворюваність показів приладів досягає $\pm 0,5\%$, а похибка не перевищує (2...8)%.

7.1. Класифікація методів хроматографічного газового аналізу

Хроматографічні методи можна класифікувати за такими ознаками:

- а) агрегатний стан фаз;
- б) природа елементарного акту;
- в) спосіб відносного переміщення фаз;
- г) спосіб апаратного оформлення;
- д) мета проведення хроматографічного процесу.

В залежності від агрегатного стану нерухомої і рухомої фази хромато-графія може називатися рідинно-твердою, газово-твердою, в) рідинно-рідинною, газово-рідиною.

Якщо рухома фаза є рідиною, то хроматографічні методи дозволяють аналізувати тверді або рідкі речовини, що розчиняються в рухомій фазі.

Якщо рухома фаза газоподібна, то речовини, що аналізуються, повинні знаходитися в газоподібному або пароподібному стані.

В хроматографічному методі аналізу з використанням твердої речовини в якості нерухомої фази відбувається

елементарний акт взаємодії сорбата з твердою фазою (сорбентом). Це може бути актом адсорбції-адсорбційна молекулярна хроматографія, актом обміну іонів, що містяться в твердій фазі, на іони із розчину-іоно-обмінна хроматографія, хімічною взаємодією з утворенням важкорозчинного осаду-осадова хроматографія, актом розчинення речовини-розподільча хроматографія.

В залежності від способу відносного переміщення фаз методи хроматографії можна класифікувати так:

- а) проявна або елюентна хроматографія;
- б) фронтальна хроматографія;
- в) витискна хроматографія;
- г) комбіновані методи;

В проявному методі хроматографії хроматографічну колонку, що заповнена сорбентом, промивають чистою рідкою або газоподібною рухомою фазою (рідина носій або газ носій, який називають елюентом). В рухомий потік елюента вводять порцію суміші компонентів речовини, що аналізується (рис. 7.1).

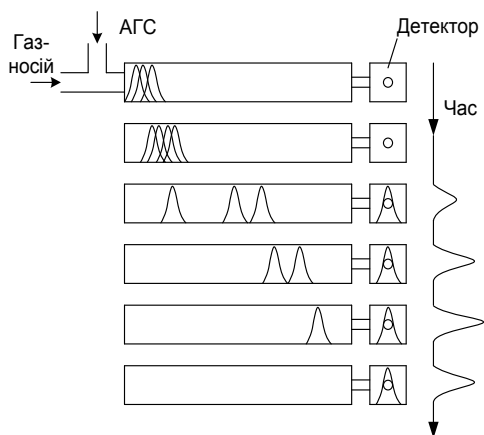


Рис. 7.1 Схема роботи розділювальної колонки при проявному методі хроматографії

Компоненти газової суміші сорбуються на сорбенті хроматографічної колонки і швидкість переміщення кожного із компонентів вздовж шару сорбенту буде різною в залежності від їх сорбційної здатності. При цьому суміш, що рухається з газом — носієм вздовж колонки, розділюється на окремі компоненти. Кожний компонент суміші займає в колонці деякий об'єм і, рухаючись зі своєю швидкістю, появляється на виході з колонки в різні моменти часу в кількості, яка пропорційна концентрації. Компоненти суміші, що появляються на виході, реєструються вигляді хроматограми, яка складається із окремих піків. Площа піка і висота пропорційні концентрації компонента в суміші.

Проявний метод хроматографії можна проводити як при сталій температурі (ізотермічна хроматографія), так і при зміні температури сорбента в процесі аналізу по заданій програмі (хроматографія з програмуванням температури).

При фронтальному методі хроматографії хроматографічну колонку, що заповнена сорбентом, промивають тим розчинником, в якому розчинені компоненти, що аналізуються. Суміш безперервно подається в хроматографічну колонку, при цьому компонент суміші, що має найменшу сорбційну здатність, першим з'являється на виході колонки. Отже, фронтальний метод хроматографії дозволяє виділити із суміші тільки один компонент, що має найменшу сорбційну здатність, а решта компонентів суміші неможливо виділити.

Перевагами фронтального методу хроматографії є простота, а також відсутність елюента при проведенні аналізу.

Особливістю витисного методу хроматографії є те, що в хроматографічній колонці перенесення суміші відбувається потоком речовини-розчину, яка має сорбційну здатність кращу, ніж компоненти суміші і називається витискувач. Хроматографічну колонку, що заповнена сорбентом, попередньо промивають рухомою фазою, а потім вводять порцію суміші, яку треба аналізувати, після чого пропускають потік рухомої фази,

що містить витискувач. Компоненти суміші переміщуються вздовж шару сорбенту попереду фронту витискувача, причому порядок розташування компонентів визначається їх сорбційними властивостями.

Недоліком витискного методу хроматографії є потреба регенерації сорбенту, а також те, що зони окремих компонентів щільно прилягають одна до одної.

Метод термічної десорбції є окремим випадком витискного методу, коли компоненти суміші рухаються під дією температурного поля, яке переміщується.

Класифікація по способу апаратурного оформлення враховує способи розміщення нерухомої фази в апаратурі (колоночна і площинна) хроматографії. Колоночний варіант є найбільш розповсюдженим серед промислових хроматографічних аналізаторів, його особливістю є хроматографічна колонка у вигляді трубки, яка заповнена сорбентом. Рухома фаза і проба, що аналізується, рухаються вздовж шару сорбенту, при цьому відбуваються процеси сорбції і десорбції при взаємодії компонентів суміші з зернами сорбенту, що призводить до розділення компонентів суміші.

Варіантом колоночної хроматографії є капілярна хроматографія, особливістю якої є те, що нерухома фаза наноситься на внутрішні стінки капіляра. Капілярна хроматографія застосовується для аналізу мікродоз багатокомпонентних сумішей.

В тонкошаровій хроматографії порошкоподібний твердий сорбент наносять тонким шаром на пластинку, а рідка рухома фаза рухається вздовж цього шару-це так звана площинна хроматографія. Метод має відмінності від колон очної хроматографії: мала тривалість аналізу, велика ефективність розділення, можливість аналізувати малу кількість речовин, простота експерименту. Метод ефективно працює у всіх варіантах хроматографії, крім тих, коли рухомою фазою є газ.

В залежності від мети проведення хроматографічного процесу розрізняють аналітичну, неаналітичну, препаративну і промислову хроматографію.

Аналітична хроматографія застосовується для визначення якісного і кількісного аналізу суміші речовин. Використовуються два основних методи хроматографічного визначення складу суміші речовин:

- метод вихідної кривої, застосований на неперервному визначенні властивостей потоку, що виходить із хроматографічної колонки;
- метод шару, що базується на визначенні зміни властивості суміші по довжині сорбційного шару.

Неаналітична хроматографія-метод дослідження фізико-хімічних характеристик речовин при використанні хроматографічної апаратури. Неаналітична хроматографія застосовується для дослідження властивостей розчинів, кінетики хімічних процесів, властивостей каталізаторів і адсорбентів.

Препаративна хроматографія застосовується для розділення суміші речовин з метою отримання чистих речовин, які не містять домішок. В цьому випадку на перший план виходить чистота речовини, що отримується на виході хроматографічної установки, а також продуктивність установки.

Промислова хроматографія використовується для отримання чистих речовин в великій кількості, а також в системах автоматичного керування технологічними процесами. В цьому варіанті хроматографії на виході хроматографічної колонки фіксується концентрація одного із компонентів суміші, від якої залежать параметри технологічного процесу.

7.2. Схемні рішення хроматографічних аналізаторів

Хроматографічні аналізатори умовно можна поділити на дві групи:

– хроматографічні аналізатори, що призначені для вирішення конкретної аналітичної задачі;

– універсальні хроматографічні аналізатори, що призначені для вирішення різноманітних аналітичних задач.

Аналізатори першої групи, як правило, є засобами вимірювання з відповідними значеннями метрологічних характеристик.

Універсальні хроматографічні аналізатори реалізуються поєднанням спеціальних підсистем (декілька хроматографічних колонок з необхідними насадками, дозаторів, детекторів тощо). Метрологічні характеристики універсальних хроматографічних аналізаторів визначаються метрологічними характеристиками підсистем.

Схема комбінована структурна газового хроматографа приведена на рис.7.2.

Газовий балон містить рухоми інертну фазу (газ-носії), найчастіше гелій, азот, аргон, повітря та інші. За допомогою редуктора, що зменшує тиск газу до необхідного, газ-носії поступає в колонку, яка є трубкою, заповненою сорбентом або іншим хроматографічним матеріалом, що грає роль нерухомої фази. Газ-носії з балона надходить у блок підготовки газів, де відбувається його очищення, встановлюється швидкість, тиск.

Захопивши пари аналізованої проби, газ-носії надходить у хроматогра-

фічну колонку-металеву чи скляну довжиною від 0,5 до 4 м і діаметром 2...8 мм, заповнену гранульованою насадкою. Щоб уникнути конденсації парів проби колонку поміщають у термостаті.

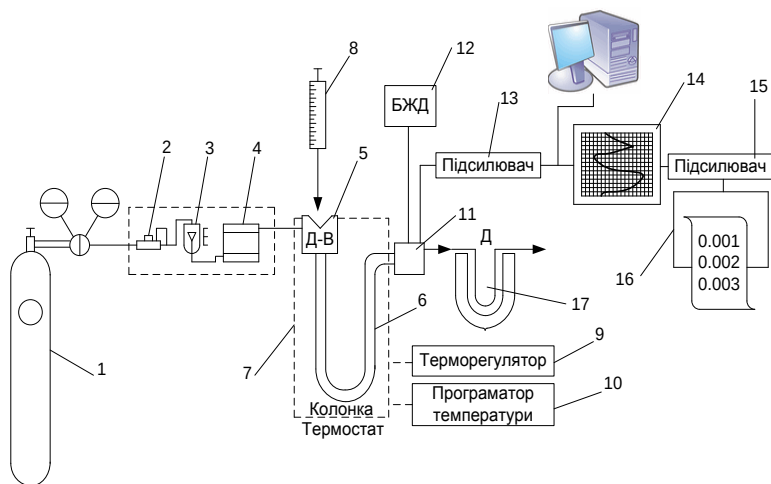


Рис.7.2 Схема комбінована структурна газового хроматографа. 1 — балон зі стисненим газом-носієм; 2 — стабілізатор витрат; 3 — вимірювач витрат; 4 — дросель; 2, 3, 4-блок підготовки газів; 5-дозатор-випарник; 6-розділювальна хроматографічна колонка; 7-термостат; 8-мікрошприц; 9-терморегулятор; 10-блок програмування температур; 11-детектор; 12-блок живлення детектора; 13-підсилювач; 14-вторинний самозаписуючий прилад; 15-інтегратор; 16-пристрій для друкування хроматограм.

Для створення перепаду тиску через колонку хроматограф приєднують до джерела зі стисненим газом 1 (балонна або лабораторна лінія зі стисненим газом). Потік газу-носія повинен проходити з постійною й певною швидкістю, тому на вході колонки на лінії газу-носія встановлюють регулятор і стабілізатор витрат газу-носія 2 і вимірник витрат газу 3. Якщо газ-носіє забруднений небажаними домішками, то встановлюється ще фільтр 4. Таким чином, на вході в колонку підключається ряд пристроїв, часто з'єднаних в один блок (блок підготовки газу), призначення якого-установка, стабілізація, вимірювання і очищення потоку газу-носія.

На вході в колонку установлюється пристрій для введення суміші в колонку-дозатор-випарник 5. Звичайно суміш вводять мікрошприцем 8 через термостійке гумове ущільнення у дозаторі, газові проби вводять дозуючим шестиходовим краном.

Проба суміші, введена в дозатор, захоплюється потоком газу-носія (якщо проба-рідина, то вона попередньо переходить у дозаторі-випарнику в пароподібний стан) і направляється в хроматографічну колонку 6. Компоненти суміші будуть із різною швидкістю проходити по колонці. Речовини, які є слабкими сорбентами, будуть проходити з більшою швидкістю й виходити першими. Сильносорбовані речовини будуть проходити по колонці повільніше. Якщо обрано досить селективний сорбент і підбрані оптимальні умови, то на виході колонки компоненти суміші будуть повністю розділені. Детектор 11 реєструє присутність розділених компонентів у газі-носії. Ці сигнали реєструються на шкалі вторинного самописного приладу 14 або дисплея у вигляді вихідних кривих (піків). Для забезпечення стабільного режиму роботи детектора використовується блок живлення 12. Висота (площа) піка на хроматограмі пропорційні кількості (концентрації) компонента в суміші.

Вихідний газовий потік містить зони окремих компонентів, які розділені зонами чистого газу-носія і відрізняється від них по електричній провідності чи іншими параметрами.

Вимір цих параметрів на виході із колонки дозволяє визначити відносний зміст компонента в суміші.

Конструктивно випарник, термостат і детектор поєднують в один блок, називаний блоком аналізатора.

Детектор — каторометр виявляє в газовому потоці окремі зони завдяки різниці їх теплопровідностей. Як чуттєвий елемент у ньому застосовується вольфрамова нитка, що нагрівається постійним струмом. Газ-носії, омиваючи нитку, відводить теплоту з постійною швидкістю. Якщо в газовому потоці з'являється речовина, теплопровідність якої відрізняється від

теплопровідності газу-носія, то швидкість відводу теплоти змінюється. Це приводить до зміни температури, а отже, і електричної провідності нитки, що у свою чергу викликає появу електричного сигналу.

Інший метод виявлення в газовому потоці окремих зон базується на застосуванні полум'яно-іонізаційного детектора, який складається із двох електродів, між якими горить водневе полум'я. У випадку чистого газу-носія електрична провідність полум'я дуже мала. При проходженні газового потоку, що містить органічні сполуки, останні згоряють, при цьому електрична провідність міжелектродного простору збільшується.

Газ-носіє подається з балона під певним постійним тиском, який встановлюється за допомогою спеціальних клапанів, а швидкість потоку залежить від розміру колонки і, як правило, складає 20—50 мл/хв.

Рідкі проби вводять спеціальними інжекційними шприцами в потік газу-носія (у випарник) через мембрану з силіконової гуми. Проба повинна випаровуватися практично миттєво, тому дозуючий пристрій хроматографа забезпечений нагрівачем, що дозволяє підтримувати температуру дозатора приблизно на 50°C більшою за температуру колонки.

Здатність речовин до сорбції залежить від температури, тому колонку поміщають у спеціальну камеру-термостат, температура якої підтримується терморегулятором 9. При потребі температура колонки може змінюватися по певній програмі за допомогою блоку програмування температури 10.

7.3. Основні елементи і вузли хроматографічних аналізаторів

7.3.1. Джерела постійного потоку

При виборі газу-носія варто враховувати, що природа газу-носія впливає як на характеристики розподілу компонентів

аналізованої суміші в хроматографічному стовпчику, так і на параметри роботи детектора. Тому оптимальний для даного детектора носій не завжди є найкращим з погляду забезпечення високоефективного розподілу речовин аналізованої суміші, і навпаки.

Основні вимоги до газу-носія:

- газ-носії повинен забезпечити оптимальний розподіл компонентів суміші;
- газ-носії повинен забезпечити максимально можливу чутливість детектора;
- газ-носії повинен характеризуватися хімічною інертністю щодо компонентів суміші, наповнювача хроматографічного стовпчика, матеріалу, з якого виготовлений стовпчик і магістралі, яка підводить газ;
- газ-носії повинен мати досить високий ступінь чистоти;
- газ-носії повинен мати невелику в'язкість для підтримання мінімального перепаду тиску в стовпчику, та мінімальної різниці тисків газу-носія на вході в стовпчик і на виході з нього;
- газ-носії повинен бути вибухобезпечним;
- газ-носії повинен бути досить дешевим.

Звичайним способом очищення газу-носія від домішок(вода, кисень, органічні сполуки) є пропускання газу через осушувальний стовпчик, заповнений силікагелем, молекулярними ситами й активованим вугіллям.

Для очищення гелію використовують молекулярні сепаратори, мембрани або низькотемпературне очищення.

Для видалення кисню з газу-носія найчастіше використовують каталізатори, що містять, наприклад, мідно-магнієвий силікат.

Для очищення аргону використовують молекулярні сита марки 5А або 13Х. Процес активування сит проводять при 250 — 300° С протягом 2-3 годин.

Деякі гази-носії використовуються як допоміжні гази з метою забезпечення функціонування детекторів. Наприклад, водень і повітря — для роботи полум'яно-іонізаційного детектора

Іноді для придушення підвищеної адсорбційної активності носія використовують добавки пару води до газу-носія. Основні характеристики газів-носіїв наведені в таблиці 7.1.

Таблиця 7.1 Основні характеристики газів-носіїв

Газ-носії	Характеристика властивостей
азот	переваги-висока в'язкість, що спричиняє до низьких коефіцієнтів дифузії речовини у газовій фазі і, як наслідок, малий розмив піків; простота очищення; низька вартість; безпека в роботі недоліки-низька теплопровідність, близька до летучих вуглеводнів, що спричиняє низьку чутливість детектора по теплопровідності й необхідність використання дорогих детекторів (полум'яно-іонізаційних, електронно-захватних)
водень	переваги-висока теплопровідність, що забезпечує високу чутливість детектора до теплопровідності, легко виходить у чистому виді електролізом. недоліки-низька в'язкість, і як наслідок значна дифузія, і розмивання поділювальних зон речовин; вибухонебезпечність при витоку
гелій	переваги —теплопровідність близька до водню, безпека в роботі, недоліки-низька в'язкість
аргон	переваги-доступний, не дуже дорогий; використовується для забезпечення роботи іонізаційних детекторів недоліки —низька теплопровідність
вуглекислий газ	переваги-доступний, дешевий; забезпечує функціонування інтегральних детекторів недоліки-низька теплопровідність
повітря	переваги-доступний, дешевий недоліки-низька теплопровідність; наявність кисню, що може приводити до зміни властивостей.

Джерелом повітря може бути як компресор, так і балон зі стисненим газом. У блоці підготовки газів перебувають утримувачі із силікагелем, призначені для осушки газів. Необхідна для роботи швидкість газів установлюється на кожній лінії роздільно голчастими вентилями точного регулювання й вимірюється на виході із блоку витратоміром. Співвідношення кількості газу, водню й повітря для полум'яно-іонізаційного детектора становить 1:1:10. Швидкості подачі водню й повітря повинні бути відповідно (25-30) і (400-500) $\text{см}^3/\text{хв.}$, а метану — близько 30 $\text{см}^3/\text{хв.}$ У випадку роботи з набивними колонками необхідна кількість газу-носія надходить у детектор з газохроматографічної колонки.

Використання капілярних колонок, що працюють при об'ємній швидкості (0, 3-3,0) $\text{см}^3/\text{хв.}$ (залежно від діаметра й температури газохроматографічної колонки, тиску газу-носія на вході), вимагає введення в потік газу, що надходить у пальник детектора, додаткової кількості газу для дотримання зазначеного вище співвідношення.

Для цієї мети використовують додаткову лінію, в яку через трійник по-дається близько 30 $\text{см}^3/\text{хв.}$ інертного газу.

Основними елементами цієї системи є дросель, стабілізатор і регулятор витрат.

Дросель — пристрій, що дозволяє змінити витрату (об'ємну швидкість) газу-носія шляхом зміни аеродинамічного опору каналу, по якому тече газ.

Дросель не стабілізує тиск на виході, він лише знижує вхідний тиск. Використання цього пристрою для установки витрати можливо тільки при постійному вхідному тиску газу.

Оскільки точність задання витрат є функцією постійного перепаду тиску й постійної швидкості потоку газів, всі гази проходять через регулятори тиску, а газ-носії проходить ще й через регулятор швидкості потоку.

Стабілізатор витрат являє собою пристрій, підтримуючий на виході по-стійний тиск при мінливому надлишковому тиску на вході (наприклад, при тиску, що постійно знижується в сталевому балоні в міру витрати газу) з одночасним відбором газу.

Робота всіх регуляторів тиску заснована на принципі рівноваги сил. Для виготовлення всіх деталей вибирають матеріали з мінімальним коефіцієнтом теплового розширення. Якщо виникає необхідність прецизійної роботи, регулятор тиску треба термостатувати.

Регулятор витрат газу (швидкості потоку) являє собою пристрій, що підтримує постійну швидкість потоку газу також при зміні величини пневматичного опору на виході з регулятора. Звичайно використовують два принципи конструкції регуляторів: мембранний і із вставною мікродіафрагмою, які застосовуються разом з регуляторами тиску. В обох випадках зміни об'ємної швидкості потоку не перевищують 0,2%.

7.3.2.Хроматографічні колонки

Основне завдання хроматографічної колонки полягає в тому, щоб розділити багатокомпонентну суміш, яка аналізується, на серію послідовних бінарних сумішей.

Хроматографічні колонки відповідно до їх призначення розділяються на колонки аналітичні, колонки препаративні й так звані передколонки.

Головне призначення аналітичної хроматографічної колонки полягає в тому, щоб розділити багатокомпонентну суміш на серію бінарних сумішей для встановлення складу суміші та кількісного вмісту кожного з компонентів.

Препаративні хроматографічні колонки призначені для одержання методами газової хроматографії в чистому виді необхідних кількостей тих або інших компонентів, що є присутніми в пробі, яка введена в колонку.

Передколонки дозволяють вирішити завдання попереднього вилучення з досить великих об'ємів проби тих компонентів, які заважають поділу.

Найбільший інтерес представляють хроматографічні колонки аналітичного призначення.

Серед аналітичних колонок в залежності від величини внутрішнього діаметра та способу розміщення нерухомої фази можна виділити такі групи:

насадочні колонки, що характеризуються розміром внутрішнього діаметра 2-5 мм;

- мікронасадочні колонки з величиною внутрішнього діаметра 1.0 -2.0 мм;
- макрокапілярні колонки з величиною внутрішнього діаметра 0.3 — 0.5 мм;
- мікрокапілярні колонки з величиною внутрішнього діаметра 0.10 — 0.25 мм.

Капілярні колонки, в свою чергу, можна додатково розділити наступним чином:

- колонки, що містять нерухому рідку фазу безпосередньо на гладких внутрішніх стінках колонки;
- колонки, що на гладких внутрішніх стінках містять шар пористого сорбенту;
- колонки, що на внутрішніх стінках містять твердий носій, просочений нерухомою рідкою фазою;
- колонки, у яких нерухома рідка фаза хімічно пов'язана із внутрішньою поверхнею капіляра.

Основні вимоги до матеріалу колонки:

- матеріал колонки не повинен бути хімічно активним;
- матеріал колонки повинен забезпечувати можливість виготовлення колонок необхідної форми;
- матеріал колонки повинен витримувати нагрівання до потрібної температури.

З насадочних колонок найбільш зручні у виготовленні й експлуатації металеві колонки з нержавіючої сталі, міді, алюмінію.

Довжина насадочних колонок звичайно від 1 до 3 м, рідше до 10 м. Форми колонки — пряма, U- подібна, W- подібна, спіральна. Довжина й форма насадочних колонок визначаються, як правило, розмірами термостата.

При виготовленні спіральних колонок звичайне відношення радіуса спіралі до радіуса колонки порядку 80.

Капілярні колонки виготовляють переважно зі скла, тому що скло має найменшу адсорбційну й каталітичну активність. Колонки, виготовлені з міді, нержавіючої сталі, застосовують в основному для аналізу вуглеводнів.

З 1977 року широко застосовуються капілярні колонки із кварцу. Їх перевага полягає в низькому вмісті оксидів металів — лужних, алюмінію, заліза, бору. Для додання капілярним колонкам додаткової міцності їхня зовнішня поверхня покривається лаком.

Характеристика капілярних колонок є функцією квадрата внутрішнього діаметра трубки. Малі внутрішні діаметри (0,25 мм) мають високу ефективність. Капілярні колонки істотно підвищують ефективність поділу. Рідка фаза наноситься безпосередньо на стінку капіляра, що у цьому випадку відіграє роль носія. У капілярній колонці істотно зменшується опір потоку газу, тому можливо збільшити довжину колонки і підвищити в такий спосіб ефективність поділу. Значно зменшується в капілярній хроматографії об'єм проби для аналізу й скорочується тривалість аналізу.

Значний клас хроматографічних колонок становлять препаративні колонки. Внаслідок свого призначення-одержання великої кількості особливо чистих речовин — хроматографічні колонки цього класу мають великий внутрішній діаметр (від 10

мм і більше) і довжину від одного до десятків метрів. Основний матеріал для їхнього виготовлення — нержавіюча сталь.

7.3.3. Дозатори

Дозатори є складовою частиною хроматографа і призначені для введення в хроматографічну колонку точно обраної кількості аналізованої проби. Загальні вимоги до дозаторів:

відтворюваність введення проби (бажано не нижче 1-2%),
збереження складу проби,
введення проби повинно відбуватися швидко.

Розрізняють дозатори для введення газоподібних, рідких і твердих проб. Для швидкого введення газоподібних проб використовують мікрошприц та крани (мембранні, золотникові, поршневі й поворотні).

У сучасних лабораторних хроматографах найчастіше застосовуються поворотні крани. Такий кран складається з нерухомого корпусу зі штуцерами для підведення газу-носія і суміші та поворотної втулки з каналами, які з'єднують лінії газу-носія і суміші. Крани можуть бути 6, 8, 10 і навіть 14-ходові (або портові). Найчастіше для дозування застосовуються 6-ходові крани. Поворот крана може проводитися вручну або автоматично, електричним або пневматичним приводом. При виготовленні крана використовуються нержавіюча сталь, тефлон, наповнений тефлон тощо.

Рідкі проби вводяться в газові хроматографи мікрошприцями на 1, 5, 10, 50 мкл через термостійке гумове ущільнення випарника. Величина проби легко регулюється в широких діапазонах. Шприци порівняно недорогі й зручні для очищення.

Недоліком мікрошприців є мала механічна міцність. Відтворюваність введення проб становить 1,5-2,5% (залежно від досвіду оператора).

Для дозування порошкоподібних проб запропоновані спеціальні мікро-шприци, усередині яких є твердий металевий плунжер, що видавлює пробу в інжектор.

Автоматичні дозатори дозволяють виключити помилки, пов'язані з дозуванням вручну, підвищити відтворюваність результатів і забезпечити безперервну роботу аналітичного приладу. Такі дозатори з успіхом застосовуються при аналізі серій аналогічних по складу проб.

Ємності із пробами поміщають в колектор, який обертальним або поступальним рухом переміщає одну пробу за іншою, підводячи її під голку мікрошприца. Спеціальний пристрій занурює голку у пробу. Цей же пристрій набирає пробу, переміщає шприц, розташовує його над інжектором, проколює голкою перегородку інжектора, вводить пробу, встановлює шприц над колектором з чистим розчинником, промиває голку й чекає наступної команди.

Спеціальні дозуючі пристрої підрозділяються на газові крани, газові штоки, газові петлі. Схема пристрою газового крана приведена на рис . 7.3.

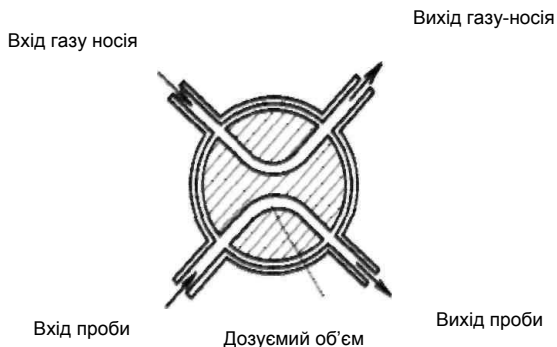


Рис. 7.3 Схема пристрою газового крана

На рис. 7.4 приведена схема дозуючого пристрою з рухомим штоком.

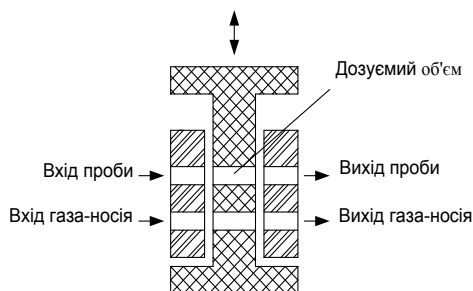


Рис.7.4. Схема пристрою газового штока

Основним недоліком обох конструкцій є неможливість зміни величини об'єму дози.

Цього недоліку позбавлений кран-дозатор зі змінними дозуючими газови-ми петлями. Схема крана-дозатора наведена на рис. 7.5.

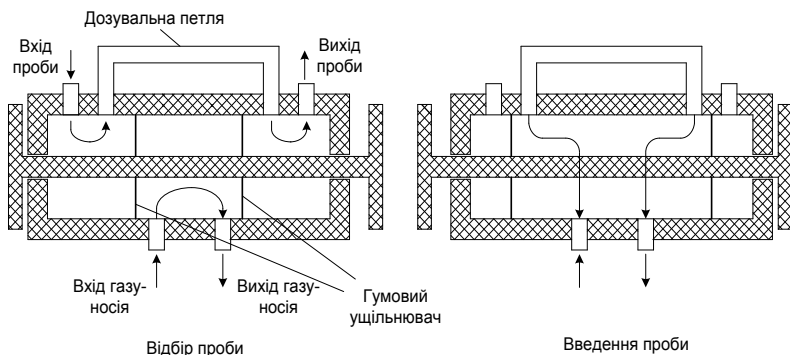


Рис. 7.5 Пристрій газової петлі

Система програмування температур необхідна для підтримування оптимального температурного режиму хроматографічних колонок, детекторів, дозуючих пристроїв. Найбільш жорсткі вимоги пред'являються до системи термостатування хроматографічних колонок. Температура детекторів і дозуючих пристроїв повинна бути, як правило, на 30-50⁰С вищою за температуру колонок.

Більшість вітчизняних і закордонних хроматографів забезпечуються повітряними термостатами. Він представляє собою камеру з подвійними стінками, простір між якими заповнено теплоізоляційним матеріалом. Вентилятор створює інтенсивний потік повітря, що проходить через секції з електричними нагрівачами і внутрішньою камерою термостата, в якій розміщені термостатовані елементи. Температурний режим термостата встановлюється регулюванням потужності нагрівачів.

Термостати можуть працювати як в ізотермічному режимі, так і в режимі програмування (рис. 7.6).

При роботі термостата в програмному режимі зміна температури колонок задається програмно. Найчастіше використовується лінійний варіант (постійна швидкість підвищення температури) або режим, при якому ділянки підвищення температури чергуються з ізотермічними.

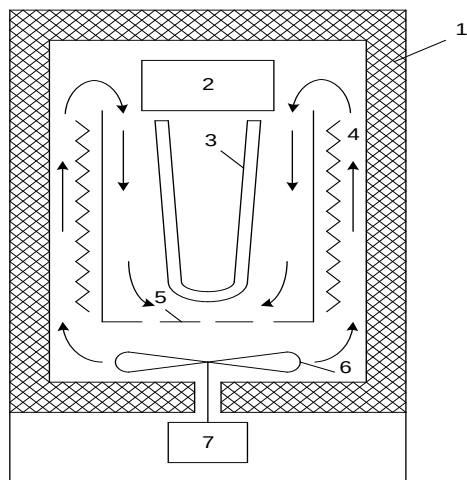


Рис. 7.6 Схема програмування температури.

1 — теплоізоляція; 2 — детектор; 3 — колонки; 4 — нагрівач; 5 — захисна сітка; 6 — вентилятор; 7 — електродвигун.

7.3.4. Детектори

Хроматографічний детектор призначений для виявлення й вимірювання концентрації компонентів у потоці рухомої фази на виході із хроматографічної колонки. Основні вимоги, що пред'являються до хроматографічних детекторів наступні:

- детектор повинен мати високу чутливість — реєструвати навіть малі зміни фізико-хімічних властивостей рухомої фази;
- величина сигналу детектора повинна змінюватися пропорційно зміні концентрації обумовленого компонента в рухомій фазі;
- детектор повинен реєструвати обумовлені компоненти по можливості миттєво (мати достатню швидкодію);
- характеристики детектора повинні бути таким, щоб виключити додаткове розмивання піків у детекторі;
- бажано, щоб показання детектора відбивали зміни фізико-хімічних властивостей рухливої фази тільки від неї складу.

Коли через детектор протікає газ-носіє, детектор видає, як правило, постійний сигнал, що реєструється у вигляді нульової лінії хроматографа. Зміни сигналу детектора, викликані проходженням через нього компонентів проби, фіксуються у вигляді серії піків. При цьому висота піка й площа піка характеризує кількість речовини в суміші.

Висота піка — це максимальне відхилення сигналу детектора від нульової лінії під час елюювання відповідної речовини.

Площа піка — площа під кривою запису сигналу — прямо пропорційна концентрації речовини за умови, що вона не розкладається і не реагує з іншими речовинами.

Застосування детектора забезпечується високою і селективною чутливістю до компонентів суміші та лінійністю градувальної характеристики.

Хроматографічні детектори поділяються на детектори інтегральні й детектори диференціальні.

Інтегральні детектори реєструють сумарну кількість всіх речовин, що виходять із хроматографічної колонки. Хроматограма суміші, за умови повного поділу компонентів, складається з ряду ступенів, які відділені один від одного ділянками, паралельними нульової лінії. Число ступенів на хроматограмі відповідає числу компонентів в суміші, а висота піка характеризує кількість даного компонента в суміші. Інтегральні детектори не вимагають спеціального калібрування.

Типовим прикладом інтегрального детектора є звичайна бюретка, заповнена розчином лугу й занурена відкритим кінцем у склянку із цим розчином. Як газ-носіє використовується вуглекислий газ, що реагує з лугом з утворенням гідрокарбонату. При цьому зміна положення верхнього рівня рідини в бюретці спостерігається лише при наявності в ній компонентів сумішей, що не реагують з лугом.

Схема пристрою інтегрального детектора наведена на рис.7.7, а вид хроматограми — на рис.7.8.

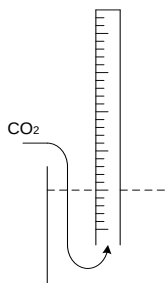


Рис. 7.7 Схема пристрою інтегрального детектора

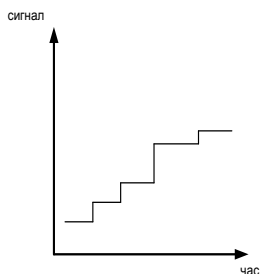


Рис. 7.8 Вид хроматограми при використанні інтегрального детектора

Диференціальний детектор дає відгук на збільшення концентрації кожного з компонентів залежно від часу. Сигнал диференціального детектора може бути пропорційний або концентрації обумовленого компонента в газі-носії, або потоку цього компонента, тобто кількості компонента, що попадає в камеру детектора за одиницю часу (рис. 7.9а). Для концентраційного детектора існує пряма пропорційність між величиною сигналу детектора і концентрацією компонента (рис. 7.9б).

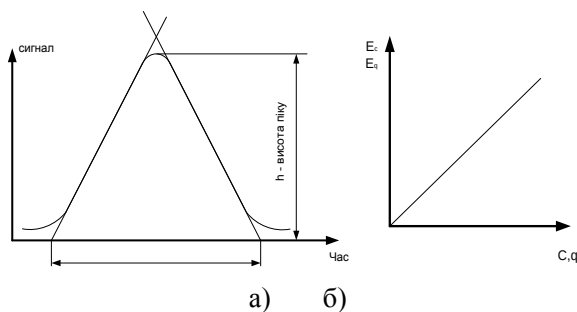


Рис. 7.9. Характер залежності сигналу диференціального (а) і концентраційного (б) детектора

Для концентраційного детектора площа піка обернено пропорційна швидкості потоку газу-носія й прямо пропорційна кількості компонента. Тому при збільшенні швидкості потоку газу-носія площа піка зменшується, а висота піка залишається

постійної. Концентрація компонента розраховується по площі піка.

Для потокового детектора з і збільшенням швидкості потоку газу-носія величина площі реєструємого на хроматограмі піка не міняється, а висота піка збільшується, оскільки при цьому збільшується потік аналізованого компонента. Площа піка обумовленого компонента в цьому випадку прямо пропорційна кількості речовини й швидкості потоку газу-носія. Кількість обумовленого компонента розраховується по величині площі піка.

Основні технічні характеристики детекторів:

- чутливість;
- лінійність (динамічний діапазон);
- інерційність (постійна часу, швидкодія);
- стабільність (рівень шуму й дрейфу);

Мінімальним сигналом, що піддається вимірюванню, прийнято вважати сигнал, висота якого в (2-5) разів перевищує рівень шумів.

Під лінійністю детекторів розуміють діапазон концентрацій, у межах яких спостерігається лінійність залежності сигнал — концентрація. Для визначення величини лінійності будують відповідний графік.

Під інерційністю (швидкодією, постійної часу) мають на увазі швидкість реагування детектора на швидку зміну концентрації на виході з колонки. У сучасних, особливо іонізаційних детекторах, постійна часу менша 0,1-0,01 с. У деяких катарометрах застарілих конструкцій постійна часу може становити близько 1с.

Рівень шуму нульового сигналу детектора визначається короткочасними флуктуаціями. Величину дрейф оцінюють протягом 1 години. Вимоги до цих показників такі: шум 0,5% робочої шкали і дрейф не більше 3% за годину.

У газових хроматографах використовують детектори різних типів: неселективні — катарометри, термісторні детектори, полум'яно-іонізаційні, електрохімічні; селективні — термоіонні, полум'яно-фотометричні й деякі інші. Повний комплект газового хроматографа включає 4-6 детекторів.

В основі функціонування всіх детекторів по теплопровідності лежать закономірності передачі тепла розігрітого чутливого елемента детектора в навколишнє газове середовище.

Залежно від особливостей чутливого елемента розрізняють два основних типи детекторів по теплопровідності:

- детектор із чутливим елементом у вигляді дротини або спіралі (катарометричний детектор),
- детектор із чутливим елементом, роль якого виконує термістор (термісторний детектор).

Катарометричний детектор являє собою суцільний металевий блок, в середині якого висвердлені дві однакові по конфігурації й об'єму камери. У центрі кожної камери містяться чутливі елементи детектора у вигляді дротинки чи спіралей з однаковими електричними характеристиками (рис. 7.11).

Через одну з камер протягом усього процесу протікає чистий газ-носіє, і ця камера виконує роль камери порівняння.

Друга камера підключається до виходу із хроматографічної колонки і є робочою камерою.

На чутливі елементи від стабілізованого джерела живлення подається однакова постійна напруга.

При контакті нагрітого чутливого елемента з газовим середовищем можливі 4 основних механізми теплових втрат.

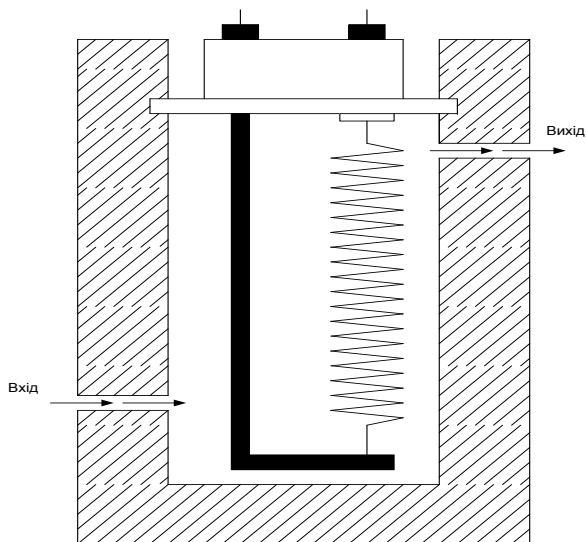


Рис. 7.11 Будова камер катарометра

Передача тепла від нагрітого чутливого елемента до більш холодної стінки камери детектора. Інтенсивність відводу тепла Q_1 в цьому випадку визначається величиною коефіцієнта теплопровідності газового середовища в камері.

Передача тепла від нагрітого чутливого елемента за рахунок конвекції газового потоку в камері детектора. При цьому основним джерелом теплових втрат є примусова конвекція. Інтенсивність втрат тепла Q_2 в цьому випадку визначається величиною теплоємності газового потоку.

Теплові втрати Q_3 за рахунок випромінювання прямо пропорційні різниці абсолютних температур нагрітого чутливого елемента й стінок камери детектора в четвертому ступені.

Теплові втрати Q_4 через контакти нагрітого чутливого елемента з провідниками, що підводять електричний струм.

Теплові втрати Q_1 і Q_2 становлять 75 % від загального теплообміну. Таким чином, зміна складу газового потоку в робочому середовищі детектора приводить до зміни сили струму, яку можна зафіксувати і виміряти.

На практиці використовують 4 режими роботи детектора по теплопровідності:

- режим постійного струму на чутливих елементах;
- режим постійної напруги на чутливих елементах;
- режим постійної температури чутливих елементів;
- режим постійної середньої температури чутливих елементів.

Встановлено, що найбільшу чутливість детектор по теплопровідності має в режимі постійної температури.

В режимах постійного струму й напруги лінійність підвищується при високих концентраціях речовин в зв'язку з більше високими втратами тепла на кінцях чутливих елементів.

Чутливість катарометрів залежить від природи газу-носія: для азоту, аргону, діоксиду вуглецю вона становить близько 10 мкг обумовленої речовини, для водню й гелію — близько 0,1 мкг. Оптимальним газом-носієм із цього погляду є водень, теплопровідність якого значно перевищує теплопровідність інших газів. Однак з метою безпеки частіше застосовується гелій.

Достоїнствами катарометра є простота, достатня точність і надійність у роботі. Однак через порівняно невисоку чутливість вони не застосовується для визначення мікродошок

Різновидом детектора по теплопровідності є термісторний детектор, в якому чутливим елементом є термістор у вигляді кульки діаметром близько 0.5 мм, виготовленої із суміші оксидів марганцю, кобальту, нікелю зі спеціальними добавками для одержання необхідних електричних характеристик. Термістор покривається тонкою скляною оболонкою для захисту від руйнуючої дії газу-носія й речовин, що аналізуються. За рахунок збільшення опору термістора може бути реалізована більше висока чутливість, чим у катарометра. Можливе створення мікродетектора з дуже малим об'ємом камери, а також комбінованого детектора (рис. 7.12).

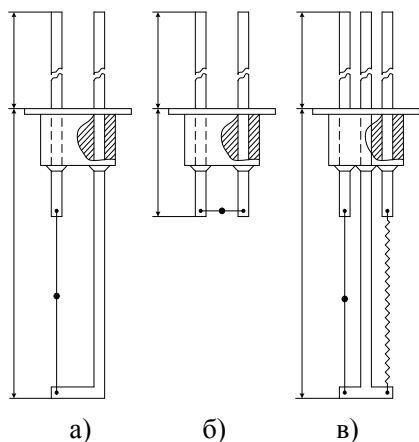


Рис. 7.12 Будова термісторного детектора а), мікродетектора б) комбінованого детектора в)

Полум'яно-фотометричні детектори (ПФД) дозволяють визначати сполуки із чутливістю до однієї мільйонної частки мкг. Принцип дії заснований на вимірюванні світіння водневого полум'я при згорянні в ньому фосфору і сірковмісних сполук. Аналітичним сигналом є ступінь поглинання атомами світла з певною довжиною хвилі. ПФД є селективним стосовно фосфору і сірковмісних речовин.

Конструктивно ПФД являє собою сполучення комірки з оптичною схемою вимірювання світлового потоку. Світловий потік проходить інтерференційний фільтр і надходить на чутливий елемент фотопомножувача. Вибір довжини хвилі визначається характером емісійного спектра полум'я сполук (максимуми при 526 нм і 394 нм).

Захист оптичних фільтрів від високої температури забезпечується спеціальною кварцовою насадкою, розміщеною над пальником у зоні водневого полум'я, або збільшенням відстані між зоною полум'я й фотопомножувачем.

Детектор електронного захоплення (рис.7.13) являє собою камеру з двома електродами (іонізаційна камера), у яку

надходить газ-носії, що пройшов через хроматографічну колонку. У камері газ-носії опромінюється постійним потоком β -променів, оскільки один з електродів виготовлений з матеріалу, що є джерелом випромінювання (ізотопи ^{90}Sr , ^{147}Pr , ^{85}Kr).

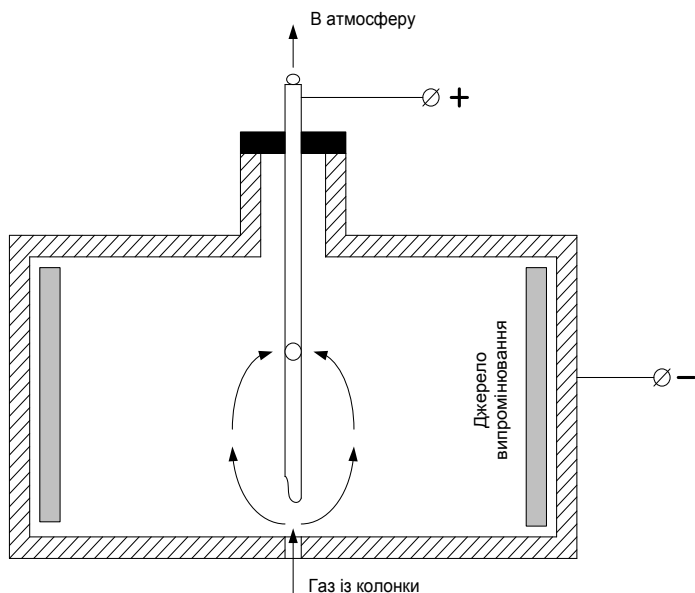


Рис.7.13 Детектор електронного захоплення

В детекторі відбувається реакція вільних електронів з молекулами певних типів з утворенням стабільних аніонів. В іонізованому газі-носії присутні тільки електрони, отже іонізаційний струм детектора зменшується. Використовуються аргонові і гелієві іонізаційні детектори. Недоліком аргонowego іонізаційного детектора є перевантаження сигналу, тобто лінійний динамічний діапазон не розповсюджується на область високих концентрацій. Гелієвий іонізаційний детектор використовується для визначення мікроконцентрацій (~10-5%) неорганічних речовин(кисню, азоту, аргону і оксидів вуглецю). Цей детектор реагує на сполуки, що містять галогени, фосфор,

сірку, нітрати, свинець, кисень. Чутливість приблизно така ж як і в полум'яно-фотометричного детектора.

Полум'яно-іонізаційні детектори більше чутливі, ніж катарометри. Вони здатні зареєструвати 0,0001 мкг. Принцип дії полягає в тому, що рухлива фаза після поділу компонентів суміші зміщується з воднем і надходить у форсунку водневого пальника, полум'я якого перебуває між електродами.

При згорянні органічних речовин рухливої фази утворюються іонізовані частинки, які заповнюють міжелектродний простір, в результаті чого опір знижується й струм зростає.

Полум'яно-іонізаційний детектор реагує практично на всі сполуки, крім водню, інертних газів, кисню, азоту, оксидів азоту, сірки, вуглецю, а також води, тобто нечутливий до речовин, які не піддаються іонізації у водневому полум'ї (рис 7.14).

Детектор являє собою камеру, у якій підтримується водневе полум'я, що є джерелом іонізації. У камеру вводяться необхідні для підтримки полум'я во-день і повітря: водень подається в детектор у суміші з газом-носієм через канал пальника, а повітря — через інший канал і розподіляється рівномірно дифузором. Пальник є одним з електродів, він ізолюваний від корпусу детектора й з'єднаний з джерелом стабілізованої напруги.

Другий електрод — колектор, розташований над пальником. В зовнішній ланцюг електроду детектора включений прилад, який вимірює струм між електродами детектора.

Корпус детектора звичайно являє собою металевий циліндр з можливістю зручного доступу до електродів і пальника детектора.

Пальник детектора звичайно виготовляють з нержавіючої сталі, нікелю чи кварцу. Пальник повинен мати термічну й хімічну стабільність і не повинен плавитися при температурі водневого полум'я.

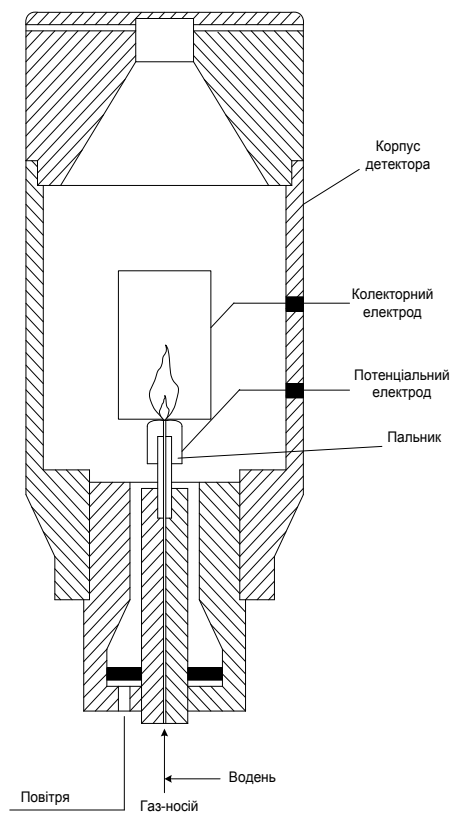


Рис. 7.14 Схема полум'яно-іонізаційного детектора

Форма полум'я має велике значення для роботи детектора й визначається його конструкцією. Варіанти взаємного розташування електродів і полум'я показані на рис. 7.15.

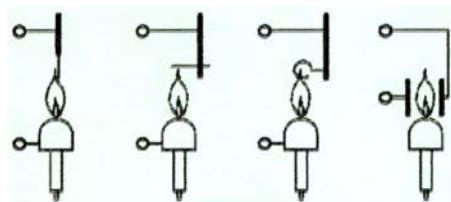


Рис. 7.15 Варіанти взаємного розташування електродів детектора

Існує певне співвідношення між витратами водню, повітря, газу-носія і діаметром сопла пальника. При роботі з насадочними колонками і при витраті газу-носія 30-50 см³ /хв цей діаметр становить 0.5-0.8 мм. Для капілярних колонок застосовують пальник з вихідним отвором діаметром близько 0.3 мм.

Електроди детектора з метою збільшення їх термічної й хімічної стабільності виготовляють із нікелю або нержавіючої сталі й полірують. Відстань між електродами визначається розміром полум'я й впливає на чутливість, рівень шумів та напругу живлення.

Оскільки полум'яно-іонізаційний детектор застосовується при температурах вище 500⁰С, до ізоляторів електродів пред'являються жорсткі вимоги. Їх виготовляють найчастіше з кераміки, а для додаткового охолодження обдувають потоком інертного газу.

Для одержання потрібної температури полум'я необхідно підтримувати правильне співвідношення між воднем і повітрям. Якщо буде мало повітря, це приводить до неповного згоряння водню й зменшенню чутливості, надлишок повітря приводить до збільшення шумів детектора, що пов'язане з появою турбулентності потоку. Чутливість полум'яно-іонізаційного детектора дуже висока стосовно всіх органічних речовин. Полум'яно-іонізаційний детектор є одним з найбільш лінійних детекторів у газовій хроматографії. Основні переваги полум'яно-іонізаційного детектора:

- чутливість на рівні 10-8 об'ємних % ;
- висока швидкодія;
- невеликий об'єм робочої камери;
- діапазон робочих температур до 4000 ⁰С;
- можливість використання дешевого газу-носія (азот);
- порівняно низька вартість детектора.
- Основні недоліки полум'яно-іонізаційного детектора:
- нечутливість до ряду сполук;

- деструктивність (руйнує пробу);
- вибухонебезпечність (водень);
- нелетучі продукти згоряння (Si₂) можуть відкладатися на електродах, порушуючи стабільність роботи.

Сучасні хроматографічні аналізатори характеризуються блочною конструкцією, широким набором детекторів та наявністю найрізноманітніших додаткових пристроїв. Процеси аналізу хроматограф, ідентифікація і кількісна обробка результатів виконуються за допомогою сучасної мікропроцесорної техніки і систем автоматичної обробки результатів вимірювання. Розробкою і серійним випуском хроматографічних аналізаторів займаються багато фірм США, Японії, Великої Британії, Франції, Росії, Голландії, Німеччини, Швеції, Швейцарії тощо.

Зокрема, в Російській Федерації в Дзержинському ОКБА розроблена серія універсальних лабораторних хроматографів «Цвет — 600», ЛХМ, ХПМ — 5, за допомогою яких проводять аналіз складних багатокомпонентних сумішей органічних і неорганічних з'єднань, екологічний контроль об'єктів навколишнього середовища (повітря, вода, ґрунт) і промислових викидів; аналіз параметрів речовин у хімічній, нафтохімічній, газовій, харчовій промисловості (у тому числі при сертифікації харчових продуктів), медицині, біології, судово-медичній експертизі тощо. Конструктивно ці хроматографи виконано у вигляді моноблоку, в якому розташовані системи газового і електричного живлення, термостат, система охолодження, випарник для насадочних або капілярних колонок, контролер керування температурними режимами, витратами газів, дискретними каналами тощо.

Одна із останніх розробок в серії «Цвет» — хроматограф «Цветаналитик» дозволяє створювати апаратно-програмні комплекси для складних аналізів багатокомпонентних органічних, неорганічних з'єднань на базі персонального

комп'ютера з програмним забезпеченням. Цей хроматограф забезпечує:

- автоматичне перемикання коефіцієнтів підсилення;
 - вихід хроматографа на режим і його відключення по програмі;
 - автоматичний контроль витрат і тиску газу по восьми лініям;
 - автоматичний підпал полум'я і контроль горіння;
 - одночасне проведення двох незалежних аналізів.
- Хроматографи «Биохром-1» (Російська Федерація) застосовуються в хімії, біології і медицині. Особливістю цього хроматографа є можливість проводити аналізи зі скляними капілярними колонками та наявність системи програмування.

Чеська фірма “Laboratorní Pstroje” випускає хроматографи серії «Хром», які мають термостат, що забезпечує температури до 400 °С з точністю до $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$. В термостаті розташовано дві колонки, які з'єднані з камерами полум'яно-іонізаційного детектора або катарометра.

Американська фірма “Perkin-Elmer” випускає хроматографи моделі «Сігма»: «Сігма-2», «Сігма-48», «Сігма-10». Хроматограф «Сігма-10» — станція хроматографічних даних, що ідуть від чотирьох хроматографів, має в своєму комплекті інтегратор та мікропроцесорний пристрій для автоматизації обробки всіх даних, що поступають в процесі роботи.

Німецька фірма «Ge Panametrics» випускає хроматографи моделі «GC». Одна із останніх розробок-модель «GC-2014»-може працювати як з насадочними, так і з капілярними колонками одночасно, забезпечує автоматичний контроль витрат і тиску газових потоків, функції самодіагностики, відстеження і зберігання інформації за допомогою програмного забезпечення.

7.4. Література до розділу

1. Айвазов Б.В. Введение в хроматографию.-М.: Высшая школа, 1983.-240с.

2. Грушка Э. и др. Количественный анализ хроматографическими методами./ Пер с англ.-М.: Мир, 1990.- 319с.
3. Лурье А.А. Хроматографические материалы: Справочник .-М.: Химия,1978. -439с.
4. Экспериментальные методы адсорбции и молекулярной хроматографии./ Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. 2-е изд.- М.: Изд-во МГУ,1990 -315с.
5. Гуревич А.Л. и др. Автоматический хроматографический анализ.-Л.Химия,1980.- 192с.
6. Хроматографический анализ окружающей среды./ Под ред. Р.П. Гроба.- М.: Химия, 1979.-606с.
7. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. 3-е изд.- М.: Химия, 1990.-351с.
8. Шведт Г. Хроматографические методы в неорганическом анализе. /Пер. с англ.-М.: Мир,1984.-254с.
9. Яворская С.Ф. Газовая хроматография-метод определения вредных веществ в воздухе и биологических средах.- М.: Медицина, 1972.-207с.

РОЗДІЛ 8. ТЕЛЕВІЗІЙНІ СИСТЕМИ ЕКОЛОГІЧНОГО МОНІТОРИНГУ

8.1. Телевізійні системи екологічного моніторингу

Серед засобів вимірювання, які можуть використовуватися для аналізу оптичних полів різноманітного походження, телевізійні системи мають найбільший показник інформативності.

При цьому наявний постійно зростаючий попит на засоби вимірювання з характеристиками, які можуть бути забезпечені тільки телевізійною системотехнікою. Робляться численні спроби вирішення важливих задач в астрономії, на транспорті, в металургійному виробництві, в лазерних та електронно-променевих технологіях обробки матеріалів, в медичній діагностиці тощо.

Телевізійні системи сьогодні успішно застосовуються також при вирішенні деяких екологічних задач, зокрема, для визначення площі та динаміки поширення нафтових забруднень акваторій, контролю берегової ерозії, руху мілин, виявлення аномалій стану рослинного покриву тощо.

Однією з болючих екологічних проблем, і в першу чергу, мегаполісів, є високий рівень забруднення атмосфери сумішшю різноманітних викидів та газів. Зокрема, для Києва величезної гостроти набула сьогодні проблема викидів ТЕЦ-5, Трипільської ТЕС, сміттєспалювального заводу «Енергія» та інших енергетичних об'єктів. Розширення міської забудови привело до того, що за певних метеоумов частина шкідливих викидів може випасти на житлові райони та зони відпочинку, тому проблема контролю забрудненості міського повітря викидами енергетичних об'єктів є актуальною і потребує комплексного підходу при виборі інструментальної бази.

Існуючі схеми екологічного моніторингу атмосфери базуються переважно на математичних моделях розповсюдження забруднювачів, а результати розрахунку співставляються з результатами вимірювань, отриманих в мережі розташованих за певною схемою контрольних точок.

Однак, ефективність таких схем екологічного моніторингу мегаполісу не може вважатися задовільною через низьку достовірність розрахункових моделей, що залежить від точності задання параметрів атмосфери, серед яких важливу роль відіграють дані про швидкість і напрям вітру в точці розташування джерела викидів. Основна причина цього в тому, що стан атмосфери та її стабільність у часі і просторі є складними, динамічними функціями висоти, тому моделювання поширення забруднень, яке базується на даних метеостанцій для фіксованих значень висоти, пов'язане з похибками, особливо при значній нестабільності атмосфери в ближній до джерела викидів зоні.

Але незважаючи на всі спроби застосування телевізійних систем для моніторингу атмосфери, значущих результатів в цьому плані поки що не отримано. В той же час саме телевізійні системи, які при достатньому контрасті викидів дозволяють в реальному часі отримувати інформацію про динаміку атмосфери на виході з труби і вздовж траси димового шлейфу, можуть забезпечити зменшення похибки моделювання, обумовленої нестабільністю атмосфери.

Застосування телевізійних систем перспективне також і з точки зору можливості компенсації додаткової похибки моделювання, яка виникає внаслідок того, що кожне потужне джерело викидів фактично є об'ємним, а не точковим. Справа в тому, що з метеостанцій неможливо отримати дані про динаміку атмосфери в межах об'ємного джерела забруднення. Отже, при значній нестабільності атмосфери в ближній до джерела викидів зоні похибки моделювання зростають.

Існуючими методами і засобами цю похибку неможливо ні зменшити, ні навіть оцінити. А телевізійна вимірювальна система, формуючи мегапіксельну виборку зображення димового шлейфу, дозволяє отримувати інформацію про динаміку атмосфери в ближній зоні в реальному часі.

Телевізійні системи екологічного моніторингу (ТСЕМ) можуть також ефективно використовуватися для автоматичного контролю прозорості атмосфери в межах великого житлового («спального») району або в заповідних зонах.

Очевидно, що склад конкретної системи обумовлюється специфікою задачі та типом світлоелектричного перетворювача (СЕП), але з врахуванням накопиченого на сьогодні досвіду створення і експлуатації телевізійних прикладних систем різноманітного призначення можна представити таку узагальнену структурну схему телевізійного засобу вимірювання (рис.8.1).



Рис.8.1 Узагальнена структура телевізійного засобу вимірювання

Основними модулями ТСЕМ як засобу вимірювання є оптична система, передавальна телевізійна камера, в яку входять СЕП і формувач сигналу, та комп'ютер.

8.2. Оптична система ТСЕМ

Важлива роль оптичної системи обумовлена як її місцем в структурі ТСЕМ, так і специфікою призначення, яка полягає в формуванні зображення у вигляді плоского оптичного поля заданих розмірів. Оптична система ТСЕМ формує первинне

зображення, здійснюючи при цьому спектральну та просторову селекцію, що при правильному підході збільшує відношення сигналу до шуму.

Вибором характеристик оптичної системи забезпечується необхідне збільшення, поле зору, спектральний діапазон, а також погодження динамічного діапазону СЕП з діапазоном змін яскравості об'єкту.

Оптична система взагалі може складатися з різних елементів, наприклад, призми, непрозорі або напівпрозорі дзеркала, діафрагми тощо, але обов'язковими елементами практично будь-якої оптичної системи формування зображення є світлофільтр і об'єктив.

Світлофільтр — оптична деталь, що змінює значення та спектральний розподіл потоку. Головними характеристиками світлофільтрів є коефіцієнт пропускання, гранична довжина хвилі, інтервал пропускання.

Коефіцієнт пропускання $\tau(\lambda)$ визначається відношенням пропущеного потоку до падаючого, причому $0 \leq \tau(\lambda) \leq \tau_{\max}$, де $\tau_{\max}$ — максимальний коефіцієнт пропускання для довжини хвилі $\lambda_{\max}$. Гранична довжина хвилі λ_r визначається як довжина хвилі, для якої $\tau(\lambda_r) = 0,1\tau_{\max}$. Інтервал пропускання $\lambda_1 \dots \lambda_2$ найчастіше визначається співвідношенням $\tau(\lambda_1) = \tau(\lambda_2) = 0,5\tau_{\max}$ (не виключаються також інші підходи до визначення граничної довжини хвилі та інтервалу пропускання).

В ТСЕМ можливе використання будь-яких типів світлофільтрів — інтерференційних, абсорбційних, дисперсійних, дифракційних. Інколи роль світлофільтра відіграє СЕП, крива спектральної чутливості якого характеризується різким спадом.

Якщо потік випромінювання з довжиною хвилі λ проходить послідовно через кілька світлофільтрів, кожен з яких характеризується коефіцієнтом пропускання $\tau_i(\lambda)$, то загальний коефіцієнт пропускання визначиться формулою

$$\tau_{\Phi}(\lambda) = \prod_{i=1}^n \tau_i(\lambda) \quad (8.1)$$

Оскільки об'єктив також є спектральним фільтром з коефіцієнтом пропускання $\tau_0(\lambda)$, то коефіцієнт пропускання оптичної системи

$$\tau(\lambda) = \tau_{\Phi}(\lambda)\tau_0(\lambda) \quad (8.2)$$

Основні характеристики об'єктива — фокусна відстань f' , відносний отвір ($\frac{D}{f'}$), кутове поле зору 2ω , коефіцієнт пропускання τ_0 .

Фокусну відстань визначають як відстань від точки, в якій промінь, що на вході в об'єктив був паралельним до оптичної осі, після проходження через об'єктив перетинається з оптичною віссю, до точки перетину оптичною віссю ближньої з головних площин. Фокусна відстань об'єктиву визначає масштаб зображення — при однакових відстанях до об'єкту його зображення буде тим більше, чим більшою буде фокусна відстань. Фокусна відстань обумовлює також довжину оптичної системи та світосилу, яка визначається як квадрат відносного отвору.

Кутовим полем зору 2ω називається подвоєне абсолютне значення кута між оптичною віссю та променем, який проходить через центр апертурної діафрагми та край польової діафрагми (апертурною діафрагмою називається діафрагма, яка обмежує пучок променів, що виходять з осьової точки предмета, а польовою — що обмежує розмір лінійного поля в площині зображень) (рис. 8.2).

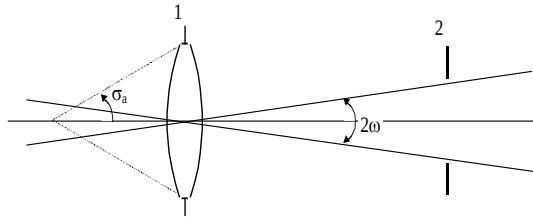


Рис.8.2 Кут поля зору: 1-апертурна, 2 — польова діафрагми

В залежності від кута поля зору об'єктиви умовно поділяються на три групи: з малим кутом — $2\omega < 20^\circ$; з великим — $2\omega > 60^\circ$; універсальні — $20^\circ < 2\omega < 60^\circ$. Окремо визначаються об'єктиви, кут поля зору яких може змінюватися, так звані панкратичні системи (варіооб'єктиви).

Об'єктиви з кутом поля зору понад 60° застосовуються в тих випадках, коли необхідно сформувати зображення загального плану при малих відстанях до об'єкту, а для формування детального зображення чи зображення віддалених об'єктів застосовуються об'єктиви з малим кутом поля зору.

8.3. Світлоелектричний перетворювач

СЕП визначає принципові можливості ТСЕМ, зокрема, спектральний діапазон та роздільну здатність. Найбільші перспективи щодо використання в задачах екологічного моніторингу мають прилади із зарядовим зв'язком (ПЗЗ) та піроелектричні відікони.

8.3.1. Прилади із зарядовим зв'язком

Дія формувачів відеосигналів на ПЗЗ базується на використанні структур “метал-діелектрик-напівпровідник” у вигляді матриці світлочутливих елементів. Величина заряду, накопиченого кожним елементом, несе інформацію про його

освітленість, а сам заряд передається від елемента до елемента шляхом подачі на відповідні електроди послідовності імпульсів.

Розмір ПЗЗ-матриці вибирається, як правило, близьким до значень 4.6×6.4 мм, 6.6×8.8 мм, що відповідає діагоналям — $1/3'$, $1/2'$.

Сучасна технологія ПЗЗ надзвичайно різноманітна і розгалужена. Обмежимося розглядом однієї з можливих схем реалізації ПЗЗ — технології, так званої трифазної. В трифазному ПЗЗ всі електроди з'єднані групами по три, а кожен електрод такої групи підключено до однієї з трьох фаз — ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 . Схема трифазного ПЗЗ показана на рис.8.3, а на рис.8.4 показані епюри фазових напруг.

Нехай в момент часу t_1 світловий потік генерує позитивні заряди в напівпровіднику. Ці заряди будуть накопичуватись під електродом №2, потенціал якого від'ємний по відношенню до потенціалу сусідніх електродів №1 і №3.

В момент часу t_2 електрод №3 набуває від'ємного потенціалу, потенціал електроду №2 підвищується, а потенціал першого залишається незмінним. Заряди починають перетікати від електроду №2 до електроду №3.

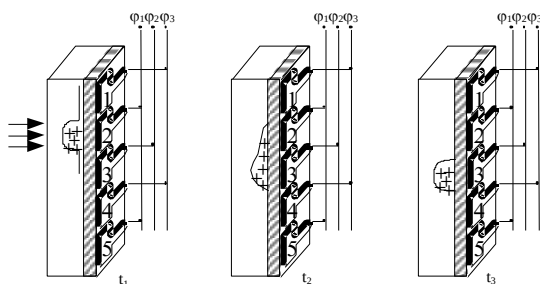


Рис.8.3. Трифазний ПЗЗ

В момент часу t_3 потенціали електродів №1, №2 і №4 додатні, потенціал електроду №3 від'ємний і заряд накопичується біля третього електроду. Отже, за час $(t_3 - t_1)$ заряд, який

сформувався біля електроду №2, перенесено до електроду №3. Відповідним чином відбувалося переміщення зарядів по всій структурі.

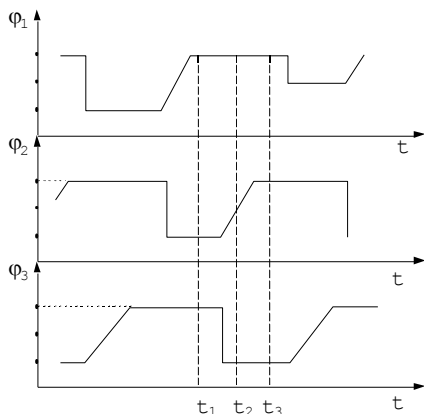


Рис.8.4 Епюри фазових напруг

Цикл напруг, зображений на рис.8.4 послідовно повторюється, заряди переходять від одного електроду до іншого і доходять до вихідного елемента, де сигнал приймається і підсилюється. Розглянута схема реалізується при формуванні сигналу лінійного ПЗЗ.

При формуванні зображення матрицею ПЗЗ найчастіше застосовується спосіб, коли на одній основі об'єднані дві матриці, чи одна матриця, поділена на дві секції з різними функціями (рис.8.5).

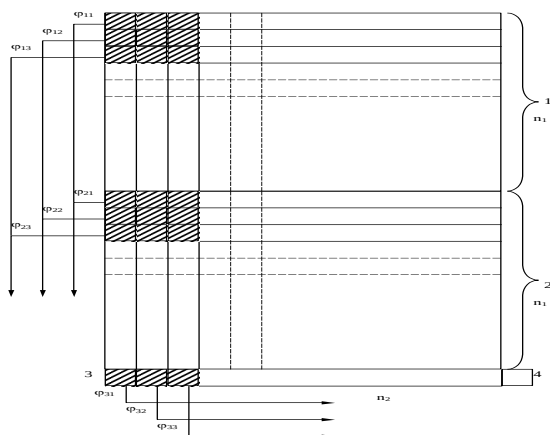


Рис.8.5 Схема передачі сигналу в ПЗЗ-матриці

На першу матрицю — генеруючу — падає світловий потік, а друга — матриця пам'яті — ізольована від світлового потоку і використовується для зчитування сигналу. Передача зарядів з першої до другої матриці відбувається аналогічним методом формування послідовності напруг.

Оптичне зображення формується в межах секції 1 протягом часу τ . Потім зарядова картина за допомогою імпульсів φ_{11} , φ_{12} , φ_{13} , φ_{21} , φ_{22} , φ_{23} переводиться в секцію 2. Секції розділені оптично, а їх електронна схема спільна. Перші цифри в позначенні імпульсів введені для наочності. Час передачі визначається співвідношенням $t_1 = n_1 / f_1$, де n_1 — кількість рядків в кожній секції, f_1 — частота передачі рядків. В секції 2 заряди рядками переводяться в регістр 3, та поелементно імпульсами φ_{31} , φ_{32} , φ_{33} на вихідний елемент 4. Час передачі одного рядка через вихідний елемент $t_2 = n_2 / f_2$, де n_2 — кількість елементів в рядку, f_2 — частота передачі. На передачу однієї зарядової картини на вихідний елемент потрібен час $t_3 = n_1 n_2 / f_2$. Час на перенесення заряду з першої до другої матриці та на його зчитування з другої матриці визначається співвідношенням

$$t_1 + t_3 = n_1 \left(\frac{1}{f_1} + \frac{n_2}{f_2} \right) \quad (8.3)$$

Очевидно, що $t_1 + t_3 \leq \tau$. Кількість елементів матриці може досягати мільйонів, але суттєвою перешкодою на шляху створення таких матриць є значний відсоток браку, який збільшується прямо пропорційно площі матриці. При цьому вартість ПЗЗ-камер з досконалими технічними характеристиками є високою.

До основних паспортних характеристик ПЗЗ належать: робоча освітленість E' -освітленість, яка забезпечує номінальні значення параметрів; область спектральної чутливості $\Delta S(\lambda)$ -інтервал між двома значеннями $\lambda_{\min}$ і $\lambda_{\max}$, для яких чутливість дорівнює $0,1S_{\max}$; нерівномірність сигналу N_c по полю зображення-відхилення сигналу від його середнього значення при однаковій освітленості мішені; роздільна здатність.

На рис.8.6 наведена характеристика спектральної чутливості ПЗЗ- матриці

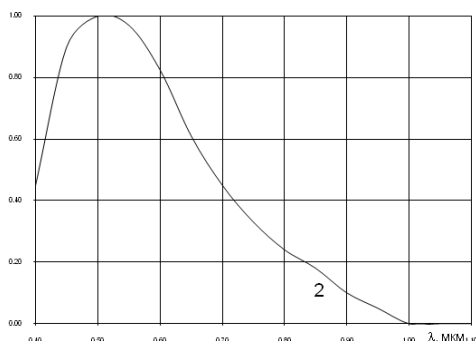


Рис.8.6 Спектральна характеристика ПЗЗ-матриці.

Завдяки безперервному вдосконаленню технології ПЗЗ мають великі перспективи як формувачі зображення в

телевізійних засобах контролю найрізноманітнішого призначення.

8.3.2. Піроелектричний відікон

Постійна увага до піровідікону (телевізійної передавальної трубки типу відікон, в якій мішень виконана з піроелектричного матеріалу) стає зрозумілою і доцільною з огляду на кілька особливостей.

Перша полягає в принциповій відмінності формування сигналу в піровідіконі, без врахування якої неможливе використання цього приладу в задачах аналізу. Справа в тому, що піроелектрична мішень — найчастіше, тригліцинсульфат ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$) — реагує тільки на нестаціонарний світловий потік. Отже, сигнал на виході піровідікону виникає у випадку відносного переміщення об'єкту і камери (режим панорамування), а також при штучному перериванні оптичного потоку, який падає на мішень (режим обтюрзації).

З одного боку, ця особливість є вадою піровідіконних систем, а з іншого — відкриває широкі перспективи для системотехнічних рішень. Наприклад, на основі піровідікону порівняно просто побудувати ефективну систему пасивної селекції об'єктів за їх швидкостями.

Друга особливість полягає в тому, що піровідікон здатен формувати зображення в спектральному діапазоні від 0.4 до 20 мкм без застосування охолоджуючих пристроїв. При цьому спектральна характеристика мішені практично рівномірна. Єдиним застереженням щодо робочої температури є можливість деполяризації мішені при температурі точки Кюрі, яка для піроматеріалів є порівняно низькою (49°C для тригліцинсульфату, 62°C для дейтерованого тригліцинсульфату).

В середньому інфрачервоному діапазоні сучасні піровідікони за чутливістю та роздільною здатністю перевершують всі фотоперетворювачі, поступаючись тільки тим,

які працюють при температурі рідкого азоту, а в далекому інфрачервоному піровідікон практично не має альтернативи.

Ці справді унікальні здатності відкривають широкі перспективи використання піровідікону в наукових дослідженнях та в задачах екологічного моніторингу.

Зараз є всі підстави стверджувати про початок нового періоду розвитку піровідіконної елементної бази. Особливо перспективною для застосування в задачах екологічного моніторингу видається розроблена російськими вченими трубка PEMET (Pyroelectric Modulation Effect Tube). В трубці PEMET використовується ефект модуляції потоку електронів полем зарядів, що створюється елементами мішені. PEMET має чутливість біля 100 мкА/Вт в режимі панорамування та до 10 мкА/Вт в режимі обтюрації, а роздільна здатність складає 400 ліній на растр, що наближає показники приладу до телевізійних.

8.4. Формування та перетворення сигналу

Телевізійна система може бути віднесена до класу оптико-електронних приладів, в яких інформація про структуру, стан та властивості об'єкта контролю, що міститься в випромінюванні, перетворюється в зображення. При цьому зображення може існувати у вигляді розподілу освітленості мішені СЕП, сукупності електричних сигналів, яскравості екрану або матриці цифрових кодів.

В загальному випадку зображення може утворюватись як власним так і невласним випромінюванням чи їх сумішшю. Строго кажучи, потік випромінювання завжди є сумішшю власного і невласного випромінювань, тобто такий поділ є досить умовним і визначається тільки співвідношенням відповідних компонентів в заданому спектральному діапазоні, що обов'язково повинно враховуватись при розробці методів дослідження зображень. При умові, що об'єкт непрозорий, а його температура значно вища за температуру середовища, превалює власне

випромінювання, а в інших випадках метод аналізу повинен враховувати, а при необхідності і забезпечувати компенсацію компонентів, утворених невласним випромінюванням.

Випромінювання елементарної поверхні об'єкта характеризується просторовими координатами x, y, z , координатою часу t , довжиною хвилі λ , фазою та кутами, що визначають площину поляризації. Коли некогерентне і неполяризоване випромінювання реєструється плоским приймачем, кількість просторових змінних зменшується до двох, а загальна сукупність характеризуючих потік аргументів — до чотирьох : x, y, t, λ .

Основною кількісною характеристикою оптичного поля, утвореного потоком в спектральному діапазоні $\lambda \dots \lambda + d\lambda$ з поверхні елементарного об'єму в тілесний кут, який спирається на вхідну апертуру приладу, може бути спектральна яскравість $L_\lambda(x, y, t)$. Отже, вхідним сигналом, який несе інформацію про структуру, властивості та стан об'єкту, є яскравість поверхні (спектральна яскравість).

Далі врахуємо, що в більшості важливих випадків характер оптичних полів дозволяє зробити припущення про їх незмінність за час τ формування сигналу, тобто

$$L_\lambda(x, y, t) = L_\lambda(x, y) \text{rect}(t, \tau), \quad (8.4)$$

$$\text{де } \text{rect}(t, \tau) = \begin{cases} 1, & t \in [0; \tau] \\ 0, & t \notin [0; \tau] \end{cases}$$

Це, зокрема, оптичні поля, утворені природними (гори, пустелі, ліс, поле) чи антропогенними (місто, село, кар'єр, промислова зона) ландшафтами, технологічними макро- і мікрооб'єктами, біологічними об'єктами тощо. Отже, оптичне поле, утворене некогерентним неполяризованим

випромінюванням, можна характеризувати тривимірною функцією яскравості $L(x,y,\lambda)$ або спектральною яскравістю $L\lambda(x,y)$.

Вигляд функції $L\lambda(x,y)$ в кожному конкретному випадку обумовлений внутрішнім станом об'єкту, властивостями його поверхні та характером взаємодії з оточуючими його тілами.

При дослідженні об'єктів за відбитим випромінюванням спектральна яскравість визначається так

$$L_{\lambda}(x,y) = \rho_{\lambda}(x,y)E_{\lambda}(x,y) \quad (8.5)$$

де $\rho_{\lambda}(x,y)$, $E_{\lambda}(x,y)$ — спектральний коефіцієнт відбиття та спектральна освітленість поверхні.

У випадку, коли прозорий об'єкт розташований між джерелом випромінювання і приладом, спектральна яскравість поверхні в точці з координатами (x,y) визначається у такий спосіб

$$L_{\lambda}(x,y) = k_{\lambda}(x,y)L_o(x,y) \quad (8.6)$$

де L_o — яскравість джерела випромінювання у напрямку на точку з координатами (x,y) ;

$k_{\lambda}(x,y)$ — спектральний коефіцієнт пропускання.

Якщо аналізується власне випромінювання об'єкту з температурою T , спектральна яскравість є функцією температури T і в точці (x,y) визначається через спектральну яскравість абсолютно чорного тіла $L_{\lambda}(T_{\lambda})$ при температурі T_{λ}

$$L_{\lambda}(T,x,y) = \varepsilon_{\lambda}(T,x,y)L_{\lambda}(T_{\lambda}), \quad (8.7)$$

де $\varepsilon_{\lambda}(T,x,y)$ — спектральний коефіцієнт випромінювальної здатності поверхні об'єкта в точці (x,y) .

Фізично робота ТСЕМ базується на послідовності перетворень потоку випромінювання, яке попадає у вхідну апертуру. Кінцевою ланкою цієї послідовності перетворень є

яскравість екрану приймального пристрою або цифровий сигнал, пропорційний значенню вхідного сигналу.

Перетворення освітленості мішені СЕП в первинні відеосигнали проводиться малими ділянками чутливої площини мішені-елементами розкладу. В сучасній науково-технічній літературі використовується також термін “піксел” (англ. скор. picture element). Розміри елемента розкладу (піксела) визначаються типом СЕП і знаходяться в межах від одиниць мкм до десятків мкм. Отже, фактично СЕП являє собою упорядковану матрицю, складену з великої кількості мікроприймачів. Ця обставина разом з порівняно малим часом формування сигналу від усієї матриці є принциповою особливістю телевізійних систем, яка відкриває перед ними широкі перспективи впровадження в наукові дослідження та технологічну практику, зокрема, в екологічні дослідження.

Власне, і концепція використання телевізійних систем для дослідження оптичних полів базується на припущенні про СЕП як про упорядковану сукупність ідентичних і незалежних елементів розкладу зображення. Відзначимо, що адекватність реальних характеристик та вказаного вище припущення забезпечується корекцією світлосигнальної характеристики та роботою ТСЕМ в діапазоні лінійності.

Перетворення вхідного сигналу відбувається в такій послідовності. Спочатку потік обмежується за рахунок вибору певного значення світлового діаметра об'єктива. Одночасно здійснюється спектральна фільтрація потоку елементами оптичної системи. Далі у відповідності із імпульсною характеристикою об'єктиву формується функція розподілу освітленості $E'(x', y', t)$ в чутливій площині, яка в загальному випадку є також функцією часу.

Якщо зміни яскравості (динаміка об'єкта) несуттєві за час формування кадру, то для функції $E'(x', y', t)$ можливе спрощення, яке було раніше застосоване щодо функції яскравості

$$E'(x', y', t) = E'(x', y') \text{rect}(t, \tau) \quad (8.8)$$

Така залежність освітленості від координати часу практично означає, що в межах інтервалу формування кадру $E'(x', y') = \text{const}$, що і використовується при подальшому розгляді.

Аналіз функції $E'(x', y')$ в межах її завдання може виконуватись інтегрально або шляхом виборки (формуванням сукупності відліків в заданих точках), що визначається системотехнікою власне приладів аналізу і здійснюється за рахунок розгортання (сканування), яке провадиться в межах чутливої площини СЕП.

Перетворення функції $E'(x', y')$ у сигнал розгортання — відеосигнал $A(t)$, відбувається у відповідності із законом розгортання $x' = x'(t)$; $y' = y'(t)$.

В робочому діапазоні СЕП значення відеосигналу в момент t пропорційні значенню освітленості в точці з координатами $x'(t)$, $y'(t)$, тобто $kE'[x'(t), y'(t)] = A(t)$. При цьому в телевізійній системі відбувається дискретизація зображення — наближене задання функції $E'(x', y')$ сукупністю її значень з утворенням еквівалентної матриці відеосигналу, кожний член якої визначається слідуочим співвідношенням

$$A_d[E(x', y')] = k \sum_i^N \sum_j^M E(i\Delta x, j\Delta y) \varphi(x', y') \quad , \quad (8.9)$$

де Δx , Δy — розмір пікселя по відповідній координаті,

$$\varphi(x', y') = \begin{cases} 1, & x' = i\Delta x, y' = j\Delta y \\ 0, & x' \neq i\Delta x, y' \neq j\Delta y \end{cases}$$

В вимірювальних телевізійних приладах відеосигнал перетворюється в цифрову форму з прив'язкою до координатної площини СЕП, а в тих, що призначені для візуалізації — в потік

випромінювання екрана електросвітлового перетворювача, яскравість якого в кожній точці пропорційна освітленості відповідного елемента розкладу СЕП.

Перетворення сигналу в цифрову форму відбувається шляхом застосування оператора квантування до кожного із значень матриці $A_d[E'(x',y')]$.

Результатом послідовного виконання над функцією $E'(x',y')$ операцій дискретизації та квантування є матриця, члени якої визначаються співвідношенням

$$A_k = \text{ent} \left[\frac{A_d[x',y']}{A_{\max}} \cdot 2^n \right], \quad (8.10)$$

де $A_{\max}$ — діапазон квантування;

n — кількість розрядів квантування.

На заключному етапі перетворень в комп'ютері виконуються операції з матрицею (8.10), мета та вид яких визначаються програмним забезпеченням.

Застосування телевізійних систем для розв'язання наукових і технологічних задач ґрунтуються на спільному методологічному підході — робиться припущення, що всі елементи цієї матриці формують сигнал однаково і незалежно один від одного. Проте існують фактори, обумовлені фізичними процесами та структурою СЕП, які, можуть суперечити такій концепції або накладати обмеження на її застосування. Так, ефективне використання телевізійних систем неможливе без урахування властивості всім без винятку передавальним камерам нерівномірності сигналу по полю зображення, яка полягає в тому, що при однаковій освітленості сигнали, утворені різними елементами розкладу, різняться між собою.

8.5. Нерівномірність чутливості

Неідентичність властивостей елементів розкладу, що утворюють СЕП, з точки зору перетворення освітленості в

електричний сигнал, визначається поняттями “розподіл” або “нерівномірність” чутливості і кількісно характеризується різними значеннями вихідного сигналу.

Розподіл чутливості по мішені ПЗЗ обумовлюється суто технологічними причинами. При цьому можлива наявність повністю дефектних елементів.

Необхідно розрізняти нерівномірність сигналу, обумовлену вищевказаними причинами, і нерівномірність сигналу, яка виникає внаслідок залежності освітленості ділянки мішені від кута ω між оптичною віссю об'єктива та віссю пучка, що падає на цю ділянку. Ця залежність описується формулою

$$E'_\omega = E'_0 \cos^4 \omega, \quad (8.11)$$

де E'_0 — освітленість осрової ділянки.

З практичної точки зору важливо те, що вказані фактори проявляються одночасно і їх сукупна дія приводить до результуючої нерівномірності сигналу, яку достатньо визначити експериментально.

Нерівномірність фону по полю зображення може розглядатися як частковий випадок нерівномірності сигналу.

Підсумкова нерівномірність чутливості по мішені СЕП, яка є наслідком сукупної дії багатьох факторів та зусиль по її компенсації, визначає придатність приладу до використання в задачах екологічного моніторингу. Оскільки в концептуальному плані нерівномірність чутливості суперечить уявленню про ідентичність мікроприймачів, які складають СЕП, то ця характеристика підлягає обов'язковому визначенню на початковій стадії досліджень.

Нерівномірність чутливості визначається в межах поля зображення чи певної його ділянки такою формулою

$$H = \frac{\Delta A}{2A}, \quad (8.12)$$

де ΔA — різниця між мінімальним $A_{\min}$ і максимальним $A_{\max}$ значеннями;

$\bar{A}$ — середнє значення сигналу при постійній освітленості.

Найчастіше для компенсації нерівномірності чутливості матричних СЕП використовується метод програмової корекції, який полягає в тому, що при еталонній освітленості формують двовимірну матрицю значень сигналів A^0_{ij} , визначають максимальне значення сигналу $A^0_{\max}$ і утворюють матрицю вагових коефіцієнтів

$$C_{ij} = \frac{A^0_{\max}}{A^0_{ij}} \quad (8.13)$$

Надалі сигнал з елемента розкладу визначається за формулою

$$A^*_{ij} = C_{ij} A_{ij}, \quad (8.14)$$

де A_{ij} — виміряне значення.

Такий метод корекції нерівномірності чутливості дозволяє знизити нерівномірність до значення $H' < H$.

Нерівномірність чутливості фактично означає відмінності в світлосигнальних характеристиках окремих піксел (груп піксел). При цьому світлосигнальні характеристики піксел $(i;j)$ та $(p;k)$ можуть мати неоднакові ділянки лінійності або різні кути нахилу дотичних для одного і того ж значення освітленості, внаслідок чого вказаний метод корекції буде малоефективним. Дійсно, якщо кути нахилу різні, а компенсуюча матриця сформована при освітленості $E_1 < E_2$, то при $E_{ij} = E_{pk} \approx E_2$ отримаємо для сигналів $A_{pk}(E_2) > A_{ij}(E_2)$. Навпаки, якщо компенсуюча матриця сформована при освітленості E_2 , то при $E_{ij} = E_{pk} \approx E_1$ отримаємо $A_{ij}(E_1) > A_{pk}(E_1)$.

З цього випливає, що формування компенсуючої матриці необхідно проводити не для одного значення освітленості, а для

сукупності значень $E_1, E_2, \dots, E_k$ в діапазоні, який відповідає умовам роботи ТСЕМ. Тобто в загальному випадку треба формувати тривимірну матрицю вагових коефіцієнтів в робочому діапазоні шляхом знаходження середніх значень сигналів всіх піксел при кожному значенні E_k . Визначивши експериментальним шляхом нерівномірність сигналу по мішені СЕП та скоригувавши її, виконаємо вимогу про ідентичність мікроприймачів, тобто задовольнимо одну із складових концепції використання телевізійних систем.

8.6. Діапазон лінійності

Встановлення робочого діапазону та, що важливіше, діапазону лінійності, тобто діапазону вхідних сигналів, в межах якого відгук системи на складний вхідний сигнал дорівнює суммі відгуків на окремі його складові, є загальною проблемою інформаційно-вимірювальної техніки.

Реальна телевізійна система, як правило, нелінійна, але можна експериментально визначити діапазони, в яких система буде лінійною з певним наближенням.

Можна також в межах всього СЕП визначити групи піксел з однаковим діапазоном лінійності (при цьому тангенси кутів нахилу прямих можуть бути різними).

Враховуючи сучасні можливості обчислювальної техніки нескладно виконати таку процедуру для кожного пікселя в межах робочого діапазону освітленості.

8.7. Потенційні можливості телевізійних засобів вимірювання

При кількісних оцінках телевізійних систем прикладного призначення головна увага традиційно приділяється якості зображення. При цьому під якістю зображення розуміють ступінь відповідності функцій розподілу яскравості на екрані і на поверхні об'єкту, а кожний компонент системи оцінюється з

точки зору впливу на якість зображення. В цілому такий підхід є правомірним, однак, задача телевізійної системи прикладного призначення не обмежується тільки формуванням вторинного зображення, а в деяких телевізійних системах, зокрема, в телевізійних пірометрах воно взагалі є обов'язковим.

Елементна база телевізійної системотехніки на сьогодні має практично однакові параметри в усіх розвинених країнах, а технологія виробництва сучасних телевізійних систем досягла високого рівня і намітилась тенденція до стабілізації. Отже, істотне підвищення якісних показників можливе тільки на шляху вдосконалення методології застосування та підвищення точності визначення тих характеристик телевізійних систем, які є важливими з точки зору їх використання як засобів вимірювання.

Першим кроком має бути визначення умов, за дотримання яких потенційні переваги телевізійної системотехніки (обсяг та час формування виборки, малі розміри елемента розкладу зображення) повністю трансформуються в характеристики конкретної телевізійної системи.

З точки зору багатьох наукових та технологічних задач телевізійна система викликає особливу цікавість як технічний засіб з потенційно високим просторовим розрізненням. Ця обставина разом з малою тривалістю формування сигналу всієї матриці є принциповою особливістю телевізійної системи, яка вже зараз відкриває перед ними широкі перспективи впровадження в наукові дослідження та в технологічну практику.

В той же час існує клас задач, наприклад, визначення координат меж в задачах екологічного моніторингу, вимірювання розмірів контрастних мікрооб'єктів або їх зміщення від заданого положення, коли вимірювання необхідно провадити з більшою точністю.

Покажемо, що точність визначення координат межі зображення, а отже і його розміру, можна значно збільшити за

рахунок спеціальної методики формування вимірювального сигналу.

Розглянемо довільний піксел з лінійним розміром Δ . Площа пікселя S , середньоквадратичне значення шумового сигналу $-\sigma$, максимальне значення сигналу при даній освітленості A_0 .

Нехай в момент часу t реалізація сигналу $A(t)$, а реалізація шуму $A_{ш}(t)$. Визначимо поріг реєстрації сигналу $A_{п}$, і встановимо, що сигнал $A(t)$ може бути зареєстрований за умови $A(t) > A_{п} + A_{ш}(t)$, або $A_{ш}(t) < A(t) - A_{п}$.

Введемо приведені значення

$$a_1 = \frac{A(t)}{\sigma}, \quad a_2 = \frac{A_{п}}{\sigma}, \quad a_3 = \frac{A_{ш}(t)}{\sigma}.$$

Тоді умова реєстрації сигналу $a_3 < a_1 - a_2$. Шум пікселя $A_{ш}(t)$, а також приведені значення a_3 є випадковими величинами. Повною характеристикою випадкової величини є функція розподілу, яка визначає імовірність того, що випадкова величина приймає значення менше заданого.

Для телевізійної системи на ПЗЗ шум СЕП підкоряється нормальному закону розподілу, оскільки шумовий сигнал утворюється внаслідок одночасної дії кількох незалежних факторів, жоден з яких не домінує.

Імовірність реєстрації сигналу, тобто імовірність того, що $P(a_3 < a_1 - a_2)$ визначиться так

$$P(a_3 < a_1 - a_2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{a_1 - a_2} \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) dz \quad (8.15)$$

Скориставшись табличними значеннями інтегралу, можна встановити залежність між будь-якими величинами, що входять в формулу (8.15). Наприклад, при $a_2 = 1$, тобто при $A_{п} = \sigma$,

імовірність реєстрації $P=0.99$ буде забезпечуватись при $A(t)=3.2\sigma$. Якщо такий сигнал буде сформований частиною пікселя і при цьому $A(t) \ll A_0$, то кількість ділянок, що можуть бути розрізнені в межах пікселя як окремі

$$N_l = \frac{A_0}{3.2\sigma} \quad (8.16)$$

В принципі, методика інтерполяції вихідного сигналу ПЗЗ дозволяє підвищити точність визначення координати до рівня, який обмежується тільки дисперсією шуму.

Експериментальні дослідження підтвердили ефективність даної методики. Зокрема, її використання в технології безтигельної зонної плавки дозволило втричі збільшити точність вимірювання геометричних параметрів зони розплаву.

8.8. Телевізійна система екологічного моніторингу атмосфери

Вказаний вище підхід може бути застосований, зокрема, для вимірювання параметрів димового шлейфу. В цьому випадку методика інтерполяції реалізується спеціальним алгоритмом, згідно з яким після знаходження заданого параметру «шлейфу» в цілих значеннях піксел, сигнал, сформований крайніми пікселями, співставляється з визначеними рівнями квантування і відноситься до одного з них. Зрозуміло, що це приводить до підвищення точності вимірювання необхідних параметрів.

Наприклад, якщо зображення нижньої межі «шлейфу» проходить через піксел $(i; j)$, а верхньої - через піксел $(i; k)$, то згідно з існуючою методикою висота зображення фрагменту «шлейфу» обчислюється за формулою

$$h = (Y_{ik} - Y_{ij}) \quad (8.17)$$

де $Y_{i,k}$, $Y_{i,j}$ — координати піксел $(i; j)$, $(i; k)$.

Оскільки лінія межі може довільно перетинати піксел, то приймається, що максимальна абсолютна похибка визначення координати ΔY дорівнює розміру пікселя $\Delta_{\text{pix}} Y$ вздовж цієї координати.

У відповідності з (8.17) максимальна абсолютна похибка вимірювання заданого параметру зображення

$$\Delta h = 2\Delta Y = 2\Delta_{\text{pix}} Y, \quad (8.18)$$

де Δ_{pix} — лінійний розмір пікселя

Застосування розглянутого вище алгоритму деталізації дозволяє зменшити похибку визначення координати, оскільки в

формулі (8.18) буде використано не $\Delta_{\text{pix}} Y$, а $\Delta'_{\text{pix}} Y = \frac{\Delta_{\text{pix}} Y}{N}$.

Зрозуміло, що похибка вимірювання висоти зображення зменшується також в N разів.

При цьому N визначається такою формулою

$$N = \frac{A_T - A_P}{3 \cdot 2\sigma_P}, \quad (8.19)$$

де σ_P — середньоквадратичне значення шуму в зображенні фрагменту «шлейфу»,

A_T , A_P — сигнали, сформовані пікселями, які знаходяться повністю на зображенні «шлейфу» та за його межами.

На рис.8.7 а,б,в показано можливі варіанти перетину пікселя зображенням однієї з меж при $N=3$, а на рис.8.8 г,д,е — сформовані пікселем відповідні сигнали.

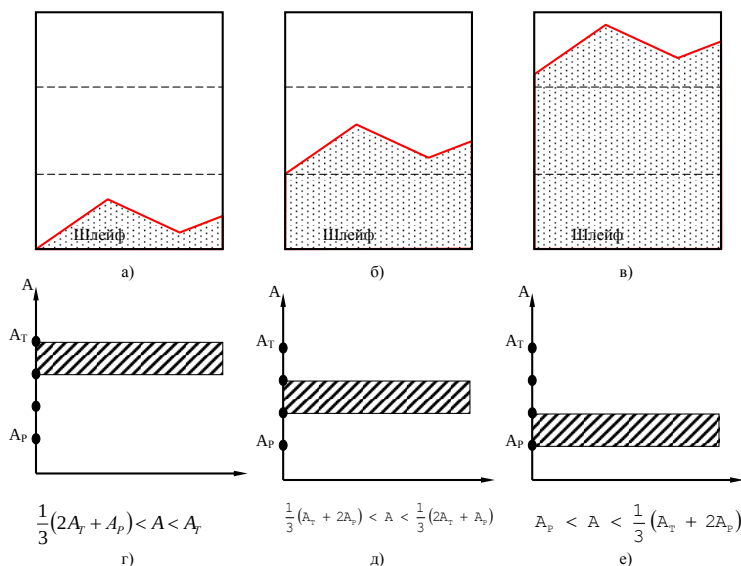


Рис.8.7. Варіанти перетину пікселя (i; j) зображенням межі (а, б, в) та відповідні їм сигнали (г, д, е).

Аналогічна ситуація може скластися на іншій межі.

В даному випадку максимальна похибка визначення

координати — $\frac{\Delta_{\text{pix}} Y}{3}$, отже $\Delta h = \frac{2}{3} \Delta_{\text{pix}} Y$, що втричі менше значення, обчисленого за формулою (8.18).

Для переходу до лінійних одиниць в предметній площині необхідно визначити масштабний коефіцієнт k_M .

Якщо, наприклад, Y_0 — відомий лінійний розмір об'єкту, розташованого в предметній площині(в міліметрах), Y_0' — розмір

його зображення на СЕП в пікселях, то $k_M = \frac{Y_0'}{Y_0}$, пкс/мм. Тоді лінійний розмір Y в предметній площині визначається слідуною формулою

$$Y = \frac{Y'}{K_M}, \quad (8.20)$$

де Y' — лінійний розмір в пікселях в площині СЕП.

Таким чином, телевізійні системи дозволяють забезпечити в реальному часі отримання інформації про динаміку атмосфери в ближній до джерела викидів зоні (на виході з труби і вздовж траси димового шлейфу при достатньому контрасті), що приведе до зменшення похибки моделювання, а в підсумку — до підвищення достовірності екологічного моніторингу атмосфери.

8.9. Література до розділу

1. Горелик С.Л., Кац Б.М., Киврин В.И. Телевизионные измерительные системы.—М.:Связь, 1980— 168 с.
2. Порєв В.А. Телевізійна пірометрія. — К.: АБЕРС, 2002 — 196 с.
3. Порєв Г.В., Порєв В.А. Концептуальні аспекти використання приладів з електронним розгортанням зображення для аналізу оптичних полів // Наукові вісті НТУУ “КПІ”.—2001, №.1.— С.56.
4. Порєв В.А. Телевізійні інформаційно-вимірювальні системи-стан і перспективи розвитку // Методи та прилади контролю якості.—2005.—№ 13.—С.71 — 74.
5. Порєв В. А., Безрук З.Д. Застосування телевізійних систем для контролю викидів енергетичних об’єктів/ VI Науково-технічна конференція "Приладобудування 2007: стан і перспективи", Збірник тез доповідей. Київ-2007, с.189.
6. Порєв В. А. Телевізійні системи екологічного моніторингу // Перший Всеукраїнський з’їзд екологів, Вінниця, — 2006. С. 162.

7. Порев В.А. Повышение точности телевизионных информационно-измерительных систем, применяемых в технологических исследованиях // Тезисы доклада Четвёртой Украинской конференции по перспективным космическим исследованиям.—Понизовка: НКАУ.—2004.—С.76.

РОЗДІЛ 9. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ І ЗАСОБИ АНАЛІЗУ

Електрохімічні методи застосовуються як для аналізу газових середовищ, так і для аналізу рідинних середовищ в різноманітних галузях промисловості.

Електрохімічні методи аналізу поділяються на кондуктометричні, потенціометричні, полярографічні і кулонометричні.

9.1. Кондуктометричний метод аналізу

Кондуктометричний метод аналізу базується на вимірюванні електропровідності електролітів.

При вимірюванні параметрів газових середовищ визначасий компонент попередньо поглинається у відповідному розчині, а потім вимірюється зміна електропровідності розчину.

Кондуктометричні методи і засоби конструктивно прості і тому широко застосовуються в лабораторній і виробничій практиці для визначення вмісту солей, що розчинені в воді.

Розчини речовин, що проводять електричний струм, називаються електролітами. В електролітах перенос електричного струму здійснюється за допомогою позитивно заряджених катіонів і негативно заряджених аніонів, на які дисоціює речовина в розчинах. Іони катіона або аніона можуть бути від одновалентних до семивалентних, тобто вони можуть нести від одного до семи позитивних або негативних електричних зарядів. Розрізняють слабкі і сильні електроліти.

Слабкі електроліти — більшість органічних і частина неорганічних кислот і основи, наприклад, оцтова кислота, фосфорні кислоти, аміак.

Сильні електроліти — сірчана кислота, соляна кислота, гідроокиси натрію і калію, різноманітні солі. Ці речовини дисоціюють майже повністю, при повній дисоціації молекул

ефективна концентрація окремих іонів дорівнює концентрації відповідної речовини, що розчинена в розчині.

У металевих провідників електричні заряди переносяться електронами, а в електролітах — іонами, що розчинені в речовині, позитивні і негативні іони при зіткненні з електродами розряджаються і виділяються на них у вигляді атомів, а електрод набуває потенціал, який залежить від кількості іонів, що виділилися на електродах. Для підтримки сталої величини струму на електроди повинна подаватися напруга, при цьому виникає поляризація електродів.

Якщо пропускати через електроліт змінний струм, то на електроді в один півперіод буде виділятися визначена кількість іонів, котрі в наступний півперіод знову розчиняться і при великій частоті і малій густині струму не будуть здійснювати поляризацію електродів. Тому опір електроліту можна вимірювати змінним струмом. Якщо рідина є частиною електричного кола, то вона поводить себе як електричний опір, а струм, що протікає крізь цю рідину, пропорційний вмісту іонів в ній. Отже, стовпчик рідини можна прийняти за електричний провідник, довжина якого визначається відстанню між електродами, а поперечний перетин — площею електродів. Електрична провідність G цього провідника зв'язана з питомою провідністю рідини γ формулою

$$\gamma = G \frac{L}{S},$$

де — L - відстань між електродами, м;

S — перетин провідника, м^2 .

Враховуючи, що в процесі вимірювання $L = \text{const}$, $S = \text{const}$, отримаємо

$$\gamma = GK,$$

де K — електродна стала, яка залежить від конструкції електродів і електродної комірки.

Одиницею електропровідності є сіменс (1 сіменс = 1/Ом = 106мксім).

Електропровідність G розчинів задають в мікросіменсах, що є мірою концентрації дисоційованої речовини.

На практиці електропровідність G визначають кількістю NaCl, яку розчинено в 1л води при $t=20^{\circ}\text{C}$

$$G\left[\frac{1\text{мг NaCl}}{1\text{л H}_2\text{O}}\right]=1,9\text{мксім}$$

Електропровідність розчинів залежить від температури, при збільшенні температури провідність розчинів збільшується ($\approx$ на 2-3%/1C), в металевих провідниках — знижується.

При порівнянні питомої провідності різних розчинів електролітів їх склад необхідно виражати так, щоб можна було виходити із найбільш простих залежностей.

Для провідності електролітів вирішальним є валентність іона, чим більше валентність іона, тим більший заряд він переносить.

Залежність електропровідності від концентрації компоненту, що аналізується, може бути лінійною або нелінійною.

Лінійна характеристика притаманна розчинам солей, основ і кислот, концентрація яких не перевищує 100мг/л. Кожна речовина, що присутня в розчині, впливає на його загальну провідність. Для слабо концентрованих розчинів електропровідність окремих речовин можна підсумовувати. В технічній практиці для розрахунку електропровідності вводять відносну величину провідності, котра уявляє собою провідність речовини в долях провідності розчину NaCl такої ж концентрації (табл. 9.1).

Таблиця 9.1. — Значення відносної електропровідності речовин, розчинених у воді

Речовина	NaCl	Na ₂ CO ₃	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₃ PO ₄	CaSO ₄	NaOH
Відносна електропровідн.	1,0	1,12	0,91	0,83	1,0	0,81	2,8

Наприклад, для розчину, який містить: 2мг NaCl; 4мг Na₂SO₄; 3 мг Na₃ PO₄ і 6 мг NaOH в 1 л води, повну електропровідність розраховують так:

2мг NaCl/л відповідає $\Rightarrow$ 2мг NaCl/л

4мг Na₂SO₄/л відповідає $4 \times 0,83 \Rightarrow 3,32$ мг NaCl/л

3мг Na₂PO₄/л відповідає $3 \times 1 \Rightarrow 3$ мг NaCl/л

6мг NaOH/л відповідає $6 \times 2,8 \Rightarrow 16,8$ мг NaCl/л

Отже, загальна провідність розчину відповідає електропровідності 25.12 NaCl/л. Прилад, градуований на провідність розчину NaCl, покаже електропровідність 25,12 мг NaCl/л, а згідно з хімічним аналізом розчин містить тільки 2 мг NaCl/л.

Концентрацію одної речовини розчину можна визначити тільки в тому випадку, якщо електропровідність решти речовин значно нижча, або якщо їх концентрація залишається сталою і не викликає зміни провідності. Електропровідність розчинів буде характеристикою одного вимірююмого компонента і в тому випадку, коли концентрація окремих компонентів розчинів міняється пропорційно концентрації окремого компонента.

Нелінійну характеристику мають розчини солей, основ і кислот, повна концентрація котрих перевищує 100мг/л.

При цьому вимірювання електропровідності значно складніше, ніж у розбавлених розчинах. В розбавлених розчинах на іони дисоціюють практично всі молекули, в той час як в

концентрованих розчинах діє тільки активна частина дисоційованих молекул.

Електродна стала K визначається градуванням. Для цього використовують електроліт з відомим питомим опором і вимірюють його опір R .

Питому провідність γ іншого компонента електроліту, опір якого в даній комірці дорівнює R_x , розраховують так

$$\gamma = \frac{K}{R_x} \quad (9.1)$$

Одним із варіантів вимірювальної схеми є мостова схема, в якій плечі моста створено опором R_x , змінним резистором R_1 , сталими резисторами R_2 , R_3 .

В стані рівноваги, коли через діагональ моста не проходить струм справедливо співвідношення

$$R_x = \frac{R_1 R_3}{R_2} \quad (9.2)$$

Провідність розчину

$$G_x = \frac{1}{R_x} = \frac{R_2}{R_1 R_3} \quad (9.3)$$

Після вимірювання провідності розчину можна розрахувати величину питомої провідності γ , якщо відома електродна стала K

$$\gamma = G_x K = \frac{R_2}{R_1 R_3} K \quad (9.4)$$

Для живлення вимірювального моста використовують змінний струм (100 ÷ 1000) Гц.

Недоліки кондуктометричного методу:

невибірковість вимірювання, оскільки електропровідність розчину визначається сумою всіх іонів, що знаходяться в розчині, тому кондуктометричний метод аналізу застосовується в основному для аналізу бінарних або псевдобінарних газових сумішей;

суттєва залежність електропровідності розчинів електролітів від температури (0,5- 2,5%/град, а в окремих випадках до 7%/град в залежності від електроліту, концентрації розчину і області температур);

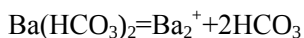
поляризація електродів, що вимагає застосування вимірювальних схем змінного струму;

При вимірюванні найчастіше застосовують платинові електроди, котрі покривають платиновою черню, завдяки чому поверхня електроду збільшується приблизно в 50 разів. Для речовин, що реагують з платиновою черню, такі електроди не придатні, тому що на їх поверхні здійснюється явище адсорбції. В таких випадках поверхню платинових електродів роблять шорсткою (наприклад, наждачним папером). Застосовують також золото, нержавіючу сталь, нікель, константан, ніхром тощо.

Вимірювання здійснюється до встановлення хімічної рівноваги між сполукою, що виникає внаслідок реакції, і газом, концентрація якого вимірюється.

Таким методом можна вимірювати малі кількості CO_2 . При цьому суміш, що містить CO_2 , вводиться в суспензію BaCO_3 в воді і при постійній температурі вимірюється провідність розчину.

Реакція проходить в два етапи



Між концентрацією $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ і концентрацією CO_2 встановлюється рівновага. Якщо збільшується вміст CO_2 в газі, то з'являється відповідно більша кількість $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ і провідність збільшується, тому що $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ більш розчинний ніж BaCO_3 .

Якщо вміст CO_2 зменшується, то частина $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ переходить в BaCO_3 і таким чином провідність знижується.

Провідність розчину, а отже і струм, що протікає крізь розчин при постійній напрузі, пропорційні концентрації відповідних іонів.

9.2. Особливості схемних рішень кондуктометричних електрохімічних приладів

9.2.1. Аналізатор "Іонолюкс"

Аналізатор "Іонолюкс" фірми Hartman & Braun призначений для визначення малих концентрацій різних газів (SO_2 , O_2 , H_2S тощо) в технологічних процесах. Схема комбінована структурна аналізатора "Іонолюкс" представлена на рис. 9.1.

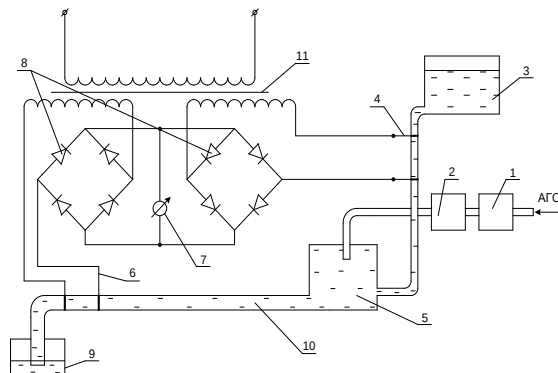


Рис.9.1 Схема комбінована структурна аналізатора "Іонолюкс".

1- моностабильний елемент, 2 — витратомір, 3 — ємність з реакційним розчином, 4 — порівнювальні електроди, 5 — реакційна комірка, 6 — вимірювальні електроди, 7 — мікроамперметр, 8- селеновий випрямляч, 9 — зливна ємність, 10-трубка, 11-трансформатор.

Суміш проходить через моностабильний елемент 1, капілярний витратомір 2 і подається в реакційну комірку 5, де вона контактує з розчином електроліта, що подається із ємності 3.

Реакція з електролітом здійснюється в ємності 5 реакційної комірки і в трубці 10. Після абсорбування в розчині електроліта

суміш по трубці 10 подається в ємність 9. На шляху розчину розташовано вимірювальні електроди 6. Порівнювальні електроди 4 знаходяться в трубці, де протікає свіжий розчин, що витікає із ємності 3. Живлення аналізатора здійснюється від мережі змінного струму через трансформатор 11.

Провідність розчину перед реакцією і після неї вимірюється диференційним методом. Вимірювальні електроди 6 розташовані в трубці 10, де протікає розчин після реакції. Для диференціального вимірювання струму застосовується мікроамперметр 7. Змінний струм перед цим випрямлюється селеновими випрямлячами 8, що включені за мостовою схемою. Мікроамперметр градуйовано або в об'ємних відсотках, або в мг/м³.

При визначенні концентрації H₂S застосовується поглинаюча рідина — водний розчин CdCl₂, або бромна вода. Розчин CdCl₂ вибирають для діапазону вимірювання 0-50 мг/м³ H₂S. Якщо треба вимірювати менші концентрації, наприклад 0-5 мг/м³ H₂S, то використовується бромна вода.

Коли використовується бромна вода, то перед вимірюванням треба вилучити всі складові, котрі реагують з бромною водою, (наприклад вуглеводні тощо), або викликають зміну концентрації водневих іонів в розчині електроліту (NH₃, пари кислот тощо).

Цей аналізатор може застосовуватися для визначення вмісту органічно пов'язаної сірки в суміші з воднем. Із газу, що аналізується, вилучають шкідливі домішки: карбоніл заліза (за допомогою сілікагеля, H₂SO₄ і H₂O₂), PH₃ (за допомогою розчина ціаніда ртуті), пари води (за допомогою сілікагеля).

При цьому органічно пов'язана сірка переводиться в H₂S в електричній печі при t=800°C в присутності платинового каталізатора.

За допомогою бромної води можна визначати мікроконцентрації речовини, наприклад, H_2S при розбавленні $1:10^8$.

Вимірювання здійснюється диференціальним методом, тому вплив температури незначний і його не враховують.

Таблиця 9.2 — Застосування аналізатора "Іонолюкс"

Діапазон	одиниці вимір.	Визначаємий компонент				
		H_2S	SO_2	CO_2	H_2	H_2O (пари)
Мал.	г/м^3	$0\text{-}10^{-4}$	$0\text{-}10^{-3}$	$0\text{-}10^{-2}$	$0\text{-}10^{-2}$	$0\text{-}0,1$
	‰об'єм	$0\text{-}10^{-6}$	$0\text{-}10^{-4}$	$0\text{-}10^{-3}$	$0\text{-}10^{-3}$	$0\text{-}10^{-2}$
Велик.	г/м^3	$0\text{-}0,5$	$0\text{-}5$	$0\text{-}10$	$0\text{-}0,67$	0-насич.
	‰об'єм	$0\text{-}10^{-2}$	$0\text{-}0,2$	$0\text{-}1,4$	$0\text{-}0,05$	$0\text{-}10^{-2}$

9.2.2. Аналізатор "Мікрогаз"

Аналізатор "Мікрогаз" фірми Wosthoff призначений для вимірювання концентрації газів CO_2 , SO_2 , HCl , NH_3 і H_2S і газів, які можна попередньо спалити, довівши їх до CO_2 (наприклад CO , CH_4).

Схема вимірювальної частини аналізатора "Мікрогаз" показана на рис.9.2.

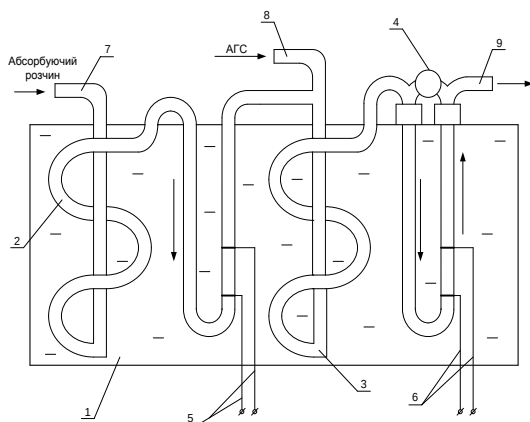


Рис.9.2. Схема вимірювальної частини аналізатора

"Мікрогаз". 1- термостат; 2,3- змійовик, 4- газовий канал, 5,6- електроди, 7- вхід абсорбуючого розчину, 8- вхід суміші, 9- вихід.

В термостаті 1, що заповнений маслом, розміщено змійовик 2, який призначено для доведення і стабілізації температури до температури масляної бані. В скляному змійовику здійснюється поглинання суміші, що подається по входу 8, абсорбуючим розчином, що подається по входу 7. В газовому каналі 4 частина газу, що не прореагувала відділяється від рідини і потім разом з рідиною, що прореагувала з газом, вилучається через вихід 9.

Вимірювання електропровідності здійснюється за допомогою порівнювальних електродів 5 і вимірювальних 6 електродів, сигнал з яких потім подається, наприклад на мостову вимірювальну схему, де здійснюються відповідні перетворення і визначається концентрація компоненту суміші.

При вимірюванні окису вуглецю CO він спочатку окислюється до двоокису вуглецю CO₂, а потім поглинається в розчин Ba(OH)₂. Окислення здійснюється при температурі 110-120°C J₂O₅ по реакції $5CO + J_2O_5 = 5CO_2 + J_2$.

Йод, що утворився в реакції, уловлюється на ошурках срібла, тому що він заважає процесом абсорбції CO₂ в розчині гідроокисом барію Ba(OH)₂.

Метан CH₄ перед вимірюванням спалюється при температурі приблизно 950°C в кварцовій трубці, яка заповнена гранульованим Al₂O₃. CO₂, що утворюється при цьому, поглинається Ba(OH)₂.

Співвідношення між абсорбуючою рідиною Ba(OH)₂ і газом, що аналізується, підбирається так, щоби зміна електропровідності була якомога більша, а затримка показів аналізатора якомога менша. Зміна електропровідності залежить від концентрації абсорбуючого розчину.

Таблиця 9.3 — Перелік газів, що вимірюються аналізатором "Мікрогаз"

Вимірюємий газ	CO ₂ (CO, CH ₄)	SO ₂	H ₂ S	NH ₃	Cl ₂
Найменший діапазон	0-50*10 ⁻⁶	0-1,6*10 ⁻⁶	0-1,6*10 ⁻⁶	0-2*10 ⁻⁶	1-10 мг/м ³
Найбільший діапазон	0-0,5%	0-8 г/м ³	0-100 мг/м ³	1-1000 мг/м ³	0-5000 мг/м ³

9.2.3. Аналізатор Пфундта

Аналізатор Пфундта призначений для визначення концентрації окису вуглецю (CO) в водні (H₂), або в суміші водню з азотом при синтезі аміака NH₃. При додатковому спалюванні вуглеводнів цей аналізатор може застосовуватися для вимірювання концентрації вуглеводнів (CH) у повітрі. Схема комбінована структурна аналізатора Пфундта показана на рис.9.3.

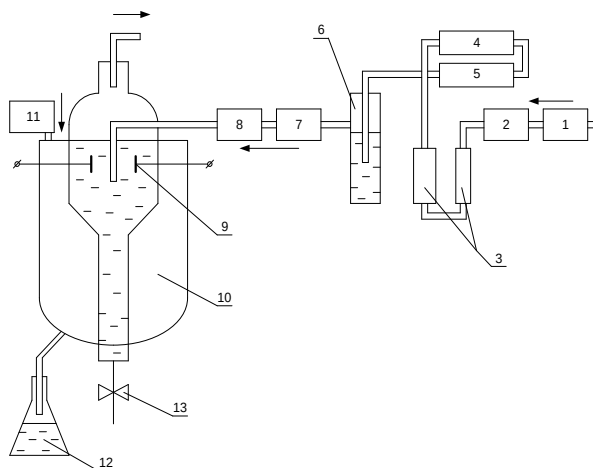


Рис.9.3. Схема комбінована структурна аналізатора Пфундта. 1 — моностат; 2 — газовий промивач; 3 — колонка з CaCl₂ і P₂O₅; 4,5 — пічка, 6 — промивач, 7 — холодильник; 8 — витратомір; 9 — вимірювальна комірка, 10 — кожух термостату; 11 — джерело парів; 12 — відстійник; 13 — зливний кран.

Суміш стабілізується по тиску за допомогою моностата 1, після чого газ проходить газовий промивач 2 з концентрованою H_2SO_4 або з концентрованим KOH , а потім через колонку 3, яка заповнена в одній частині CaCl_2 , а в другій — P_2O_5 . Окис вуглецю CO окислюється до CO_2 в шарі гранульованого J_2O_5 в пічці 4 при температурі 110°C . Йод, що виділився в цій реакції затримується на ошурках срібла в пічці 5, яка нагрівається до температури приблизно 250°C . Газ далі проходить крізь заповнений водою промивач 6, холодильник 7, витратомір 8, після чого вводиться в вимірювальну комірку 9. Вимірювальна комірка знаходиться в кожусі 10, при цьому вона обігрівається парами ацетону при температурі кипіння (56°C). Поверхня вимірювального ктроду дорівнює 6 см^2 , а відстань між електродами — $1,5\text{ см}$. В нижній частині вимірювальної комірки 9 є зливний кран, що дозволяє періодично міняти J_2O_5 (приблизно 1 раз в декілька тижнів).

Аналізатор дозволяє вимірювати концентрацію CO до $0,001\%$.

9.2.4. Прилади для вимірювання концентрації розчиненого у воді кисню

Корозія різноманітних трубопроводів і апаратів, а особливо парових котлів, обумовлена концентрацією розчиненого в воді кисню.

Одним із аналізаторів, що застосовується для цих аналізів є аналізатор фірми Beekman Instrument.

В приладі використовується хімічна реакція



Окис азоту добавляється в великій кількості, так що розчинений в воді кисень переводиться в азотну кислоту, котра викликає зміну електропровідності розчину пропорційно концентрації кисню.

Прилад має високу чутливість і стабільність вимірювання з високою точністю на протязі декількох місяців без коригування. Концентрацію кисню можна визначити на рівні $0,5 \text{ мг/м}^3$. Вода, що поступає в аналізатор, очищується від неорганічних солей в іонообміннику, після чого подається в вимірювальну комірку, куди з витратоміра поступає окис азоту в великій кількості.

Фірма Industrial Instruments (США) випускає переносні аналізатори розчиненого в воді кисню. Принцип дії аналізатора базується на реакції металевого талія (ТІ) з малими концентраціями розчиненого в воді кисню. Талій в воді інертний, а в присутності кисню створює гідроокис талія, який в розчині води збільшує електропровідність.

Вода в аналізаторі (рис. 9.4) спочатку очищується від неорганічних солей за допомогою іонообмінника 1, після чого подається в заповнену чистим талієм колонку 2. Електропровідність води вимірюється перед подачею в колонку 2 і після неї за допомогою порівнювальних 4 і вимірювальних 5 електродів. Різниця в електропровідності пропорційна концентрації розчиненого в воді кисню.

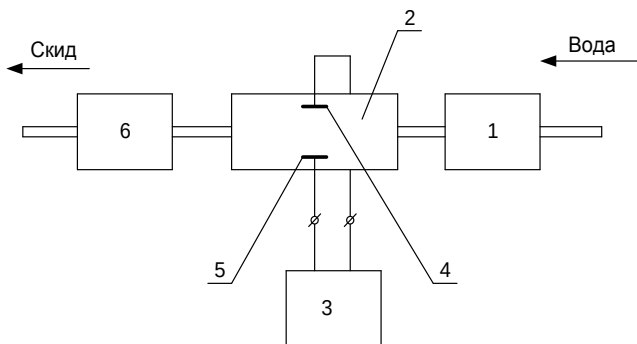


Рис.9.4 Схема структурна аналізатора фірми Industrial Instruments.

1 — іонообмінник; 2- колонка з чистим ТІ; 3- вимірювальна схема; 4,5- порівнювальні і вимірювальні електроди; 6- утилізатор.

9.2.5. Аналізатор сірчистого газу

Схема приладу приведена на рис.9.5. В ньому газ SO_2 по капіляру 6 подається в вимірювальну комірку 3, в якій знаходяться вимірювальні електроди 4. Із дозуючого пристрою 2 (сифона) подається перекис водню H_2O_2 . Двоокис сірки реагує з перекисом водню, утворюється сірчана кислота, яка змінює електропровідність розчину.

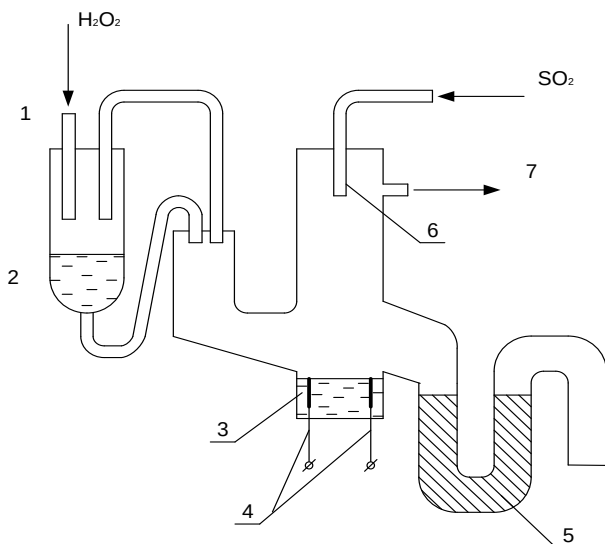


Рис.9.5 Схема аналізатору SO_2 . 1 — вхід перекису водню; 2 — дозуючий пристрій (сифон); 3 — вимірювальна комірка; 4 — вимірювальні електроди; 5 — сифон; 6 — капіляр подачі SO_2 .

Перекис водню подається періодично. Після наповнення сифона 2 весь його об'єм переливається в аналізатор. Надлишок рідини в вимірювальній комірці 3 зливається з аналізатора через сифон 5.

Фірма Hartman & Braun випускає аналізатор SO_2 в димових газах теплових електростанцій — аналізатор „Пікофлюкс", де

використовується аналогічна реакція. Діапазон вимірювання 0-1 мг/м³ SO₂.

9.2.6. Кондуктометричні електрохімічні аналізатори рідин

В кондуктометричному аналізаторі конденсата парів води вимірювання здійснюються при температурі від 40 до 80°C, тому що саме в цьому діапазоні температур покази приладу не залежать від температури. Схема комбінована структурна аналізатора конденсата водяних парів показана на рис.9.6.

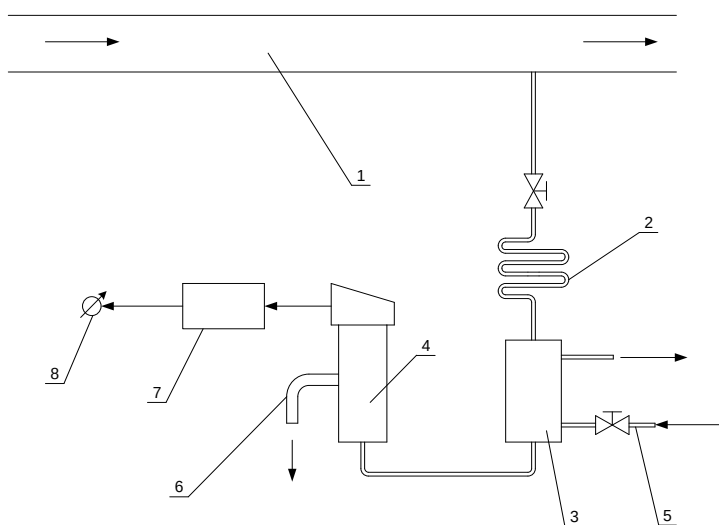


Рис.9.6 Схема комбінована структурна аналізатора конденсата водяних парів. 1-трубопровід; 2- дроселюючий капіляр; 3—холодильник; 4-проточний чутливий елемент; 5 — вода для охолодження; 6-злив; 7-ВП; 8-індикатор.

Пари води, що аналізуються, відбираються із трубопровіда 1, де вони знаходяться під тиском, через дроселюючий капіляр 2, довжина котрого визначається тиском газу.

Пари води після зниження тиску капіляром 2 в холодильнику 3 охолоджуються водою 5, а потім проходять крізь

чутливий елемент 4, вихідний сигнал з якого вимірюється у ВП 7 і відображується на індикаторі 8. Конденсат охолоджується в холодильнику 3 до температури 40-80°C (оптимальною є 50°C) і протікає з витратами 15-25 л/год крізь чутливий елемент 4, а потім зливається крізь злив 6. Шкала приладу відградуєвана в мксім (0...25). Вплив температури компенсується термоопором, який встановлено в вимірювальну мостову схему.

9.2.7. Низькочастотний безелектродний кондуктометр

В класичних схемах кондуктометрів на електродах осаджується забруднення, пліснява, бульбашки газу і все це дало поштовх для розробки безелектродного кондуктометра, схема якого показана на рис. 9.7.

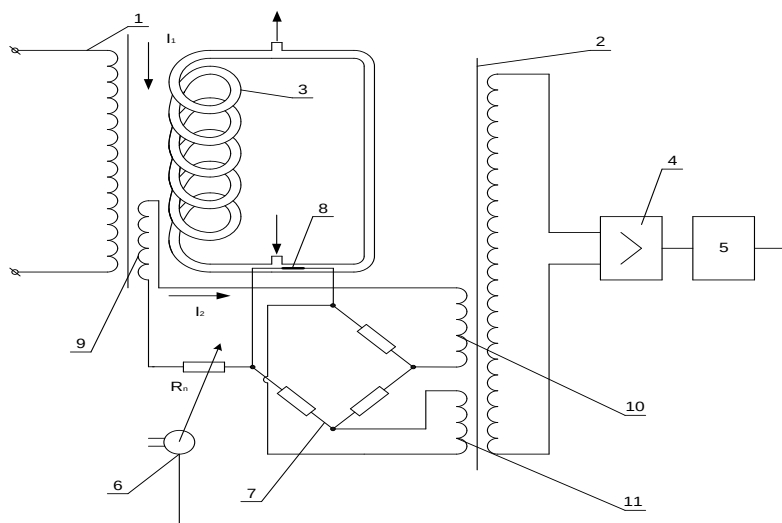


Рис. 9.7 Схема комбінована структурна низькочастотного безелектродного кондуктометра. 1— трансформатор; 2 — вимірювальний трансформатор; 3 — виток з рідиною, що аналізується; 4- електронний підсилювач; 5— дискримінатор; 6— двигун; 7- вимірювальний міст; 8 — термометр опору; 9-

компенсаційна вторинна обмотка трансформатора 1; 10,11-первинні обмотки вимірювального трансформатора 2.

Рідина, що аналізується, протікає по трубці із ізоляційного матеріалу і створює виток 3 трансформатора 1. При збудженні трансформатора 1 в електроліті, що протікає по витoku 3, створюється струм, що вимірюється вимірювальним трансформатором 2, на виході якого виникає напруга U_1 .

Похибка кондуктометра, що виникають із-за коливання напруги і частоти живлення усуваються застосуванням компенсаційної схеми, яка містить компенсаційну обмотку 9 трансформатора 1, компенсаційний резистор R_n і обмотку 10 вимірювального трансформатора 2. Магнітний потік у вимірювальному трансформаторі 2, що спричинений струмом I_1 , який містить складову похибки, із-за коливання напруги живлення, компенсується магнітним потоком від струму I_2 . Струм I_2 регулюється компенсаційним резистором R_n за допомогою якого відбувається автоматична компенсація похибок із-за коливання напруги живлення. Похибка кондуктометра із-за зміни температури компенсуються за допомогою термоопору 8, який знаходиться безпосередньо у вимірювальному розчині. Термоопір 8 включено у вимірювальний міст 7, напруга з якого підводиться до обмотки 11 вимірювального трансформатора 2.

9.3. Потенціометричний метод аналізу

Потенціометричні методи аналізу базуються на визначенні концентрації іонів шляхом вимірювання електрорушійної сили елемента.

Прямі методи вимірювання — різниця потенціалів на електродах показує безпосередньо концентрацію іонів.

Непрямі вимірювання (потенціометричні титрування) — витрата титрую чого реагента відповідає концентрації визначаємої речовини.

При зіткненні двох металів, металу з розчином, двох розчинів і т.п. між ними створюється різниця потенціалів. Для потенціометрії найважливішим є потенціал, що виникає між металом і розчином.

Нернст в 1889 році ввів так звану пружність розчинення, яка проявляється в тому, що занурені в розчин своїх іонів електроди із неблагородних металів частково розчиняються, віддаючи в розчин більшу, або меншу кількість катіонів, а самі електроди при цьому заряджаються негативно.

У електродів із благородних металів здійснюється зворотній процес, при якому частина катіонів із розчину осаджується на електроді і електрод отримує позитивний заряд.

Якщо опустити Zn в розчин іонів Zn^{2+} (розчин $ZnSO_4$), то під дією тиску вільних електронів і позитивних іонів в металі на поверхні його зіткнення з електролітом позитивно заряджені іони металу почнуть переходити в електроліт. Сила, яка сприяє цьому і яка проявляється як відповідний тиск, по аналогії з осмотичним тиском називається електролітичною пружністю розчинення P . Проти цієї пружності діє осмотичний тиск іонів в розчині p , який намагається перевести іони із розчину на електрод.

Під дією цих тисків P і p (рис. 9.8) між металом і розчином виникає електролітичний потенціал

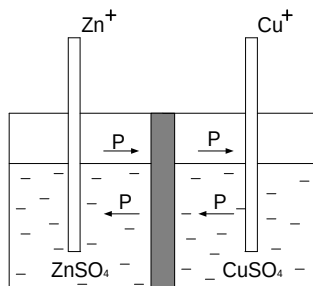


Рис. 9.8 Виникнення електролітичного потенціалу.

Якщо метал передає розчину свої іони, то $P > p$ і метал по відношенню до розчину має негативний потенціал. Коли

опустити мідь в розчин CuSO_4 , то проходить зворотній процес — іони із розчину почнуть виділятися на поверхні мідного електрода, який при цьому отримує позитивний заряд.

При $P=p$ між електродом і розчином немає різниці потенціалів.

Електрод, який занурений в розчин, називають "напівелемент". В зв'язку з тим, що потенціал окремого електрода неможливо виміряти, то потрібен інший напівелемент, який називають порівнювальним (опорним) електродом і потенціал якого повинен бути постійним. Електрод, потенціал якого залежить від концентрації іонів, називають індикаторним електродом.

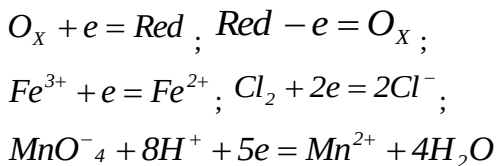
В потенціометричних методах аналізу застосовуються наступні потенціали:

електродний, що виникає при зануренні металевих електродів в розчин їх іонів (особливе значення він має при вимірюванні рН і може також застосовуватися при титруванні кислот і основ);

мембранний, який встановлюється в основному при визначенні рН скляним електродом);

Дифузійний, що виникає в місті зіткнення двох водних розчинів і тої речовини, що має різні концентрації, або між двома розчинами різних речовин.

Окислювально-відновлювальний (редокс-потенціал), який виникає, наприклад, на електроді із інертного металу, що занурений в розчин, який містить окислену і відновлену форму одного і того ж іона. Він обумовлений встановленням хімічної рівноваги між окисленою і відновленою речовиною, причому окислена речовина O_x приймає негативно заряджені електрони і переходить в нову, відновлену форму, і навпаки, відновлена форма речовини Red віддає негативно заряджені електрони і переходить в окислену форму



Величина потенціалу залежить від відношення активностей окисленої a_x і відновленої a_{xRed} форм відповідної речовини.

Для наведених реакцій потенціал буде мати наступну величину (рівняння Петерсена)

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (9.5)$$

Вимірювання концентрації водневих іонів необхідно у багатьох галузях промисловості: хімічній, харчовій, паперовій, текстильній, шкіряній, фармакологічній, в медицині, біології тощо.

В теорію дисоціації оперують поняттям іонний добуток. Зокрема, для води іонний добуток

$$K_B = [H^+][OH^-]$$

Оскільки при $t=22^\circ C$ іонний добуток води $K_B=10^{-14}$, а концентрації іонів $[H^+]$ і іонів $[OH^-]$ рівні між собою, то $[H^+]=10^{-7}$, $[OH^-] = 10^{-7}$

Кислоти — це такі речовини, які в водному розчині відщеплюють іони водню $[H^+]$, а основи — речовини, що відщеплюють гідроксильні іони $[OH^-]$. Якщо підвищується концентрація кислот, то концентрація іонів $[OH^-]$ зменшується, тому що добуток $[H^+][OH^-]$ залишається постійним. В лужних розчинах число іонів $[OH^-]$ з зростанням концентрації зростає, а враховуючи сталість добутку $[H^+][OH^-]$, концентрацію іонів $[OH^-]$ можна також виразити через концентрацію іонів $[H^+]$.

Концентрація водневих іонів $[H^+]$ є мірою як кислотності, так і лужності, а також характеризує нейтральні розчини. Для визначення концентрації водневих іонів Серенсен в 1907 р ввів величину рН, яку визначив як від'ємний логарифм концентрації водневих іонів

$$pH = -\log C_{H^+} \text{ або } pH = -\log [H^+] \quad (9.6)$$

Величина рН є мірою концентрації водневих грам-іонів, що містяться в 1л розчину.

Концентрація водневих іонів в дистильованій воді дорівнює 10^{-7} водневих грам-іонів в 1 л і також є концентрація іонів $[OH^-]$. Дистильована вода має рН = 7. Розчини з рН > 7 є лужними.

Соляна кислота (HCl) та інші сильні кислоти або основи в водних розчинах повністю дисоціюють, тобто розкладаються на іони, при цьому здійснюється інтенсивний вплив протилежно заряджених іонів. Цей вплив тим більший, чим вище концентрація іонів. В таких умовах вплив має не дійсна концентрація іонів, тобто число іонів в 1л, а тільки ефективна концентрація, яка проявляється як активність.

Активність a_{H^+} — це величина концентрації іонів H^+ , яка зменшена завдяки взаємодії іонів

$$a_{H^+} = f_a C_{H^+} \quad (9.7)$$

де C_{H^+} — концентрація іонів H^+ , f_a — коефіцієнт активності.

Активність теоретично можна прийняти рівною концентрації при нескінченному розбавленні, тобто $f_a = 1$, тоді $a_{H^+} = C_{H^+}$.

Формула Серенсена тепер буде мати вигляд

$$pH = -\log a_{H^+} \quad (9.8)$$

Аналогічно для лужних розчинів:

$$pOH = -\log a_{OH^-} \quad (9.9)$$

Значення рН і рОН зв'язані співвідношенням:

$$pH + pOH = 14 \quad (9.10)$$

Час існування вільного іона H^+ в водному розчині незначний, тому що він легко гідратує.

Як і у більшості речовин, дисоціація води суттєво залежить від температури (табл.9.4).

Таблиця 9.4 — Залежність іонного добутка K_w води від температури

$T[^\circ C]$	0	10	20	25	30	50
$K_w 10^{-14}$	0,135	0,293	0,681	1,008	1,471	5,476

Тому при визначенні рН необхідно враховувати температуру (наприклад, при $t=50^\circ C$, коли іонний добуток дорівнює $5,47 \cdot 10^{-14}$, розчин буде нейтральним при $pH = 6,63$).

9.3.1. Особливості схемних рішень потенціометричних електрохімічних приладів

Всі електроди, що застосовуються для вимірювання рН, за виключенням скляних, використовують протікання в розчині окислювально-відновлювальних процесів. Окислювально-відновлювальні реакції не можна використовувати для вимірювання рН в тих випадках, коли розчин містить відновлювальний або окислювальний реагент. Для скляного електрода встановлено, що окислювально-відновлювальний процес не проходить при виникненні потенціалу, тому скляні електроди можна застосовувати для вимірювання рН сильно окислених або відновлених речовин.

При вимірюванні рН в розчин занурюють два електроди — індикаторний і порівнювальний (опорний). Індикаторний електрод набуває відносно розчину потенціал, пропорціональний рН розчину. Потенціал електрода порівняння повинен залишатися постійним. Тоді шляхом вимірювання різниці потенціалів електродів визначають рН розчину.

Нернст вивів формулу так званого водневого потенціалу

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (9.11)$$

де E — потенціал між індикаторним електродом і розчином;
 E_0 — стандартний потенціал водневого електрода при активності $a_{H^+}=1$ і тиску водню 1 кгс/см^2 (цей стандартний потенціал приймається за нульовий), $R = 8,314 \text{ Дж.моль}^{-1} \text{ град}^{-1}$ — газова стала; T — абсолютна температура, К; $F = 96463$ — число Фарадея; a_{H^+} — активність водневих іонів в розчині.

9.3.2. Індикаторні електроди для вимірювання рН

В вимірювальній практиці застосовують наступні види індикаторних електродів: водневий, хінгідронний, сурм'яний, скляний.

Водневий електрод створюється платиновою проволочкою або пластинкою з електролітично нанесеною платиновою черню, які занурюються частково в вимірюємий розчин.

Платинова чернь поглинає гази, а при насиченні воднем поглинає водень. Розчинність водню зростає з тиском і тому покази водневого електрода залежать від тиску водню. Електрод насичується чистим воднем при атмосферному тиску. Потік водню, що підводиться, проходить через розчин і омиває електрод 1, при цьому він насичує вимірюємий розчин і заповнює

простір над ним. З електродом порівняння водневий електрод з'єднується за допомогою рукава 2, який обладнаний краном (так званий рідинний місток).

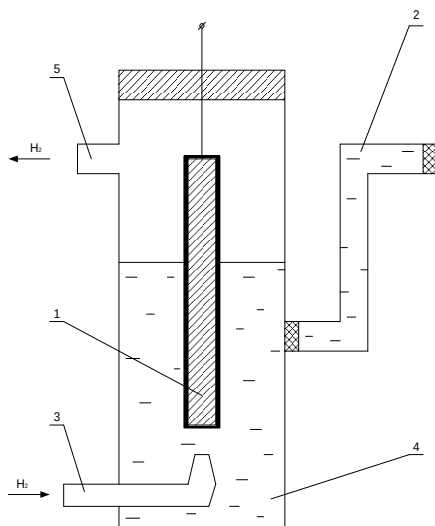
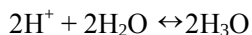
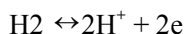


Рис. 9.9 Схема водневого електрода. 1- платиновий електрод, 2 — рукав з краном (рідинний місток)

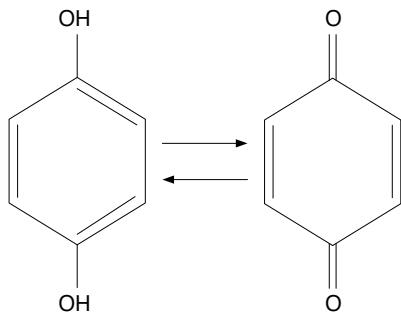
На водневому електроді протікають реакції



При практичних вимірюваннях водневий електрод з'єднується з каломельним або хлор-срібним, а дифузійним потенціалом нехтують. Водневий електрод має особливо велике застосування при точних лабораторних вимірюваннях. Для неперервних вимірювань, особливо в виробництвах, він непридатний, тому що для роботи вимагає водню, який є вибухонебезпечним.

Водень, що використовується, повинен бути дуже чистим він не повинен містити кисню і газів H_2S , ASH_3 , SO_2 , CO і HCN . Тому водень очищують за допомогою газових промивних пристроїв, що заповнені 5% розчином KMnO_4 , а кисень вилучається спалюванням на платиновому азбесті при $t = 100\text{--}200^\circ\text{C}$. Очистка водню не проводиться в тому випадку, якщо він отримується електролітичним розкладанням води, або розчиненням чистого алюмінію в розчині HgCl_2 . Трубки при цьому рекомендуються поліхлорвінілові, а гумові не підходять, тому що з них в водень переходить сірка, яка призводить до отруєння електрода.

Хінгідронний електрод є аналогом водневого електрода. Для вимірювання використовується окислювально-відновлювальна рівновага, при якій відновлюємий гідрохінон виділяє водень. Потенціал хінгідронного електрода визначається реакцією



Контакт з розчином, рН котрого треба вимірювати, створює платинова проволочка або пластина. В розчин додавають декілька крупинок хінгідрона (суміш хінона з гідрохіноном в пропорції 1:1), який насичує розчин. В зв'язку з тим, що в лужних розчинах легко може здійснюватись окислення гідрохінона, то цей електрод можна застосовувати тільки до рН = 9.

Хінгідронний електрод зручний для періодичних лабораторних вимірювань, а особливо там, де для аналізу є

невеликі кількості проби. З ним можна і на повітрі вимірювати розчини з $\text{pH} < 7$.

Сурм'яний електрод виготовляють із сурм'яного стрижня, або із платини чи інших металів, на які електролітично наноситься шар сурми. Активною речовиною є триокис сурми.

Сурм'яним електродом можна вимірювати з точністю 0,1 рН при умові відсутності іонів важких металів, особливо Си, Ag, Hg.

Сурм'яні електроди застосовуються для неперервного контролю в умовах виробництв.

Температурний коефіцієнт сурм'яного електрода високий 1,3-3,3 мВ/град і міняється з зміною рН. Тому градування треба проводити при визначеній температурі, а рідина, що вимірюється, потім термостатується при тій самій температурі.

Сурм'яний електрод застосовується для вимірювання рН в діапазоні (2...12), а найкраще — (3-11) рН.

Скляний електрод відрізняється від попередніх тим, що потенціал, який виникає на ньому, визначається не окислювально-відновлювальним процесом, а скоріше дифузійним процесом. Суть процесу полягає в тому, що при зіткненні скляного електрода з розчином, електрод набуває потенціал, який залежить від активності водневих іонів в розчині. Схема вимірювання з застосуванням скляного електрода представлена на рис. 9.10.

Скляний електрод 1 має форму трубки з колбочкою на кінці. Колбочка 4 виготовляється із спеціального сорту скла і є тонкостінною, вона заповнена буферним розчином з визначеним рН. Скляний електрод занурюється в розчин 3. Різниця потенціалів, що виникає на стінках електрода, є мірою рН, вона вимірюється за допомогою внутрішнього електрода 1 і зовнішнього електрода порівняння 2.

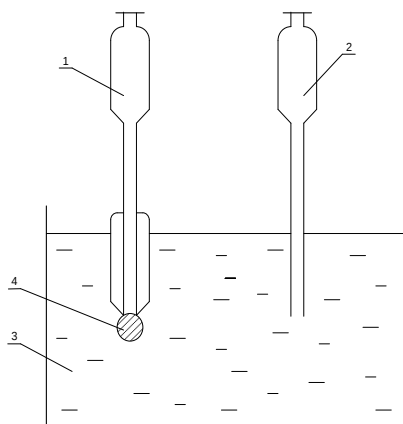


Рис. 9.10 Схема вимірювання з застосуванням скляного електрода. 1-скляний електрод; 2-електрод порівняння; 3-розчин.

Скляні електроди є низькоомними, якщо внутрішній опір $R=(0,2...5)\text{Мом}$, високоомними, якщо внутрішній опір $R > 5\text{Мом}$.

Низькоомні електроди мають дуже тонкі стінки і великий діаметр колбочки, вони використовуються в лабораторних вимірюваннях і вимагають обережності.

Високоомні електроди мають товсті стінки і менший діаметр колби і застосовуються в промислових вимірюваннях.

Скляні електроди дають хороші результати при вимірюванні рН в діапазоні (1...9,5) рН. При $\text{pH} < 1$ вони дають завищені значення, а при $\text{pH} > 9,5$ рН — занижені. Для вимірювання сильнолужних розчинів випускають спеціальні скляні електроди із особливих сортів, при цьому можна вимірювати до $\text{pH}=13,5$.

Для зменшення похибок вимірювання скляний електрод, що був в експлуатації, має знаходитися в воді дистильованій, або в розбавленому розчині HCl , а перед застосуванням його вимочують на протязі 5 днів в дистильованій воді. Срок експлуатації високоомного електрода при нормальній

температурі — (1-2) роки, для низькоомного — 1 рік, якщо електрод не був у сильно лужному розчині.

При вимірюванні в широкому температурному режимі треба враховувати температурний вплив, автоматична корекція цієї похибки ускладнена. Якщо електрод довго застосовувався при підвищених температурах, то при вимірюванні потім при нормальних температурах будуть похибки вимірювання, тому для зменшення похибок бажано, використовувати регенерацію поверхні 10% розчином плавикової кислоти на протязі ~15с, а потім обполіскують і замочують в розбавленому розчині соляної кислоти і для зняття фторидів електрод промивається в проточній воді. Регенерація може проводитися декілька разів, після чого електрод зберігається в 10% розчині HCl .

9.3.3. Електроди порівняння для вимірювання рН

Для вимірювання рН в якості електродів порівняння застосовуються каломельні і рідше хлорсрібні електроди.

Каломельний електрод (рис.9.11) має постійний потенціал. Підготовка його до виростання полягає в тому, що чиста ртуть 1 покривається шаром каломелі 2, а в якості електроліту 3 використовується розчин хлористого калію (KCl) відомої концентрації.

Потенціал знімається з платинового дроту 4, який занурений в ртуть, при цьому вона не повинна контактувати з розчином KCl .

Останнім часом для вимірювання рН застосовують насичені каломельні електроди з надлишком KCl , цей електрод хоч і має більш високий температурний коефіцієнт, але при цьому гарантує постійну концентрацію розчину KCl .

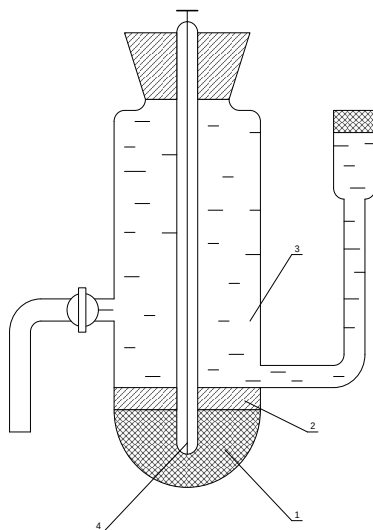


Рис. 9.11 Схема каломельного електрода. 1-чиста ртуть; 2-шар каломелі; 3-розчин хлористого калія (KCl); 4-платиновий дріт.

Насичений розчин KCl використовується і в якості електроліту і в рідинному мостикі між каломельним і вимірювальним електродами.

Каломельні електроди можна застосовувати до $t \leq 70^\circ\text{C}$. Це обумовлено тим, що при такій температурі починається розкладання каломелі з утворенням ртуті і хлорида ртуті, що призводить до значного зміщення потенціалу.

Хлор-срібний електрод виготовляють наступним способом. Платинову дрітину діаметром 0,4мм вплавляють в скляний стрижень, кип'ятять в азотній кислоті (HNO_3), а потім на ньому осаджують шар срібла. Електроліз проводять в 20% розчині срібнокалієвого ціаніда, при цьому анодом є платиновий електрод.

Потім електрод промивається водою і на 12 год. занурюється в дистильовану воду. Осаджене на поверхні срібло електролітично переводиться в хлористе срібло в розчині HCl

при струмі 0,5А на протязі 0,5 годин. Після цього електрод стає червоно-коричневим. Такими електродами можна контролювати розчини з відомою концентрацією іонів хлоридів, при цьому на результати вимірювання не впливає дифузійний потенціал.

Конструкція хлор-срібного електрода з містком у вигляді впаяного азбестового волокна показана на рис. 9.12.

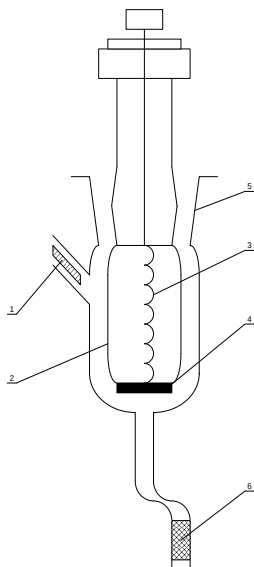


Рис. 9.12 Схема хлор-срібного електрода. 1-вхідний отвір; 2-електродний простір; 3-срібний дрітик; 4-пориста скляна перегородка; 5-скляний шліф; 6-впаяне азбестове волокно.

Електронний рН-метр повинен мати заземлення для того, щоб позбавитися зміни показів, які викликаються електростатичними явищами.

На точність можуть впливати також змінні магнітні поля та коливання температури, які виникають при вимірюваннях рН. На точність вимірювання в умовах виробництва впливає забруднення електродів, тому електроди треба промивати чи очищати механічно або ультразвуком.

9.4. Аналізатори, що працюють за методом потенціометричного титрування

Потенціометричне титрування може здійснюватися двома способами :

крива титрування автоматично записується;

подача реагенту автоматично припиняється в еквівалентній точці.

В приладах, що працюють за першим способом, титруючий реагент подається з визначеною швидкістю за допомогою шприца, кінчик якого занурюється в розчин, за рахунок чого забезпечується неперервний підвід реагуючої речовини. В промислових варіантах поршень шприца переміщується за допомогою гвинтової передачі від синхронного двигуна. На вимірювальну систему записуючого приладу подається підсилена напруга, яка знімається з електрохімічного елемента, що складається із індикаторного і порівнювального електродів. Таким чином прилад автоматично записує криву титрування.

В приладах, що працюють за другим способом (рис.9.13) встановлюється напруга E_e , яка відповідає еквівалентній точці. В колі потенціометра включена обмотка гальванометричного реле 6, яка при досягненні еквівалентної точки через командний пристрій 3 закриває кран бюретки 2. Титруючий реагент подається дозами, котрі поблизу еквівалентної точки автоматично зменшуються. Після добавки реагенту біля індикаторного електрода 1 створюється його надлишок і командний пристрій 3 закриває кран бюретки. Через деякий час (~1хвил) встановлюється рівновага, потенціал індикаторного електрода 1 приймає рівноважну величину і кран бюретки 2 знову відкривається. Якщо ж еквівалентна точка досягнута, то титрування автоматично закінчується.

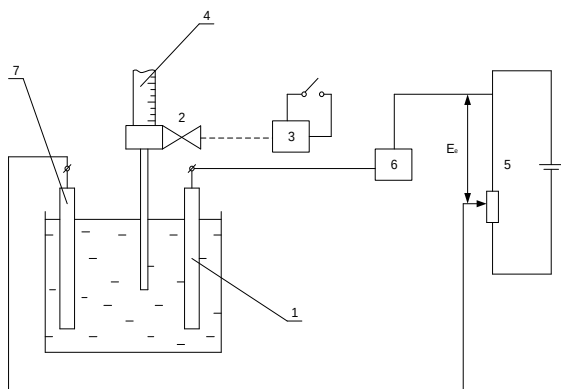


Рис. 9.13 Схема комбінована структурна потенціометричного титрометра. 1-індикаторний електрод, 2-кран бюретки, 3-командний пристрій, 4-бюретка, 5-потенціометр, 6-гальванометричне реле, 7-порівнювальний електрод

На графіку рис.9.14 показана крива титрування. Якщо в розчині є надлишок лугу або кислоти, то на її рН впливають великі зміни концентрації ν . В нейтральних розчинах невеликі добавки лугу або кислоти суттєво змінюють рН.

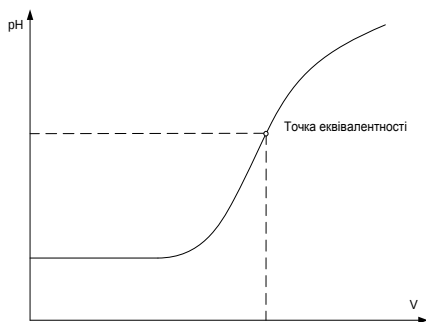


Рис. 9.14 Крива титрування

Точність титрування визначається відтворюваністю потенціалу індикаторного електрода і крутизною кривої титрування поблизу еквівалентної точки.

Титрометри знайшли широке застосування в хімічній, переробній і текстильній промисловості.

9.5. Робочі електроди потенціометричних аналізаторів рідин

При конструюванні робочих електродів потенціометричних аналізаторів рідин використовуються наступні потенціали:

а) електродний, що виникає при зануренні металевих електродів в розчин їх іонів;

б) мембранний, що виникає на мембранах, які мають селективну проникність для одного типу іонів (напівпроникні мембрани) і які розділяють два однакових розчину, що містять ці іони в різних концентраціях;

в) окислювально-відновлювальний (редокс-потенціал), що виникає на інертних металевих електродах, які встановлюються в розчин окислювально-відновлювальних речовин;

г) дифузійний, що виникає в місті контакту двох розчинів одної і тої ж речовини, які мають різну концентрацію, або між двома розчинами різних речовин.

Широке застосування в практиці аналітичного контролю знайшли іон-селективні електроди. Характерною особливістю цих електродів є то, що в електродних реакціях не приймають участь електрони, а основною є реакція обміну іонами між розчинами, що розділені мембраною, яка має селективну проникність для одного типу іонів.

Одним із найбільш розповсюджених іон-селективних електродів є скляний електрод. Конструкції вимірювальних електродів потенціометричних аналізаторів рідин представлені на рис. 9.15.

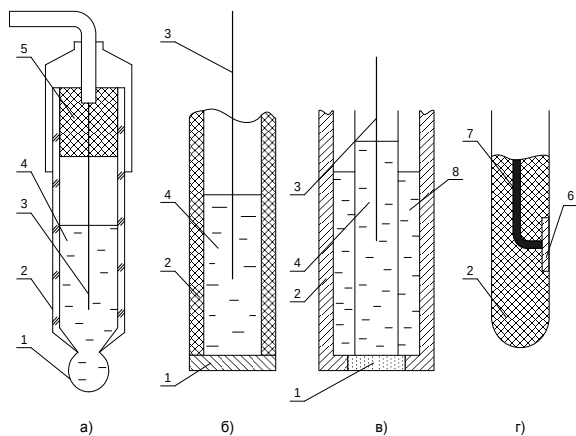


Рис.9.15 Конструкції вимірювальних електродів потенціометричних аналізаторів рідин. 1-мембрана; 2-корпус ; 3- допоміжний електрод; 4-рідина електродна; 5-пробка; 6-полоска із благородного металу; 7-провідник; 8-іоніт органічний.

Корпус скляного електрода уявляє собою скляну трубку 2, до нижнього кінця якої припаяна мембрана 1 (сферична, конусоподібна, плоска) товщиною 0,06-0,1мм, що виготовлена із спеціальних сортів скла. Верхній кінець трубки закритий пробкою 5. В середині трубки знаходиться рідина 4 (звичайно розчин 0,1 н HCl з кристаликами AgCl), що називається приелектродною. Вона виконує функцію стандартної речовини і має постійну активну концентрацію іона, що визначається. В цю рідину занурено допоміжний електрод 3, що уявляє собою срібний дріт, що покритий AgCl або AgBr . Скло мембрани складається із оксидів елементів III і V груп періодичної системи (наприклад Al , Si) і оксидів I і II груп (Na , Ca) і має тривимірну решітку, в який найбільш рухомим переносником зарядів є однозарядні катіони, що визначають селективну проникність скляних мембран для цих іонів. Здатність скляних електродів вибірково реагувати на активну концентрацію іонів водню і натрію достатньо вивчена. Ці властивості пояснюються або

проникністю скла для іонів водню H^+ , або адсорбцією іонів H^+ на поверхні.

Електричний опір скляних електродів визначаються опором їх мембрани (100-1000Мом), що вимагає використання для вимірювання електродного потенціалу вимірювальних пристроїв з високим вхідним опором.

Крім скляних електродів застосовуються електроди з твердою мембраною (рис. 9.15б). Він містить корпус 2 із електроізоляційного матеріалу, допоміжний електрод 3, що занурений в приелектродну рідину 4, і тверду мембрану 1. Розрізняють електроди з твердими гомогенними (однорідний) і гетерогенними (неоднорідний) мембранами. Тверді гетерогенні мембрани виготовляють із кристалічних з'єднань, що володіють іонною провідністю. В процесі переносу заряду іон кристалічної решітки, що має найбільший радіус і найменший заряд. Розповсюдженим електродом такого типу є електрод з мембраною із фториду лантану LaF_3 , який має високу селективність до іонів фтора і тому широко застосовується для контролю їх активної концентрації в розчинах. Конструкція металевго електрода, що використовується в потенціометричних вимірюваннях для контролю окислювально-відновлювального потенціалу, показана на рис. 9.15г. На пластмасовому корпусі 2 укріплена полоска 6 із благородного металу (золото, платина, срібло, ірідій), до якої припаяно провідник 7. В деяких конструкціях металевих електродів шар металу наносять на поверхню корпусу 2 шляхом напилення.

Електроди з твердими гомогенними мембранами застосовуються також для вимірювання активних концентрацій іонів Ag^+ , S^{+} і др.

Тверді гетерогенні мембрани виготовляють із зв'язувальної речовини — інертної матриці (парафін, колодій, полівінілхлорид, полістирол, поліетилен, силіконовий каучук), в якій закріплена активна речовина.

В якості активних речовин використовується важкорозчинні солі металів: оксалат і стеарат кальція, сульфат барія, тетрафенілборат калія, солі фтора, галогеніди срібла. Мембрана має пористу структуру, що і дозволяє отримати вибіркову проникність. На рис.9.16 показані схеми пор різного діаметру катіонообмінної мембрани.

Фіксовані аніони в порах мембран електростатично взаємодіють з іонами, що є в воді. На поверхні пор утворюється дифузійні подвійні електричні шари (ПЕШ) з аніонами, що зафіксовані в порах мембран, і катіонами, що знаходяться у поверхні ПЕШ (рис. 9.16а).

В порах меншого діаметру (рис. 9.16б) число аніонів менше числа катіонів, а при подальшому зменшенні діаметру пор в них повністю відсутні іони, що мають той самий знак, що і іони, що фіксовані в порах мембрани. Тому електричний контакт між рідинами, що розділяються мембранами, які мають пори, здійснюється тільки іонами, що мають знак, протилежний знаку іонів фіксованих в порах мембрани.

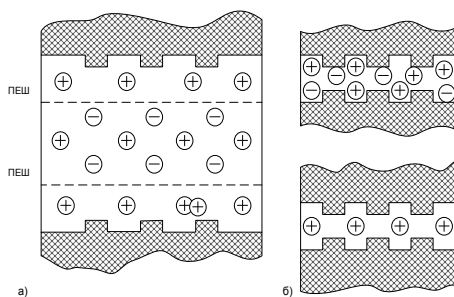


Рис. 9.16 Схема мембранных пор з фіксованими зарядами на поверхні.

Велика кількість іоноселективних електродів з гетерогенними твердими мембранами дозволяють здійснювати вимірювання концентрації іонів K^+ , Na^+ , Ca_2^+ , Ba_2^+ , Ni_2^+ , $(Ca_2^{++}Mg_2^+)$, Cd_2^+ , F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , ClO_4^- , J^- .

В якості електродів порівняння застосовують насичений каломельний електрод (НКЕ), хлор-срібний електрод (ХСЕ), електроди із вуглецевих матеріалів, платини і других матеріалів. В двохелектродні схемі полярографа основна вимога до електродів порівняння — велика площа поверхні (~в 1 100 ÷ 1000 разів більше ніж у робочих електродів).

9.6. Метрологічні аспекти вимірювання рН

9.6.1. Стандартні розчини

Для вимірювання рН необхідний стандартний розчин. Національні бюро стандартів використовують багато стандартних розчинів, хоча в різних державах набір стандартних розчинів трохи відрізняється. Міжнародний союз теоретичної і прикладної хімії із всіх доступних стандартних розчинів радить використовувати п'ять розчинів, що визначають шкалу рН. Склади і значення рН цих стандартних розчинів приведено в табл. 9.4. Значення рН розчинів, що виготовлені як стандартні можна рахувати відомими з похибкою $\pm 0,02$ рН для різних держав, з похибкою $\pm 0,001$ рН для стандартних розчинів однакового складу, і з похибкою $\pm 0,004$ рН для різних розчинів, що включені в стандарт однієї держави.

Таблиця 9.5 — Величини рН стандартних розчинів.

	A	B	C	D	E	F	G	I
0	-	3,003	6,984	7,534	9,464	3,863	10,317	13,423
5	-	3,999	6,951	7,500	9,395	3,840	10,241	13,207
10	-	3,998	6,923	7,472	9,332	3,82	10,179	13,003
15	-	3,999	6,900	7,448	9,276	3,802	10,118	12,81
20	-	4,002	6,881	7,429	9,225	3,788	10,062	12,627
25	3,557	4,008	6,865	7,413	9,180	3,776	10,012	12,424
30	3,552	4,015	6,853	7,400	9,139	3,766	9,966	12,289
35	3,549	4,024	6,844	7,389	9,102	3,758	9,925	12,133
40	3,547	4,035	6,838	7,380	9,068	3,753	9,899	11,841
50	3,549	4,060	6,833	7,367	9,011	3,749	9,828	11,574
55	3,554	4,075	6,834	-	8,985	-	-	11,449
60	3,560	4,091	6,836	-	8,962	-	-	-

70	3,580	4,126	6,845	-	8,921	-	-	-
80	3,609	4,164	6,859	-	8,885	-	-	-
90	3,650	4,205	6,877	-	8,85	-	-	-
95	3,647	4,227	6,886	-	8,833	-	-	-

Приведені стандартні розчини мають такий склад:

A — гідротартрат калія (нас.при $t=25^{\circ}\text{C}$);

B — гідрофталат калія, $c=0,05$ моль/кг розчину;

C — дігідрофосфат калія, $c=0,025$ моль/кг розчину і
гідрофосфат натрія $c=0,025$ моль/кг розчину;

D — дігідрофосфат калія $c=0,08695$ моль/кг розчину і
гідрофосфат натрія $c=0,03043$ моль/кг розчину;

E — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $c=0.01$ моль/кг розчину;

F — дігідроцитрат калія, $c=0,05$ моль/кг розчину;

G — гідрокарбонат натрія $c=0,025$ моль/кг розчину і
карбонат натрія $c=0,025$ моль/кг розчину.

I- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ насичений при $t=25^{\circ}\text{C}$.

Слід відзначити, що рН розчину F близький до рН розчину A і B, а значення рН розчину G мало чим відрізняються від рН розчину E, тому вони дублюють первинні п'ять стандартних розчинів A...E. Розчини H і I розширюють діапазон стандартів шкали рН, але відтворюваність величини рН в цих розчинах значно гірші, тому стандартні розчини H і I вважаються вторинними.

Деякі фірми випускають стандартні буферні розчини з різними значеннями рН, похибка у яких відносно первинних стандартних розчинів $\pm 0,01$ рН.

9.6.2. Калібрування електрода по одній точці при вимірюванні рН водних розчинів

Згідно з цим способом калібрування потенціал скляного електроду вимірюють в стандартному буферному розчині. За допомогою регулювання нуля рН-метра встановлюють покази такі, що відповідають значенню рН буферного розчину. Далі

електрод виймають з буферного розчину, промивають і розміщують в розчині з невідомим рН. Величина рН розчину, яка визначена по шкалі рН-метра, відповідає рН згідно з рівнянням Нернста. Значення рН буферного розчину, що використовується для калібрування, повинно бути як можна ближчим до величини рН розчину, що досліджується.

9.6.3. Спосіб інтерполяції по двом точкам при вимірюванні рН водних розчинів

Для того, щоб провести калібровку по двом точкам, спочатку потенціал скляного електрода вимірюють в розчині, що містить стандартний буферний розчин. За допомогою регулювання нуля рН-метра на приладі встановлюють покази, що відповідають рН стандартного буфера. Після цього електрод виймають із розчину, промивають і поміщають в другий стандартний буферний розчин з іншими рН. В ідеальному випадку рН невідомого розчину повинна знаходитися в інтервалі між величинами цих двох буферних розчинів, причому цей інтервал повинен бути мінімальним. Після розміщення електрода в другому буферному розчині за допомогою регулювання підсилення рН-метра на його шкалі встановлюють покази, що відповідають рН цього буфера, далі електрод виймають із розчину, промивають і встановлюють знову в перший буферний розчин. Якщо потрібно, то проводять повторне регулювання нуля рН-метра. Цей процес послідовного регулювання нуля і підсилення рН-метра повторюють до тих пір, поки обом значенням рН буферних розчинів не будуть відповідати правильні покази на шкалі приладу. Після цього електрод промивають і розміщують в невідомий розчин і по шкалі рН — метра визначають рН цього невідомого розчину.

Перевага в калібруванні по двом точкам полягає в тому, що при її проведенні робиться тільки одно припущення про прямолінійну зміну потенціалу скляного електрода в залежності

від рН. Перевага такої калібровки особливо відчутна при дослідженні неводних або змішаних систем, а також водних сильноокислих і сильнолужних розчинів.

9.7. Полярографічний метод аналізу

При протіканні постійного струму через електроліт закон, що діє у провідниках першого роду, втрачає силу. Це пов'язано з тим, що продукти електролізу, що виділяються під дією струму, який проходить через електроліт, призводять до фізичних і хімічних змін на електродах. При цьому виникає нова різниця потенціалів ΔE і діє наступний закон

$$E = \frac{E - \Delta E}{R} \quad (9.12)$$

де $\Delta E = U_a - U_k$ — різниця між потенціалом анода і катода.

Це явище називається поляризацією. Залежність струму від напруги не є прямою, а має форму кривої — крива поляризації. Для того, щоб ця крива відображала тільки процеси, що протікають на одному з електродів (індикаторному), то другий електрод (допоміжний або порівняльний) повинен мати такі властивості, щоб його потенціал не змінювався при проходженні струму.

Основні фактори, що впливають на форму кривої поляризації, можна визначити, якщо розглянути процеси, які проходять при електролізі:

- 1) процес переносу частин із розчину на поверхню електрода;
- 2) безпосередньо процес електрохімічної реакції;
- 3) процес з'явлення кінцевих продуктів реакції і їх виділення на поверхні електрода та їх зворотне транспортування в розчин.

Загальна швидкість електрохімічного процесу, що залежить від кінетики трьох процесів, які впливають на форму кривої

поляризації, визначається швидкістю того процесу, який протікає найповільніше. У багатьох випадках найбільш повільним процесом є перенос речовини до поверхні електрода, який може здійснюватися дифузією, конвекцією або міграцією.

Дифузія виникає в тому випадку, коли в різних точках розчину електроліту спостерігається різна концентрація речовини, що розчинена в електроліті.

Конвекція виникає при механічному перемішуванні розчину, а також при різній густині розчину під впливом температурного або концентраційного градієнту.

Міграція — рух електрично заряджених частинок в електричному полі.

Якщо речовина транспортується тільки за рахунок процесу дифузії, то величина струму I визначається співвідношенням

$$I = nFSD \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0}, \quad (9.13)$$

де n — число переносимих електронів; F — число Фарадея; S — площа електродів; D — коефіцієнт дифузії; dc / dx — градієнт концентрації у поверхні електрода; x — відстань від поверхні електрода.

Безпосередньо дифузія при електролізі протікає на невеликих відстанях від поверхні електрода в дифузійному шарі. Цей шар не має видимої границі, а він уявляє собою область з найбільшою зміною концентрації. Ефективна товщина дифузійного шару залежить не тільки від властивостей розчину і коефіцієнту дифузії речовини, але і від швидкості руху електроліта. Дифузійний шар зменшується при більш інтенсивному русі електроліта, але повністю він не усувається навіть при турбулентному русі, який характеризується енергійним неупорядкованим рухом рідини.

Таким чином, струм, що протікає через електроліт, залежить від швидкості руху електроліту. Цей факт використовують в ряді аналізаторів для збільшення струму, відповідно, і чутливості вимірювання за рахунок руху

електроліту. Кількісно поляризація електрода ΔE_e оцінюється по зміні потенціалу електрода

$$\Delta E_e = E_{ce} - E_{co} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C_e - E_0 - \frac{RT}{nF} \ln C_0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_e}{C_0}, \quad (9.14)$$

де C_0 , C_e — концентрація іонів в всій масі електроліту і в приелектродному шарі.

Це рівняння визначає поляризацію електрода ΔE_e , як функцію дифузійного струму I , що протікає через цей електрод, і називається рівнянням концентраційної поляризації.

Крива, що показує хід концентраційної поляризації показано на рис. 9.17.

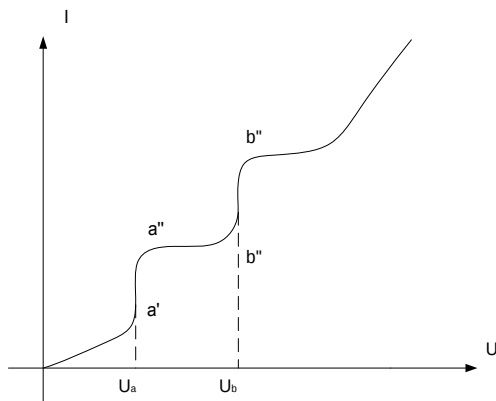


Рис. 9.17 Поляризаційна крива.

На кривій спостерігаємо значний ріст потенціалу електрода U , а сила струму I при цьому практично не збільшується. А після досягнення деякого значення потенціала (точка а) сила струму I , починає швидко зростати (ділянка а'а''). Подальше зростання потенціалу (ділянка а''в) не дає зростання струму I , а на ділянці в'в'' спостерігається різке зростання струму I .

Точки а' і в' на поляризаційній кривій відповідають початку двох електрохімічних процесів, що здійснюються послідовно, причому другий процес вимагає вищого потенціалу. Дослідження

поляризаційних кривих є основним методом вивчення швидкості протікання електродних процесів.

9.8. Особливості схемних рішень полярографічних електрохімічних приладів

При вивченні поляризаційних кривих можна вирішувати аналітичні задачі — встановлювати природу цих речовин і їх концентрацію в розчині. Це і є предметом полярографії. Розглянемо принципову схему комбіновану побудови полярографа, що приведена на рис. 9.18.

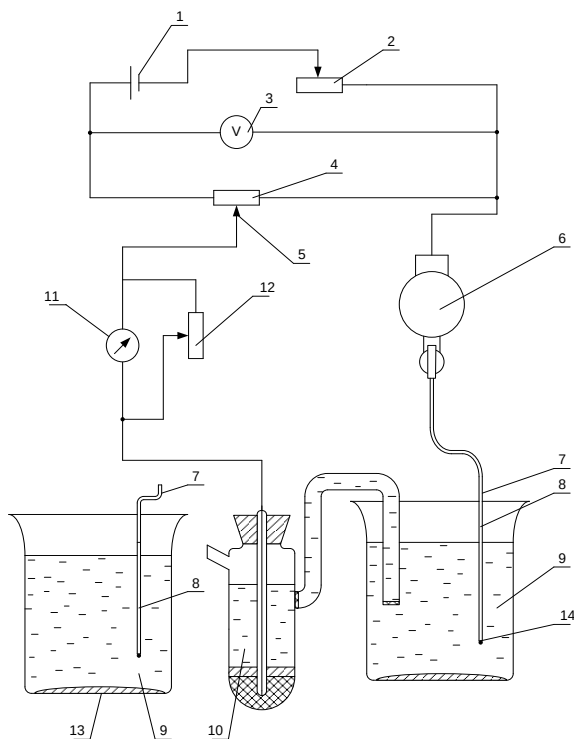


Рис. 9.18 Схема комбінована принципова полярографа. 1-джерело постійного струму; 2-реостат; 3-вольтметр; 4-реохорд; 5-рухомий контакт реохорда 4; 6- резервуар з ртуттю; 7-з'єднувальна трубка; 8-скляний капіляр; 9-електролітична комірка; 10-порівняльний

електрод (каломельний); 11-нуль-індикатор; 12-реостат; 13-крапля ртуті, що напала на дно; 14-крапля ртуті, що висить на капілярі 8.

Ртутна крапля 14 створюється на кінці скляного капіляра 8 з внутрішнім діаметром (0,03-0,05)мм. Ртуть в капіляр потрапляє з резервуара 6 через трубку 7, а в резервуар введено контактний провід, який з'єднує ртуть з одним із полюсів джерела постійного струму 1.

Електрохімічні процеси здійснюються на поверхні ртутної краплі 14 на протязі того часу, поки крапля висить на кінчику капіляра 8.

Другим електродом може служити ртуть 13, що налита на дно електролітичної комірки 9. Співвідношення площі поверхні ртуті 13 з поверхнею ртутної краплі 14 дозволяє використовувати краплю 13 в якості електрода порівняльного. Але зручніше використовувати зовнішній електрод порівняння 10 — каломельний електрод. Застосування каломельного електрода не потребує ніяких перерахунків потенціалу.

Значення поляризуючої е.р.с. може бути зафіксовано безпосередньо по шкалі, якою обладнаний реохорд 4, в залежності від положення контакту 5. Якщо напруга, що прикладена до реохорду, дорівнює 6В, а шкала, якою обладнаний реохорд, має 100 поділок, то в зв'язку з рівномірністю падіння напруги на реохорді, ціна кожної поділки 0,06В.

Приведена схема може бути основою принципової схеми двохелектродного полярографа.

Одним із основних недоліків класичного двохелектродного полярографа є те, що потенціал накладається на всю комірку, а не на границю поділу робочий електрод — розчин. Тому така схема не може застосовуватися для роботи з неводними розчинниками.

9.8.1. Ртутні крапельні електроди

За період "життя" ртутної краплі поверхня її весь час зростає до деякого максимального значення в момент відриву від капіляру, а відповідно і зростає силу струму, що проходить крізь неї. Тому вводять поняття середнього дифузійного струму i_{cp} , який відповідає деякому його значенню за період від зародження до відриву краплі.

Для такого струму встановлена функціональна залежність, яка використовується для кількісних полярографічних визначень:

$$i_{cp} = a \cdot n F D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (C_{ок}^0 - C_{ок}) \quad (9.15)$$

де a — коефіцієнт; n — число електронів, що приймають участь в елементарному акті відновлення, або окислення; F — число Фарадея; D — коефіцієнт дифузії; $C_{ок}$, $C_{ок}^0$ — концентрація іона у поверхні електроду і у всьому об'ємі розчину; m — швидкість витікання ртуті з капіляру; τ — час життя краплі.

Якщо деякі проби будуть відрізнятися одна від одної складом ($C_1 > C_2 > C_3$) визначаемого іона, то поляризаційні криві будуть відрізнятися формою, в якій будуть різні величини граничного струму — різна "висота хвилі" (рис. 9.19).

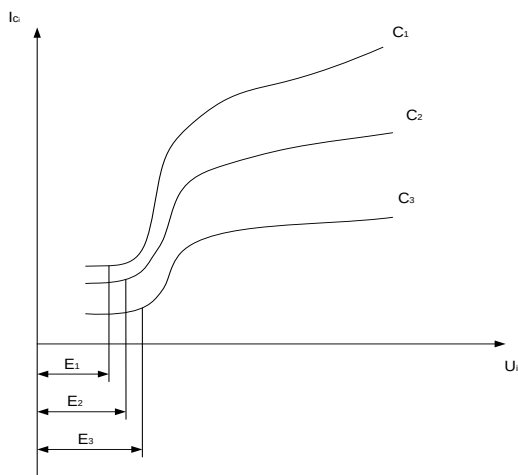


Рис. 9.19 Полярограма при різних концентраціях ($C_1 > C_2 > C_3$).

Зміна конфігурації полярографічних кривих показує, що в основі полярографічного метода покладена залежність між процесом поляризації електрода і складом розчину електроліту.

Аналітичний сигнал в полярографії залежить від поверхні робочого електрода, тому дуже важливим є забезпечення постійного часу життя краплі.

На рис. 9.20 показані різні конструкції капілярів.

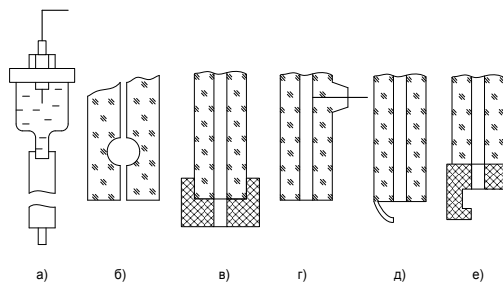


Рис. 9.20 Ртутний крапельний електрод і різні конструкції капілярів. а) ртутний крапельний електрод з природним періодом капання; б) капіляр з розширенням для обмеження проникнення розчину; в) капіляр з капілярною насадкою із поліетілена; г)

капіляр з платиновим контактом; д) капіляр з лопадкою для примусового відриву краплі; е) капіляр з насадкою для примусового відриву краплі.

Коли крапля обривається, то із-за високого поверхневого натягнення стовп ртуті в капілярі втягується всередину, що призводить до змочування стінки капіляра, а відповідно, створюються паразитні шумові ефекти („шум капіляра”). В гирлі капіляра осідають кристали із розчину і звужують капілярний отвір, що призводить до похибок, а деколи виводить капіляр із робочого стану.

В зв'язку з цим в нижній частині капіляра іноді формують розширення, на висоті 3-5мм від гирла капіляра (рис.9.20б). Застосовують також спеціальні насадки із гідрофобних матеріалів (поліетілена, фторопласта), (рис. 9.20в).

Для хорошого електричного контакту в капіляр впаюють платиновий вивід, (рис.9.21), або застосовують контактний пристрій з платиновим кінчиком і струмовідводом (рис. 9.20а). Для того, щоб час життя краплі менше залежав від висоти ртутного стовпчика, застосовують примусовий відрив ртутної краплі. Цього досягають, якщо за допомогою спеціальної скляної бусинки, або лопатки, що припаяна до кінця капіляра, не дають рости краплі і примушують її відриватися (рис. 9.20д)

Примусовий відрив краплі може здійснюватися за допомогою молоточка, який діє на капіляр, або на його тримач. Молоточок приводиться в дію електромагнітом.

Удосконаленням робочого електроду з примусовим відривом є статичний ртутний електрод, в якому за допомогою спеціального клапана можна встановити час життя краплі будь-якої тривалості. В цих системах при відкриванні клапана формується крапля необхідного розміру в межах, що визначаються внутрішнім діаметром капіляра. Коли клапан перекриває, або розриває канал ртуті, крапля зупиняється в рості і висить до наступної дії клапану.

Конструкції статичного ртутного електроду показана на рис. 9.21. Клапан посиляє чергову порцію ртуті для формування краплі. В місті звуження капіляра за рахунок дії поверхневих сил стовп ртуті розривається, утворюючи верхній і нижній меніски. Спеціальна проволочка із платини або нержавіючої сталі забезпечує електричний контакт з ртутною краплею.

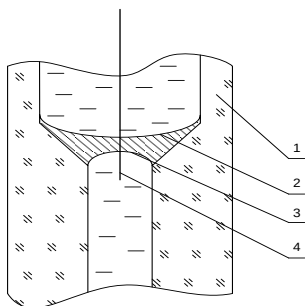


Рис. 9.21 Статичний ртутний електрод. 1-капіляр; 2,3-меніски ртуті; 4-контакт (дротик платиновий).

Резервуар з запасом ртуті виконують в двох варіантах. В першому варіанті він розташовується безпосередньо над електродом. Резервуар має малу глибину і велику площу, за рахунок чого витрати ртуті майже не змінюють висоту стовпчика. В цих системах стовпчики ртуті не регулюються, а розмір ртутної краплі визначається тільки роботою електромагніта — чим довше клапан відкритий, тим більше розмір краплі, що формується. Така однозначна залежність забезпечує постійність поверхні краплі при одних і тих параметрах керування електромагнітом.

В другому варіанті ртуть подається із системи, що містить резервуар і трубку. Висота ртутного стовпчика може змінюватися і розмір краплі визначатиметься не тільки дією електромагніта, але і висотою ртутного стовпчика. Для отримання однакових ртутних крапель треба забезпечити постійну висоту ртутного стовпчика.

В статичних електродах застосовують капіляр, в якому кінцева частина розширяється і в неї вводять втулку із платини або ірідія (рис. 9.22).

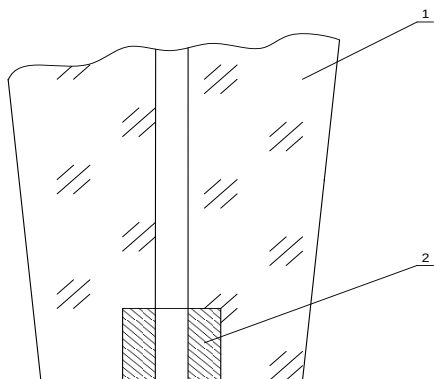


Рис. 9.22 Капіляр з платиновою втулкою. 1 –капіляр; 2-втулка.

В цьому випадку крапля утримується на кінці капіляра додатково адсорбційними силами і силами хімічних зв'язків.

9.8.2. Електролітичні комірки

Електролітичні комірки можуть бути конічної форми, що зменшує об'єм розчину (рис. 9.23а), із зливом ртуті (рис. 9.23б), з подвійною оболонкою для термостатування (рис. 9.23бв), а також з додатковим відсіком для електроду порівняння (рис. 9.23г). В останніх розробках полярографи комплектуються електрохімічними комірками у вигляді стаканчиків із скла, кварцу або поліетилену.

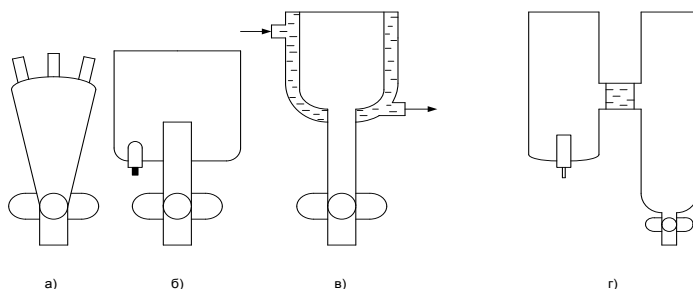


Рис. 9.23 Електролітичні комірки. а) конічна; б) зі зливом; в) з подвійною оболонкою; г) з відсіком для електроду порівняння.

Особливі конструкції комірок застосовують при визначенні неорганічних газів. Вони містять електродну систему, камеру з електролітом, яка відокремлюється мембраною від середовища, що аналізується.

В комірках, що призначені для аналізу кисню, робочий електрод виготовляють із золота, платини, срібла, нікеля, ситалу та матеріалів, поверхня яких модифікується органічними компонентами.

При цьому використовують електроди порівняння хлорсрібні, кадмієві, свинцеві, цинкові та із композиційних матеріалів.

Для збільшення ресурсу часу роботи поверхню електроду порівняння роблять із стружки або фольги, забезпечуючи її пористість.

В якості електроліту застосовують розчини КОН, CH_3COONa ($\text{pH}=10$), та розчини на основі етиленгліколю з вмістом в ньому води від 0,15 до 50%.

Мембрани виконують із поліетилену, фторопласту, поліпропілену товщиною 5-100 мкм.

9.9. Застосування електрохімічних полярографічних аналізаторів

9.9.1. Полярографічний аналізатор концентрації іонів цинку

При виробництві штучних волокон виникає необхідність контролювати концентрацію іонів цинку в прядильних розчинах. Для цього можна ефективно використовувати полярографічний аналізатор з робочим крапельним ртутним електродом у формі штиря із амальгованого цинку.

Електролітична комірка цього аналізатора показана на рис. 9.24.

Розчин подається через електролітичну комірку, омиваючи робочий електрод 2 і електрод порівняння 3, і при необхідності зливається через трубку 4. На робочий електрод подається і підтримується потенціал (0,2..0,4) В відносно електрода порівняння. Цей потенціал відповідає граничному струму відновлення іонів цинку.

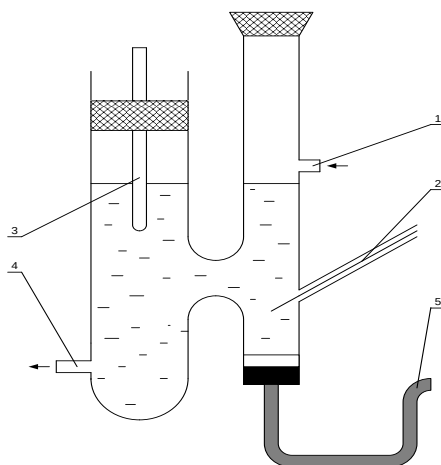


Рис.9.24 Схема електролітичної комірки. 1- трубка для подачі розчину; 2 — робочий електрод; 3 — електрод порівняння; 4 — зливна трубка; 5 — сифон виводу ртуті.

За час вимірювань потенціал електрода порівняння залишається практично постійним, в зв'язку з тим, що концентрація іонів Zn^{2+} в розчинах змінюється мало. Горизонтальний капіляр 2 робочого електрода також допомагає стабілізувати параметри полярографа. Граничний струм, що відповідає потенціалу (0,2-0,4) В на робочому електроді, пропорціональний концентрації Zn^{2+} в прядильних розчинах.

9.9.2. Полярографічний аналізатор концентрації кисню в повітрі

Контроль концентрації кисню в повітрі є актуальним при клінічних дослідженнях. Одним із методів, що застосовуються в клінічних дослідженнях, є полярографія. Схема комбінована структурна цього полярографічного аналізатора показана на рис. 9.25.

Повітря підводиться в довгу скляну трубку 1 діаметром 2 см і довжиною 120см і прокачується мембранним насосом 2 через витратомір 3 в трубку 9. Далі повітря рухається вздовж капіляра 4 і насичує електроліт, що знаходиться в електролітичній комірці 5. Електроліт із резервуару 6 проходить через обмежувальний капіляр 7 і поступає на стінки капіляра 4 в кількості 6 мл/год через трубку 11. Постійне положення рівня розчину над виходом капіляра 4 підтримується переливом 8, який з'єднується з коміркою за допомогою трубки 12.

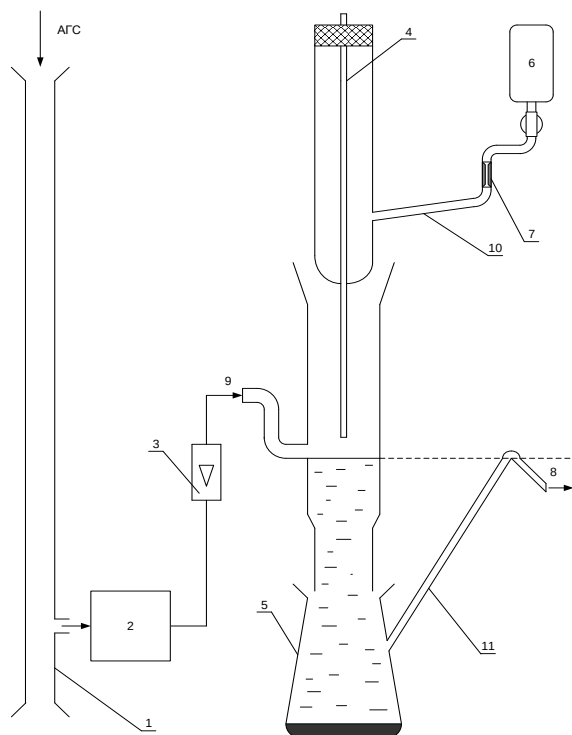


Рис. 9.25 Схема комбінована структурна полярографічного аналізатора повітря. 1 — трубка підводу повітря; 2 — мембранний насос; 3- витратомір; 4 — капіляр; 5- електролітична комірка; 6 — резервуар з електролітом; 7 — обмежувальний капіляр; 8 — перелив; 9 -12 —трубки.

Електроліт, що стікає по капіляру 4, повинен утворювати на його поверхні рівномірну плівку, необхідну для встановлення рівноваги газ — розчин і для регулярного утворення крапель електроліту.

9.10. Література до розділу

1. Лопатин Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. —М.: Высшая школа, 1975.- 295с.

2. Барковский В.Ф. и др. Физико-химические методы анализа. - М.: Высшая школа, 1972.-344с.
3. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии / Пер. с англ.-М.: — Химия, 1983, -327с.
4. Плээмбек Дж. Электрохимические методы анализа: Основы теории и применение. / Пер. с англ.-М.: Мир, 1985.-504с.
5. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. -552с.
6. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981.-423с.
7. Агасян П.К. Николаева Е.П. Основы электрохимических методов анализа. М.: Изд-во МГУ, 1986.-192с.
8. Альперин В.З. и др. Современные электрохимические методы и аппаратура для анализа газов в жидкостях и газовых смесях. М.: -Химия, 1987,-183с.
9. Сморгчов В.И., Собкова Е.А. Электрохимические сенсоры для измерения концентрации токсичных компонентов в воздухе// Современные методы и приборы анализа состава газовых и жидких сред: Сб. научн. трудов АО «Украналит».—К.: 1995.— С. 67-72.
10. Дев'ятко Г.О., Лацис С.А., Леміш Л.В., Орлов М.О., Подольский В.Я. Первинні перетворювачі концентрації токсичних газів у повітрі вздовж автомагістралей населених пунктів //Вісник НТУУ „КПІ”, Серія Приладобудування. — 2004.— Вип.. 28—С.33-37.
11. Девятко Г.А., Лацис С.А., Подольский, Закрасняный В.В. . Система экологического мониторинга состояния воздуха//Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— Одесса.: —2004.—№2,—С.28-29.
12. Василенко В.С., Гончар В.М. , Кривоший В.І., Цокало В.Ф. Стаціонарний цирконієвий аналізатор кисню у димових газах//Вісник НТУУ „КПІ”, Серія Приладобудування. — 2004.— Вип.. 28—С.64 -70.

13. Дев'ятко Г.О., Лацис С.А., Подольский В.Я.
Многокомпонентные газоанализаторы индивидуального
пользования для контроля воздушной среды промышленных
предприятий.//Вісник НТУУ „КПІ”, Серія Приладобудування.
— 2004.— Вип.. 28—С.119-123

РОЗДІЛ 10. МЕТОДИ ПІДВИЩЕННЯ ТОЧНОСТІ ГАЗОАНАЛІТИЧНИХ ВИМІРЮВАНЬ

10.1. Класифікація методів підвищення точності газоаналітичних вимірювань

Основними складовими похибки ГА є похибки градуювання, похибки, обумовлені неконтрольованими змінами неінформативних параметрів газової суміші, інструментальні похибки приладу.

Зменшення похибок градуювання і повірки ГА тісно пов'язане із збільшенням точності використовуваних при градуюванні стандартних зразків (мір). Метрологічне забезпечення ГА, що гарантує точність і достовірність аналітичної інформації, представляє одну з найскладніших проблем аналітичного приладобудування. Ця проблема включає багато технічних і організаційних аспектів: розробку комплексу аналітичних еталонів, створення і впровадження зразків ГА, розробку методів і засобів атестації і організацію виробництва чистих речовин для метрологічних цілей, створення комплексів апаратури для приготування і атестації стандартних зразків і ін.

Кожне з перерахованих завдань складне само по собі. Труднощі набагато зростають при вирішенні комплексу завдань метрологічного забезпечення всієї сукупності аналітичних вимірювань.

Умови градуювання аналізатора мають бути максимально наближені до умов його застосування, оскільки недотримання цього правила збільшує похибку вимірювання.

Зменшення чутливості ГА до зміни неінформативних параметрів аналізованої проби є також дуже важливим завданням. Основний спосіб зменшення цієї складової похибки — застосування високовибіркових методів і засобів аналізу. Оскільки число методів обмежене, на практиці широко

використовуються попереднє фізичне або фізико-хімічне перетворення аналізованої проби з метою збільшення показника вибіркості (хроматографія, мас-спектрометрія, фотоколориметрія і ін.); видалення з проби компонентів, що заважають; корекція сигналу ГА. У найбільш складних випадках застосовують різні комбінації перерахованих прийомів підвищення вибіркості.

Можна виділити кілька основних напрямів зменшення інструментальної складової похибки ГА.

1. Побудова ГА із стабільних елементів і використання в приладах систем стабілізації.

Ці прийоми є найбільш поширеними і відомими методами підвищення точності вимірювань. Проте в даний час тільки за допомогою систем стабілізації неможливо задовольняти вимоги до точності ГА, які безперервно підвищуються. Часто витрати на системи стабілізації при такому підході значно перевершують вартість ГА. У цих умовах системи стабілізації застосовуються зазвичай в сукупності з іншими способами зменшення похибки. Серед них насамперед слід виділити структурні методи стабілізації робочої характеристики ГА.

2. Вибір оптимальних значень параметрів ГА, що оптимізують вибраний показник якості при заданій структурі приладу. Така постановка характерна для завдань параметричної оптимізації ГА.

3. Підвищення точності ГА за рахунок тимчасової надмірності.

Один з прийомів цього роду — статистична обробка результатів багатократних спостережень з метою зменшення випадкової складової похибки. При цьому вдається в $\sqrt{n}$ раз (де n — розмір вибірки) знизити середньоквадратичне відхилення випадкової похибки ГА.

4. Періодичний контроль робочої характеристики ГА.

Здійснюються за допомогою відомих тестових сигналів з подальшою автоматичною корекцією результату вимірювання або робочої характеристики ГА за даними контролю статичної характеристики. Група тестових методів підвищення точності ГА виділилася в даний час в самостійний напрям.

5. Оптимізація експлуатаційних режимів ГА за метрологічними показниками.

Найчастіше визначення оптимального режиму зводиться до мінімізації відносної середньоквадратичної похибки СКП (або СКВ відносної випадкової похибки) по вимірюваній величині. Ця операція здійснюється для заданої структури ГА при фіксованих значеннях параметрів. Особливо ефективно застосування даного способу у тому випадку, коли є доступні засоби контрольованої дії на пробу, наприклад, методи розбавлення, концентрації тощо.

6. Ефективним способом підвищення точності ГА під час експлуатації є періодичний контроль робочої статичної характеристики ГА за допомогою відомих стандартних зразків тестових сигналів.

Розглянемо один з варіантів тестового способу. Нехай до входу ГА з відомою номінальною статичною характеристикою послідовно підключається об'єкт контролю (тобто невідома газова суміш x_0) і два відомі стандартні зразки x_0 і x_1 ($x_0 \leq x \leq x_1$).

Таким чином, на виході ГА разом з робочим сигналом $W = W(x)$ фіксуються два додаткові сигнали W_0 , W_1 , що несуть інформацію про реальну статичну характеристику ГА. Допустимо далі, що отримана інформація обробляється по інтерполяційному алгоритму

$$Q(x) = \widehat{W}_0 + \left(\frac{W - W_0}{W_1 - W_0} \right) (\widehat{W} - \widehat{W}_0), \quad (10.1)$$

$$W_i = \widehat{W}(x_i), \quad (10.2)$$

де величини W_i відомі, оскільки відомі значення x_0 , x_1 .

Але якщо в процесі експлуатації ГА його статична характеристика підтримується на номінальному рівні, то застосування тестового способу позбавлене сенсу. Проте в реальних умовах робоча статична характеристика ГА схильна до дрейфу і випадкових змін, що є причиною інструментальної похибки.

Застосування тестового способу дозволяє зменшувати систематичні і випадкові складові похибки ГА з великим в порівнянні з періодом вимірювання часом кореляції. Якщо в ГА домінують складові похибки з малим часом кореляції, то велику точність забезпечує метод попереднього градування. Похибки тестових сигналів стандартних зразків знижують точність тестового способу.

7. Підвищення точності ГА за рахунок структурної надмірності (структурні методи).

Суть цих методів полягає в розробці структурно надлишкових ГА, малочутливих або інваріантних по відношенню до основних дестабілізуючих чинників. Інваріантні структури базуються на принципі двоканальності, застосуванні компенсаційних (нульових) методів вимірювань, використанні спеціальних алгоритмів обробки сигналів і ін.

Питання підвищення точності засобів вимірів за рахунок структурних методів, що передбачають застосування таких структурних схем газоаналітичних приладів, при яких вдається виключити або ослабити вплив деяких похибок, найбільш нестабільних блоків на загальну похибку приладу, достатньо повно досліджені в області електричних вимірювань. У роботах академіка Б.Н. Петрова, П.П. Орнатського, Ю.А. Скрипника, М.А. Земельмана, С.Т. Володарського запропоновані різні варіанти побудови аналогових і цифрових вимірювальних приладів.

Зокрема, у М.А. Земельмана всі структурні методи підвищення точності ЗВ розбиті на дві групи.

1. Методи стабілізації реальної функції перетворення ЗВ, що включають в себе:

- а) методи зворотного зв'язку;
- б) методи складових параметрів.

2. Методи автоматичної корекції похибок ЗВ, що включають:

- а) метод допоміжних операцій;
- б) метод зразкових сигналів;
- в) метод зворотних перетворень.

При реалізації першої групи методів вважають, що в окремому випадку функція перетворення ЗВ має вигляд

$$Y = f(X, \alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_n), \quad (10.3)$$

де $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n$ — параметри функції перетворення.

У реальності вводиться поняття номінальної функції перетворення

$$Y = f(X, \alpha_{1n}, \alpha_{2n} \dots \alpha_{nn}) \quad (10.4)$$

Параметри $\alpha_{1n}, \alpha_{2n} \dots \alpha_{nn}$ не залишаються постійними під впливом зовнішніх дестабілізуючих чинників і є випадковими функціями часу і вимірюваної величини X .

При реалізації другої групи методів в процесі вимірювання оцінюють відмінність реальної функції перетворення ЗВ від номінальної функції і змінюють цю реальну функцію так, щоб забезпечити її мінімальне відхилення від номінальної функції перетворення.

Подальша класифікація структурних методів підвищення точності передбачає виділення таких основних методів.

1. Метод виключення адитивної похибки.

Алгоритм адитивної корекції описується наступним виразом

$$Y = F(x) \pm F(M_0) \quad (10.5)$$

де $F(x)$ — результат вимірювання вхідної величини X ;

$F(M_0)$ — результат вимірювання зразкової міри (ЗМ).

2. Метод виключення мультиплікативної похибки

Досить мати одну ЗМ, вибрану за значенням максимальної похибки. Відносячи результат вимірювання цієї ЗМ до її дійсного значення, отримують поправочний коефіцієнт, відмінність який використовують або при обробці результатів вимірювань, або для корекції функції перетворення ЗВ.

3. Логометричні методи.

Алгоритм роботи цих методів описується виразом

$$y = K \frac{F(x)}{F(x_0)}, \quad (10.6)$$

де K — коефіцієнт пропорційності.

Дані методи дозволяють повністю виключити мультиплікативну похибку, зменшити похибку від нелінійності.

4. Метод заміщення

При застосуванні цього методу про величину вихідного сигналу судять по набраній комбінації ЗМ. Покази приладу при вимірюванні ЗМ порівнюють з його показами при вимірюванні вхідної величини. При цьому методі забезпечується корекція всіх складових результуючої похибки. Істотним недоліком є низька швидкодія.

5. Метод апроксимації.

При нелінійному характері перетворення застосовують ступінчасту або кусочно-лінійну апроксимацію.

Методи апроксимації коригують адитивну і мультиплікативну похибки. Ступінь корекції похибки нелінійності залежить від характеру нелінійності і числа ділянок апроксимації.

6. Метод ітерації

При цьому методі корекція похибок досягається за рахунок певного порядку обробки. Ітераційні методи дозволяють виключити складові систематичної похибки вимірювання.

7. Метод врівноважуючого перетворення

Даним методом виключається мультиплікативна і нелінійна похибки ланцюга прямого перетворення. Проте в таких приладах не забезпечується високий ступінь захисту від перешкод та пред'являються жорсткі вимоги до стабільності нульового рівня пристроїв управління.

10.2. Структурні методи на основі теорії інваріантності

Великий інтерес представляє розробка структурних методів на основі теорії інваріантності, яка передбачає незмінність функції перетворення під впливом різних дестабілізуючих чинників (температура, вологість, зовнішні електричні і магнітні поля).

Як відомо, теорія інваріантності розвинулася в області автоматичного управління. Проте завдяки роботам Б.Н. Петрова, Ю.М. Туза, Ю.А. Скрипника теорія інваріантності була застосована в області вимірювальної техніки. Основою теорії інваріантності є принцип багатоканальності.

В загальному випадку функція перетворення ЗВ крім вимірюваної і вихідної величин включає інші впливаючі величини і параметри елементів, тобто функція перетворення ЗВ має вигляд

$$Y = f(x, b_1, b_2 \dots, b_i) \quad (10.7)$$

де b_i — дестабілізуючий впливаючий чинник.

При розкладанні в ряд Тейлора (при обмеженні лінійними членами розкладання) отримаємо

$$y = \frac{\partial f}{\partial x} \Delta x + \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial b_i} \Delta b_i \quad (10.8)$$

Умовою інваріантності вихідного сигналу Y до впливаючих чинників буде

$$\frac{\partial f}{\partial b_i} \Delta b_i = 0; \quad i = 1, 2 \dots, n \quad (10.9)$$

Для досягнення цієї умови використовуються, в свою чергу, дві групи методів.

1. Конструктивно-технологічні, при яких застосовуються високостабільні резистори, незалежні дільники, “треновані” комплектуючі, що дає

$$\frac{\partial f}{\partial b_i} = 0 \quad (10.10)$$

2. Структурно-схемні, засновані на локальному зменшенні діапазону зміни впливу чинників (термостатування, екранування), що спрямовує Δb_i до 0.

На рис. 10.1 представлена блок-схема двоканального ЗВ.

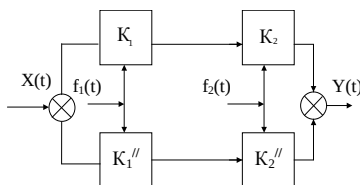


Рис.10.1 Блок-схема двоканального ЗВ.

За умови, що $K_1 \cdot K_2 = K_1^{11} \cdot K_2^{11}$ для дестабілізуючого чинника $f_1(t)$ виконується умова $K_2 = K_2^{11}$, при якій відбувається повна втрата інформації про вимірювану величину.

Тому необхідною умовою побудови ЗВ по рис. 10.1 є наявність асиметрії або в каналах K_1 і K_1'' або в дії на них параметра, що вимірюється. Звичайно першу умову реалізувати технічно простіше. Умова асиметрії каналів виглядає таким чином

$$K_1 = K_1^{11} + \Delta K_1 \quad (10.11)$$

При цьому ставиться завдання визначення величини ΔK_1 , при якій для збурень, що задаються, забезпечується будь-яка наперед задана точність.

Загальна відносна похибка ГА, побудованих по прямому ланцюгу, дорівнює сумі відносних похибок окремих

перетворювачів, незалежно від закономірності утворення похибки

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4 + \gamma_5 \quad (10.12)$$

де γ — відносна похибка всього ланцюга;

$\gamma_1 \dots \gamma_5$ — відносна похибка складових перетворювачів.

Формулу (10.12) можна розглядати як узагальнений вираз для визначення систематичних похибок і виділивши складові мультиплікативну та адитивну, представити так

$$\gamma = \sum_{i=1}^n \gamma_i + \frac{\delta X_0}{X}, \quad (10.13)$$

де γ_i — мультиплікативна похибка i -го ланцюга;

X_0 — приведена до входу абсолютна адитивна похибка газоаналізатора.

Формули (10.12), (10.13) вказують на можливість зменшення або навіть усунення систематичних похибок. Так, наприклад, якщо при збільшенні температури газової проби є ланка, чутливість якої підвищується (знижується), то в даний ланцюг необхідно ввести послідовно елемент, чутливість якого при цьому знижується (підвищується).

Крім систематичних похибок для ГА характерний значний вплив випадкових похибок.

Джерелами випадкових похибок ГА є:

- недосконалість конструкції і виготовлення елементів БПП, ПВП;
- неінформативні газові домішки, концентрації яких міняються
- випадково і незалежно від концентрації аналізованих газів;
- неідентичність і недосконалість приготування повірочних газових сумішей, що використовуються для градування газоаналізатора;
- вплив параметрів навколишнього середовища.

Ці помилки не можуть бути усунені введенням поправок, оскільки неві-домі їх значення і знак в кожній точці шкали.

Якщо в основу роботи ГА покладена фізико-хімічна властивість (теплопровідність, магнітні властивості, оптичні характеристики, електрохімічні реакції і т.д.), селективно залежна від концентрації певного компонента X, то формування вимірювальної інформації може бути представлене схемою

$$X \rightarrow Y_1 \rightarrow Y_2 \rightarrow Y_3 \rightarrow Y_4,$$

де X-концентрація газу,

Y_1 — параметр, селективно залежний від концентрації X;

Y_2 — параметр, що вимірюється при даному методі визначення Y_1 ;

Y_3 — вихідна величина ПВП;

Y_4 — уніфікована вихідна величина БОВІ.

Селективна залежність може бути представлена у вигляді

$$Y_u = F(x)$$

Якщо прийняти, що всі перераховані випадкові похибки підкоряються нормальному закону розподілу, то похибка ГА може бути обчислена з виразу

$$\delta X = \sqrt{\delta_{\text{пові}}^2 + \delta X_a^2 + \delta Y_y^2} \quad (10.14)$$

де δX — загальна похибка визначення концентрації компонента X;

$\delta_{\text{пові}}$ — середньоквадратична похибка, викликана недосконалістю конструкції виготовлення і обробки сигналу;

δX_a — похибка, яка викликана відхиленням апроксимуючої функції від реально існуючої залежності;

δY_y — сумарна випадкова похибка, що виникає при формуванні вихідного уніфікованого сигналу в результаті накопичення випадкових похибок.

Провести чітке розділення між випадковою і систематичною похибкою не завжди можливо. Дія одного і того ж чинника може мати систематичний характер протягом значного періоду часу або випадковий, якщо за короткий відрізок часу. На

рис. 10.2 приведені джерела похибок за походженням і характером прояву.

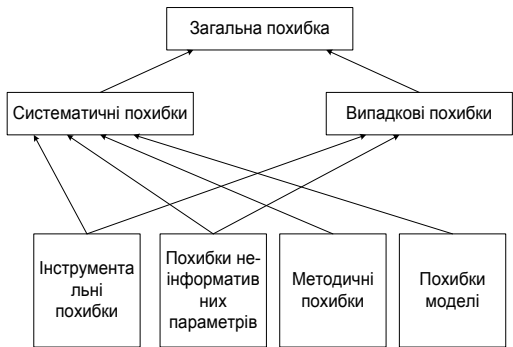


Рис.10.2 Джерела похибок газоаналізаторів.

10.3. Схеми первинних вимірювальних перетворювачів

Аналіз схем побудови ПВП дозволяє виділити схеми, що найчастіше зустрічаються в промислових ГА (рис.10.3).

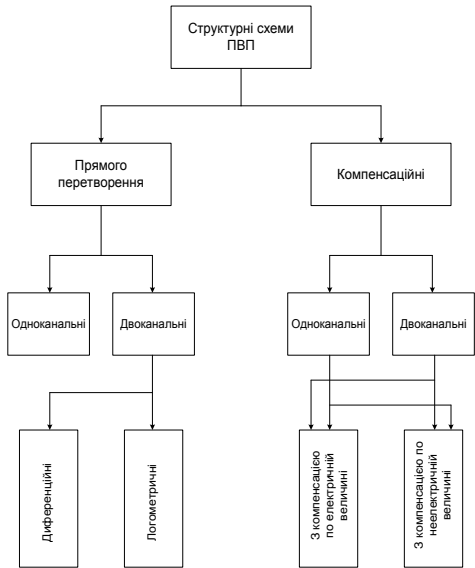


Рис. 10.3. Основні структурні схеми ПВП

10.3.1. Одно і двоканальні схеми первинних вимірювальних перетворювачів

На рис. 10.4 наведена типова структурна схема одноканального ПВП прямого перетворення, що використовує інфрачервоний метод для визначення концентрації оксиду і двоокису вуглецю. Під впливом інфрачервоного випромінювання, що пройшло через фільтр Φ , модулятор (обтюратор), робочу камеру (K_1), газ в герметичній приймальній камері Пр нагріється, що приводить до відповідного підвищення тиску в камері.

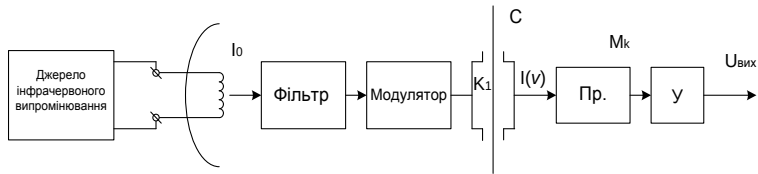


Рис. 10.4. Структурна схема одноканального інфрачервоного ПВП

Якщо суміш містить газ, концентрація якого вимірюється, то в камеру Пр поступає ослаблений потік випромінювання. Амплітуда коливань тиску газу в камері Пр при цьому зменшується пропорційно концентрації газу. Відповідно змінюється вихідний сигнал конденсаторного мікрофону.

Така схема ПВП схильна до впливу дестабілізуючих чинників, що приводять до збільшення похибки вимірювань.

Одноканальна схема ПВП дозволяє досягти основної приведенної похибки вимірювання на рівні 15-20%. Тому подібні схеми знайшли обмежене застосування і використовуються для створення газових індикаторів (сигналізаторів), де можна обмежитися вказаною похибкою.

Істотно знизити похибку вимірювання, довести її до значення 1-5% можна з використанням методів теорії

інваріантності, а саме введенням в схему ПВП другого (порівняльного каналу) вимірювань.

На рис. 10.5 представлена схема оптико-акустичного ПВП, побудованого на основі принципу двоканальності. Для цього в схему введена порівняльна камера (K_2), заповнена аналізованим компонентом.

На виході отримаємо сигнал, пропорційний різниці порівняльного і робочого потоку i , отже, пропорційний концентрації вимірюваного компонента. В разі використання диференційної камери будемо отримувати сигнали, пропорційні потокам, що пройшли через порівняльну і робочу камери.

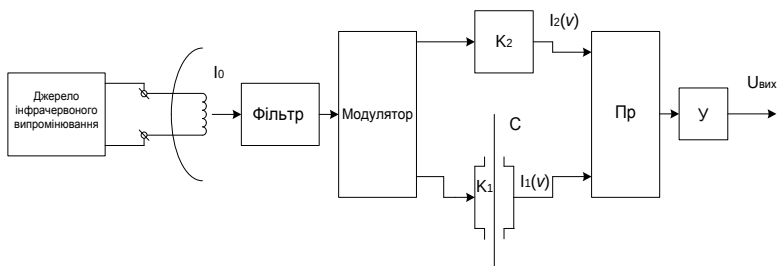


Рис 10.5. Структурна схема двоканального інфрачервоного оптико-акустичного ПВП

Оскільки вихідний сигнал є різницею вимірювального і опорного (порівняльного) потоків, то вплив дестабілізуючих факторів (а вони впливають на обидва канали в рівній мірі) істотно ослабляється і тим самим підвищується точність вимірювань.

В ряді випадків при переважаючому характері мультиплікативної похибки використовується двоканальна логометрична схема, яка складається з двох конструктивно однакових каналів — робочого 2 і порівняльного 3, що знаходяться в спільному корпусі при однаковій температурі. (Рис.10.6).

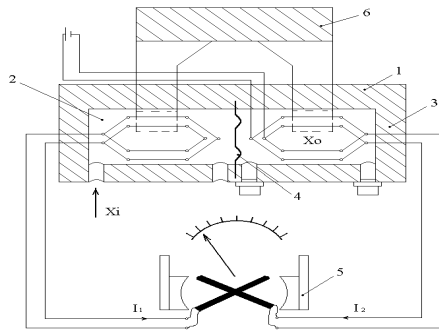


Рис.10.6. Двоканальна логометрична схема ПВП

Порівняльна камера 3 заповнена газом з постійним вмістом X_o , а через робочу камеру пропускається аналізуємий газ. Гнучка мембрана 4 служить для вирівнювання тиску в обох камерах. Напруга живлення U_p , напруженість магнітного поля H однакові для обох каналів і створюється спільним джерелом живлення і одним і тим же магнітом 6. Логометр 5 вимірює відношення вихідної напруги мостів. Вихідною величиною служить кут α логометра. Дана схема забезпечує автоматичну компенсацію змін температури, тиску, напруги живлення і старіння магніта.

10.3.2 Схеми компенсаційних первинних вимірювальних перетворювачів

Компенсаційна схема ПВП дозволяє поліпшити технічні характеристики, уникнути необхідності стабілізувати окремі ділянки схеми. При цьому компенсація можлива як по неелектричній, так і електричній величині.

Схема стрічкового фотоколориметричного ПВП з оптичною компенсацією приведена на рис. 10.10. У ній вимірюється світлопоглинання паперової або текстильної стрічки, просоченої індикаторним розчином, який вступає в реакцію з певним компонентом суміші, що продувається через стрічку.

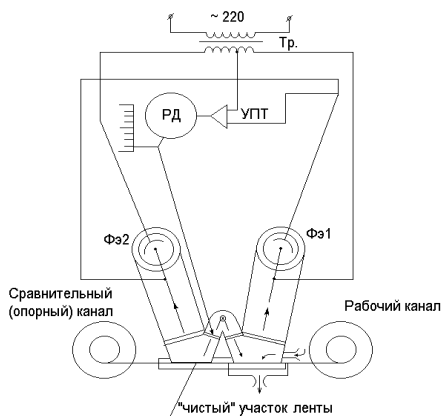


Рис. 10.10. Схема стрічкового ПВП з оптичною компенсацією

У схемі відбувається порівняння світлових потоків, які відбиваються від двох однакових за розміром ділянок стрічки, одна з яких є “чистою”, а друга — забарвленою в результаті реакції. Сигнали з фотоелементів Фз1 і Фз2 робочого і порівняльного каналів, подаються на вхід диференціального підсилювача, вихідний сигнал якого пропорційний різниці вхідних величин, і використовується для керування роботою реверсивного двигуна. Вал двигуна переміщує непрозорий оптичний клин, вводячи його в світловий потік, який падає на фотоелемент каналу порівняння. Введення клину відбувається до тих пір, поки світлові потоки, що падають на фотоелементи, не вирівнюються. Привід двигуна пов'язаний з показником шкали, яка може бути програ-дуйована в одиницях концентрації компонента, вміст якого визначається. Чутливість таких ПВП дозволяє аналізувати гази дуже малих концентрацій.

На рис. 10.11 представлена схема газової компенсації, розроблена О.А.Салем, яка заснована на тому, що в порівняльному каналі ПВП встановлюють компенсаційну камеру змінної довжини.

Камера заповнена газовою сумішшю з відомою концентрацією, а довжина камери при нульовому сигналі приймача є з'являється мірою вмісту компонента в аналізованій суміші.

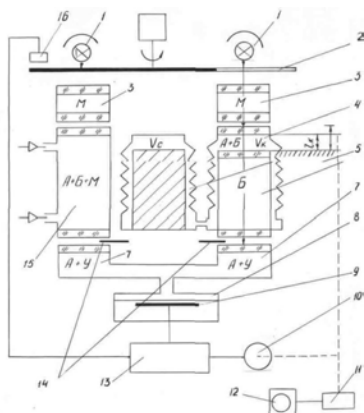


Рис.10.11 Компенсаційний оптико-акустичний ПВП.

1 — джерело випромінювання; 2 — обтюратор з приводом; 3 — фільтрові кювети, заповнені неінформативним газом М; 4 — компенсаційна кювета з внутрішнім об'ємом, заповнена сумішшю газу — А, що вимірюється і газу що не поглинається — Б; 5 — додатковий сільфон з внутрішнім об'ємом для компенсації впливу змін температури і тиску; 6 — порівняльна кювета; 7 — приймач суміші газу А; 8 — мембрана мікрофону; 9 — нерухомий електрод мікрофону; 10 — реверсивний двигун; 11 — первинний вимірювальний перетворювач вимірювального пристрою 12; 13 — фазочутливий підсилювач; 14-нульові заслінки; 15 — робоча кювета; 16 — первинний перетворювач фоточутливого пристрою підсилювача.

У розглянутих компенсаційних ПВП в якості компенсуючих використані неелектричні величини (кут повороту, оптичний клин, лінійне переміщення). Проте у ряді компенсаційних ПВП здійснюється електрична компенсація.

10.4. Схеми первинних вимірювальних перетворювачів з каналом для передачі дестабілізуючого чинника.

Одним із різновидів інваріантних схем ПВП є така структура, коли вимірювана величина X_1 впливає на один канал, а другий служить тільки для передачі дестабілізуючого чинника m_1 (рис.10.12).

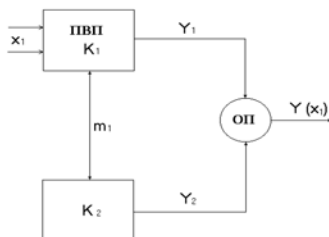


Рис. 10.12 Узагальнена структурна схема ПВП з каналом для передачі

дестабілізуючого чинника

Рівняння перетворення в цьому випадку мають вигляд
|вид|

$Y_1 = f_1(x_1, m_1)$ в каналі K_1 ,

$Y_2 = f_2(m_1)$ в каналі K_2 ,

$Y = f(Y_1, Y_2) = Y(x_1)$ в обчислювальній пристрої.

Структурні схеми таких ПВП відносно легко реалізувати, оскільки створення каналу K_2 , що сприймає і передає інформацію тільки про дестабілізуючий чинник (температури, тиску, вологості), не викликає труднощів. Фактори m_1 вимірюють за допомогою додаткових перетворень в каналі K_2 , вихідні сигнали з якого — Y_2 поступають в обчислювальний пристрій, де відбувається їх алгебраїчне додавання з вихідним сигналом Y_1 .

Структурні схеми інваріантних ПВП реалізуються для дестабілізуючих чинників, обумовлених зовнішніми умовами експлуатації ПВП і властивостями газу (температура, тиск, вологість тощо). Вплив же чинників, пов'язаних з внутрішніми властивостями ПВП (тимчасовий дрейф, старіння), не усуваються.

10.5. Література до розділу

1. Хофман Д. Техника измерений и обеспечения качества: Справочная книга./Перевод с нем.- М.: Энергоатом-издат, 1983. -471с.
2. ДСТУ 2681-94 Метрологія. Терміни та визначення. –К.: Держстандарт України,1994.- 68с.
3. Храмов А.В. Первинні вимірювальні перетворювачі вимірювальних приладів і автоматичних систем.-К.: Вища школа, 1998.-527с.
4. Земельман М.А. Автоматическая коррекция погрешностей измерительных устройств.-М.: Изд-во стандартов,1972.- 199с.
5. Коллеров Д.К. Газоанализаторы. Проблемы практической метрологии. М.: Изд-во стандартов, 1980.-174с.
6. Бромберг Э.М., Куликовский К.Л. Тестовые методы повышения точности измерения.-М.: Энергия,1978.-176с.

РОЗДІЛ 11. ГАЗОАНАЛІТИЧНІ СИСТЕМИ, КОМПЛЕКСИ ТА АВТОМАТИЧНІ СТАНЦІЇ

11.1. Вимірювання концентрацій багатокomпонентних газових сумішей за допомогою газоаналітичних систем

За останні двадцять років розвинувся новий клас газоаналітичної апаратури — газоаналітичні системи.

Газоаналітична система (ГАС)-комплексний багатоканальний засіб вимірювання, що дозволяє одночасно вимірювати концентрації багатьох газів в технологічних процесах, викидах димових труб, транспортних засобах, навколишній атмосфері за допомогою окремих газоаналізаторів (первинних вимірювальних перетворювачів) функціонально з'єднаних між собою по заданій структурній схеми з використанням спеціалізованих електронних пристроїв обробки вимірювальної інформації.

Газоаналітичні системи утворюють особливий клас комплексних засобів вимірювальної техніки і відрізняються від інших вимірювальних систем великою складністю і багатофункціональністю. Це пояснюється тим, що багатокomпонентні газові суміші, які є об'єктом вимірювання, характеризуються мінімальною апріорною інформацією. Процес отримання інформації від об'єктів такого роду фактично має характер наукових досліджень.

У ГАС виконуються наступні операції:

- забір газової проби, очистка проби від пилу, механічних домішок і вологи;
- регулювання (стабілізація) витрат і тиску газової проби;
- розподіл газових потоків по вимірювальним каналам;
- первинні перетворення в вимірювальних каналах;
- квантування вимірювальних каналів по рівню і часу;

— цифрове кодування і математична обробка вимірювальної інформації;

— зберігання, архівація і видача вимірювальної інформації.

Техніко-економічні показники ГАС — точність, швидкодія, надійність, економічність, тривалість роботи в основному визначаються її структурною схемою.

Розрізняють ГАС трьох видів—з послідовними вимірювальними каналами, з паралельно-послідовними каналами, з паралельними вимірювальними каналами (рис.11.1).

ГАС, виконані по послідовній схемі, представляють собою послідовно з'єднані одним газопроводом кілька газоаналізаторів. Електричний сигнал кожного ГА є функцією концентрації одного із газів суміші.

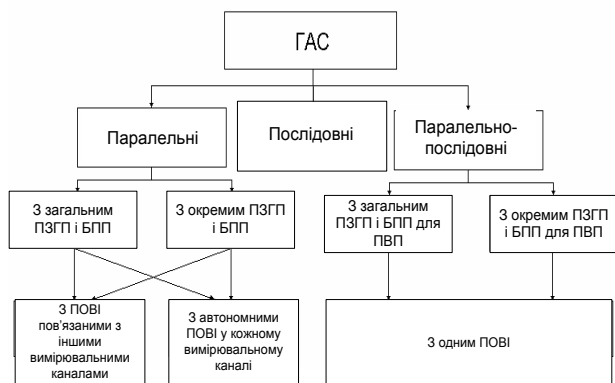


Рис.11.1 Класифікація структурних схем ГАС.

Послідовна структура ГАС при аналізі багатокомпонентної газової суміші по теплопровідності представлена на рис. 11.2. При аналізі трьох компонентної газової суміші відбувається її проходження через послідовно сполучені ГА, кожен з яких термостатований при температурі T_1 , T_2 , T_3 .

Газ проходить через ГА1 з температурою T_1 , теплопровідність суміші в якому $\lambda_{см1}$, потім через ГА2 і ГА3 з

температурами T_2 і T_3 з теплопровідностями $\lambda_{\text{см}2}$ і $\lambda_{\text{см}3}$. Сигнали, пропорційні $\lambda_{\text{см}1}$, $\lambda_{\text{см}2}$, $\lambda_{\text{см}3}$, поступають з ПВП на обчислювальний пристрій (ОП). Аналогічно можна побудувати структуру з використанням рівності теплопровідностей при різних тисках P_1 , P_2 , P_3 .

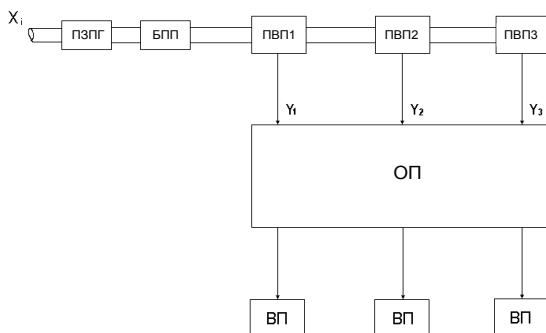


Рис.11.2 Послідовна структурна схема ГАС.

Перевагою послідовної структури ГАС є її простота, незначні апаратні витрати (ПЗПП і БПП загальні для всіх ГА).

Головні недоліки: низька швидкодія — послідовне з'єднання ГА приводить до збільшення часу проходження газової проби і до значного запізнення сигналу на виході останнього ГА. Окрім того, в кожному ГА реалізовано відповідний метод газового аналізу, внаслідок чого складно добитися єдиних вимог до якості проби (запиленість, наявність вологи, витрат, тиску і т.п.). Такі відмінності вимагають встановлення автономних БПП на вході кожного з газоаналізаторів, що збільшує запізнення сигналу.

11.2. Послідовно-паралельні схеми побудови ГАС

В ГАС з послідовно-паралельною структурою є фактично один канал передачі даних, до якого по черзі підключаються різні ГА. Підключення ГА (або ПВП) до каналу зв'язку

здійснюється комутатором. По такій структурі (рис. 11.3) була побудована одна з перших вітчизняних автоматичних систем контролю забруднення навколишнього середовища. Система складається з ряду контрольно-вимірювальних станцій (КВС), встановлених в різних місцях міста, кожна з яких здійснює збір інформації про концентрацію “своїх” газів. Масштабування і посилення сигналів від ГА здійснюється підсилювачами-перетворювачами (ПП).

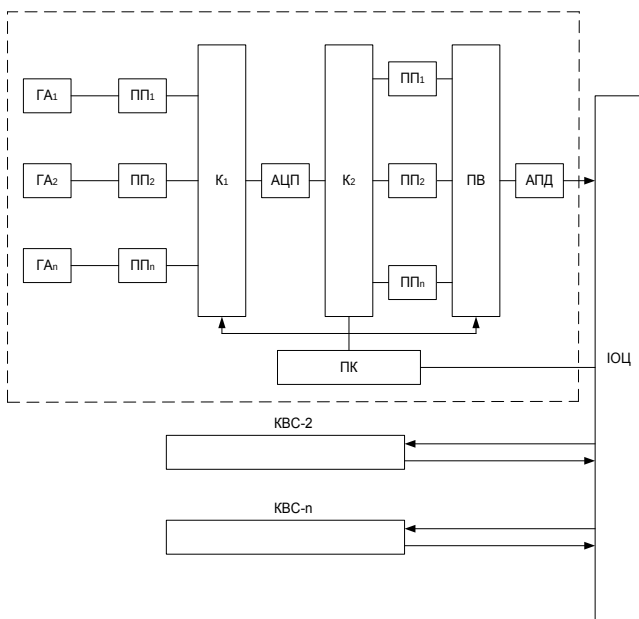


Рис.11.3 Структурна схема послідовно-паралельної ГАС

Комутатор K_1 послідовно підключає через ПП вихідні сигнали газоаналізаторів $ГА_1...ГА_N$ до єдиного аналого-цифрового перетворювача

(АЦП). Комутатор K_2 послідовно з'єднує вихід АЦП до пристроїв підсумовування результатів окремих вимірів від кожного ГА — пристроїв пам'яті (ПП) дискретного типу. По команді від інформаційно-обчислювального центру (ІОЦ)

центральної станції (ЦС) проходить послідовне опитування елементів пам'яті (ПП) кожного ГА і через пристрій виводу (ПВ) видає інформацію через апаратуру передачі даних (АПД) по каналам зв'язку до ІОЦ. Число КВС системи коливалось від 10 до 24 залежно від масштабів міста чи району, що контролюється.

КВС вимірює 7 параметрів (двоокис сірки, оксид вуглецю, пил, напрямок і швидкість вітру, температура і вологість) з можливістю збільшення до 14, здійснює усереднення (накопичення) інформації від датчиків на протязі 20 хв. При цьому датчики опитуються через кожні 2 хвилини; похибка вимірювального і передавального тракту—2%; вірогідність помилки при передачі по каналу зв'язку — не більше 10^{-5} .

Основою послідовно-паралельної структури є пристрій збирання і обробки інформації (ПЗОІ). ПЗОІ необхідний для отримання інформації від всіх датчиків викидів забруднюючих речовин (від одного до чотирьох каналів датчиків), її попередньої обробки, зберігання не менше 72 годин і подальшої передачі на ПЕОМ по каналу RS-485. ПЗОІ містить енергонезалежний блок — джерело безперебійного живлення, який дозволяє приймати, обробляти і запам'ятовувати інформацію від датчиків при тимчасовій (до 1 години) відсутності напруги живлення.

До кожного ПЗОІ підключається декілька вимірювальних каналів датчиків. Типова система складається з декількох підсистем, що містять первинні датчики, ПЕОМ і периферійні пристрої (рис.11.4).

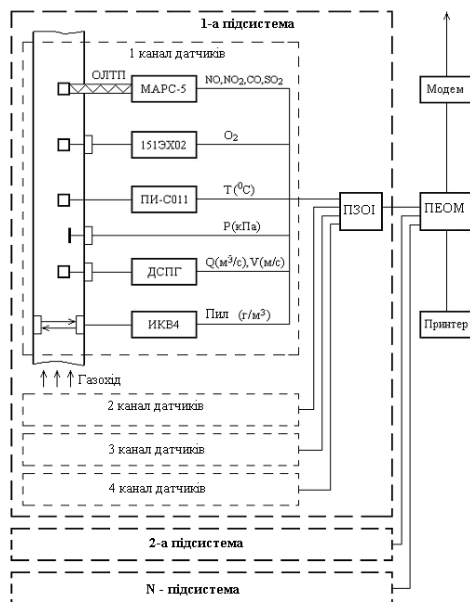


Рис.11.4-Блок-схема системи контролю газових викидів з послідовно-паралельною структурою побудови.

Один вимірювальний канал складається з багатокомпонентного газоаналізатора-МАРС 5 для вимірювання концентрації газів (оксид і двоокис азоту, оксид вуглецю, двоокис сірки), газоаналізатора кисню, датчика швидкості потоку (витрати) газу, датчика температури і тиску газу в точці відбору проби. Можливе включення до складу системи пиломіра.

Миттєві значення і динаміка зміни концентрацій забруднюючих речовин у викидах, інші параметри, які контролюються, їх характеристики відображаються на кольоровому моніторі, роздруковуються на паперовому носіїві у вигляді таблиць, графіків і передаються телефонним каналом.

Газоаналізатор кисню —151ЭХ02 призначений для вимірювання процентного вмісту кисню в газозоді, передачі інформації на самописний прилад і на ПЗОІ. Інформація

використовується для оцінки величини підсосів повітря в газоходах, розрахунку втрат при спалюванні палива і оптимізації процесу спалювання палива.

Датчик витрати (швидкості потоку) призначений для вимірювання об'ємної витрати димового газу у точці установки газовідбірної пристрою багатокомпонентного ГА і передачі відповідної інформації на ПЗОІ. Датчики температури і тиску призначені для виміру температури і тиску газу в точці установки газовідбірної пристрою багатокомпонентного ГА і передачі відповідної інформації на ПЗОІ. Далі інформація використовується для приведення вимірних параметрів газової проби до нормальних умов вимірювання.

Система контролю викидів складається з елементів трьох рівнів –верхнього, середнього і нижнього.

Елементи верхнього рівня системи-ПЕОМ, принтер, модем. Вони розташовані в операторський (диспетчерський) енергооб'єкту. При цьому

допускається паралельне підключення допоміжних ПЕОМ, розташованих в адміністративному корпусі (головний інженер, заст. головного інженера по екології).

Елементи середнього рівня системи-ПЗОІ і самописці знаходяться в двох місцях:

— ПЗОІ розташований в приміщенні КВП і А, в якому знаходяться і електронні блоки датчиків (рис.11.5);

— самописці розташовані в приміщенні управління відповідними котлами станції.

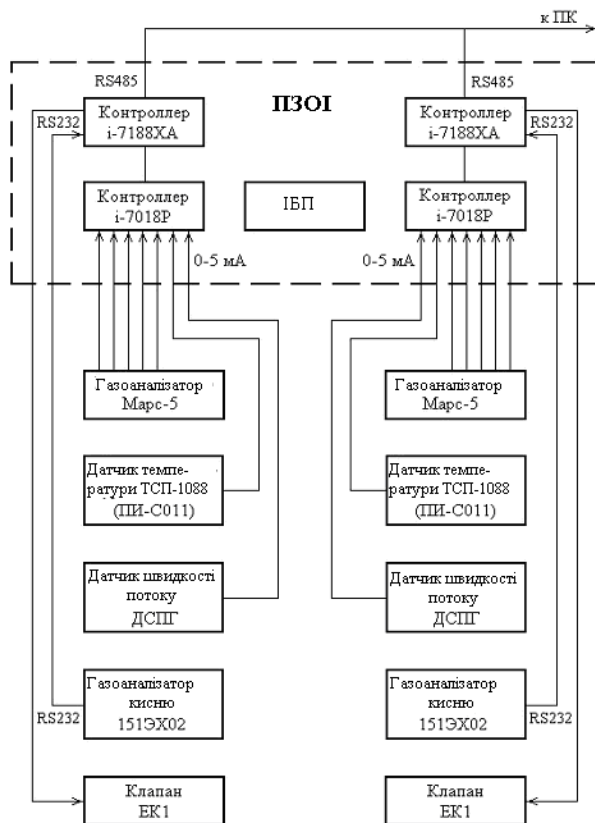


Рис. 11.5 Інформаційні зв'язки ПЗОІ

Елементи нижнього рівня системи-газоаналізатори концентрації газів, газоаналізатори кисню, датчики швидкості потоку газу і датчики температури розташовані таким чином:

— зонди всіх датчиків встановлені фізично в одній точці після димососа і

електрофільтрів на відстані від димососа не менше п'яти діаметрів газоходу;

— електронні блоки газоаналізаторів, пиломірів, датчиків швидкості потоку газу, датчиків температури знаходяться на

відстані не більше 20 м від зондів в приміщенні, в якому забезпечуються необхідні умови експлуатації приладів-температура, вологість, чистота атмосферного повітря.

До складу ПЗОІ входять:

- контроллер і-7188ХА з субмодулем пам'яті Х600 4 Мб;
- контроллер і-7018Р (модуль введення аналогових сигналів);
- джерело безперебійного живлення PSA-EPSI 1501-13.8вр, яке під'єднується до контролерів і-7188ХА і і-7018Р.

Контролер і-7188ХА призначений для виконання наступних функцій:

- збирання і зберігання даних, отриманих по RS -485 від контролера і-7018Р та по RS -232 від газоаналізаторів кисню;
- управління електроклапанами ЕК;
- передачі даних на ПЕОМ по RS-485 (вита пара 5-ої категорії).

Контролер і-7018Р призначений для зчитування інформації з аналогових виходів газоаналізаторів, датчиків температури, тиску, швидкості газового потоку, пилoměру і передачі отриманих даних по лінії RS-485 в контролер і-7188ХА.

Основні характеристики ГА «Марс-5»:

- основна приведена похибка вимірювання — не більше $\pm 10\%$;
- вихідний сигнал по кожному газовому компоненту 0-5 мА;
- діапазони вимірювання, мг/м³-NO (150-1500), NO₂ (30-3000), CO (100-1000), SO₂ (500-5000).

Для кисню вибрано вітчизняний газоаналізатор 151ЭХ02 розробки і виробництва АТ "Украналіт".

Основні характеристики ГА 151ЭХ02:

- основна приведена похибка вимірювання, не більш $\pm 2,5\%$;
- вихідний сигнал RS-232;

— діапазон вимірювання концентрації кисню, 0,25-10 % об.

У датчику температури ТСП-1088 використаний платиновий опір номіналом 50 Ом. Робочий діапазон вимірюваних температур від 0 до 200°C, при цьому вихідний сигнал з перетворювача змінюється від 0 до 5 мА.

Для вимірювання швидкості потоку газу використовується датчик ДСПГ, до складу якого входить зонд, що встановлюється в газохід, диференціальний перетворювач "тиск-напруга" і пристрій, який пропорційно перетворює величину швидкості потоку газу в діапазоні 0-40 м/с в електричний сигнал 0-5 мА. Диференціальний перетворювач і клапан ЕК, призначений для установки нуля датчика, знаходяться в термостаті при температурі 55 °С, що виключає конденсацію вологи в ланцюгах перетворювача і клапана.

Валові викиди шкідливих речовин в атмосферне повітря Q_i обчислюються за формулою

$$Q_i = V \cdot S \cdot C_i \quad (11.1)$$

де: V -середня швидкість потоку газу в точці установки зондів, м/с;

S -площа перетину газоходу в точці установки зондів, м²;

C_i -концентрації шкідливих газів і пилу, г/м³.

Система змонтована на третьому енегоблоці Трипільської ТЕС ВАТ "Центренерго" Мінпаливенерго України.

Основні недоліки паралельно-послідовної структури ГАС-вихід з ладу каналу зв'язку спричиняє за собою зупинку ГАС, низька швидкодія ГАС.

Саме ці недоліки обмежили використання послідовно-паралельних структур ГАС вимірюванням концентрацій відносно повільних в динаміці змін газових сумішей, а для швидкозмінних, динамічних газових сумішей, (наприклад відпрацьовані гази автомобілів), застосування паралельно-послідовної структури ГАС недоцільне.

11.3. Паралельна схема побудови ГАС.

Найбільш поширені на сьогодні паралельні схеми побудови ГАС представляють собою паралельний набір вимірювальних каналів, кожен з яких має свій ПВП, ПОВІ, ВП (рис. 11.6).

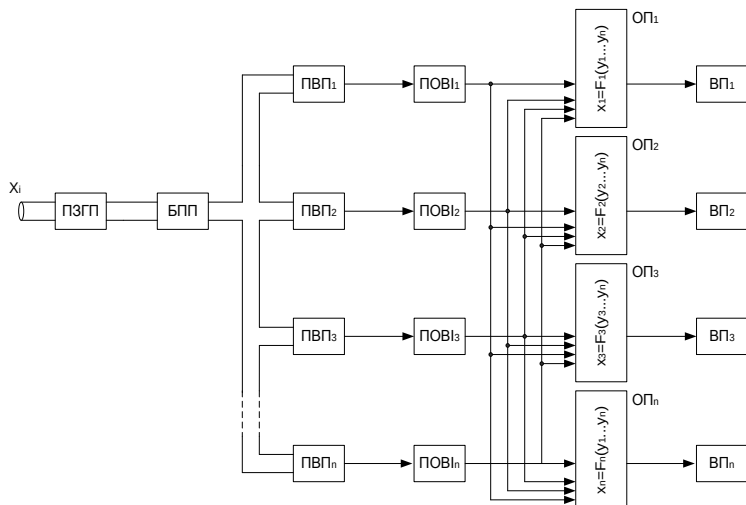


Рис. 11.6. Структурна схема паралельної ГАС з блочно-модульними обчислювальними пристроями

Кожен вимірювальний канал ГАС визначає концентрацію одного газу і тому в основі роботи ПВП вимірювальних каналів лежать різні методи газового аналізу.

Важливою особливістю таких ГАС є можливість взаємного зв'язку між каналами ГАС, що дозволяє ослабити вплив неінформативних параметрів.

Паралельна структура ГАС є надійною, швидкодіючою, високоточною, тому саме паралельні схеми використовуються на промислових підприємствах безпосередньо в технологічних процесах.

Вихідний сигнал ГА є функцією багатьох змінних. Автоматичний аналіз газових сумішей зводиться до складання і вирішення системи n - незалежних рівнянь

$$\begin{cases} Y_1 = f_1(X_1 X_2 \dots X_n) \\ Y_2 = f_2(X_2 X_1 X_3 \dots X_n) \\ Y_n = f_n(X_n, X_1, X_2 \dots X_{n-1}) \end{cases} \quad (11.2)$$

де $Y_1 \dots Y_n$ — вихідні сигнали відповідних ГА, що інтегрально залежать від концентрацій $X_1 \dots X_n$, газових компонент.

В склад ГАС входять обчислювальні пристрої, характер роботи яких визначається видом функціональної залежності вихідного сигналу від концентрації. При вирішенні системи рівнянь можуть бути отримані два види рівнянь

$$\begin{cases} X_1 = \psi_1(Y_1, X_2 \dots X_n) \\ X_2 = \psi_2(Y_2, X_1, X_3 \dots X_n) \\ X_{n-1} = \psi_{n-1}(Y_{n-1}, X_1, X_2 \dots X_n) \\ X_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} X_i \end{cases} \quad (11.3)$$

$$\begin{cases} X_1 = F_1(Y_1, Y_2 \dots Y_n) \\ X_2 = F_2(Y_1, Y_2 \dots Y_n) \\ X_n = F_n(Y_1, Y_2 \dots Y_n) \end{cases} \quad (11.4)$$

Рівняння системи (11.3) повинні вирішуватись спільно, а рівняння (11.4) вирішуватись кожне окремо. У першому випадку автоматичний аналіз багатокомпонентної газової суміші з погляду вимірювальної техніки — сукупне автоматизоване вимірювання, а в другому ряд (по числу рівнянь) автоматизованих непрямих вимірювань.

Обчислювальний пристрій в першому випадку складніший, ніж в другому, оскільки необхідно вирішувати спільно систему рівнянь, а в другому може складатися з окремих блоків, які вирішують незалежно одне з рівнянь.

На рис. 11.7 представлена блок-схема ГАС, в якій вимірюється декілька інтегральних параметрів, а потім проводиться обчислення концентрації газів за системою рівнянь (11.3).

В окремих випадках, коли гази в багатокомпонентній суміші значно відрізняються за своїми фізико-хімічними властивостями (такі суміші можна віднести до класу псевдобінарних).

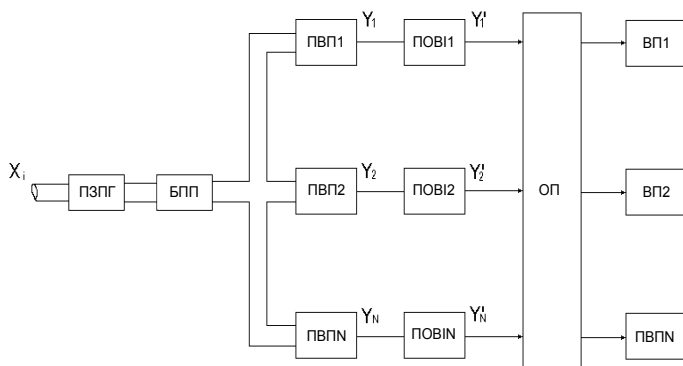


Рис.11.7 Паралельна структурна схема ГАС із спільним обчислювальним пристроєм

ГАС створюються по схемі прямого перетворення: кожен вимірювальний канал є автономним і не пов'язаний з іншими каналами, за виключенням спільних ПЗПГ і БПП для всіх вимірювальних каналів. Саме за такою схемою була розроблена і серійно випускалась газоаналітична система для виміру відпрацьованих газів транспортних засобів АСГА-Т.

11.4. Паралельні ГАС з аналоговою схемою обробки вимірювальних сигналів

В основу роботи цих систем покладена схема з корекцією похибок вимірювань за допомогою аналогового пристрою обробки вимірювальної інформації.

Газова суміш забирається пристроєм забору газової проби і через пристрій підготовки проби поступає на входи первинних вимірювальних перетворювачів (ПВП1, ПВП2, ..., ПВПn), кожен з яких налаштований на вимірювання і перетворення “свого” компоненту газової суміші.

При концентрації компоненту X_1 , на виході ПВП в загальному випадку отримуємо сигнал

$$Y = K_1 \cdot X_1 + a \quad (11.5)$$

де K_1 — коефіцієнт перетворення ПВП,

a — величина постійної складової.

Отриманий сигнал Y поступає на вхід суматора Σ_1 , на виході якого виникає сигнал

$$Y_2 = K_1 K_2 X_1 + K_2 a \quad (11.6)$$

де K_2 — коефіцієнт перетворення суматора.

Сигнал Y_2 реєструється вихідним приладом.

Через дію зовнішніх дестабілізуючих чинників та впливу неінформативних параметрів спостерігається зміщення функції перетворення вимірювального каналу ГАС, тобто сигнал Y_2 матиме вигляд

$$Y'_2 = Y'_1 \cdot K_2 = [K_1 X_1 + (a \pm b)] K_2 = K_1 K_2 X_1 + K_2 (a \pm b) \quad (11.7)$$

З цього виходить, що при $X_1=0$ має місце адитивна похибка, яка дорівнює $\pm K_2 b$.

З метою корегування нуля шкали вимірювального каналу ГАС припиняється подача аналізованої газової суміші і за допомогою блоку управління, який відкриває електромагнітні вентилі, що стоять на виході балонів з повірочними газовими сумішами, ПВП продуваються чистим газом (“нульовим”).

Оскільки для всіх ПВП $X_1 = 0$, $X_2 = 0$, $X_n = 0$, то на виході суматора Σ_1 отримуємо сигнал

$$Y''_2 = K_2 (a \pm b) \quad (11.8)$$

Вихідний сигнал $Y_2'' = K_2 \cdot (a \pm b)$ поступає на вхід блоку корекції (БК₁), в якому порівнюється із заздалегідь встановленою напругою, що відповідає концентрації $X_1 = 0$ (в даному випадку це — $K_2 a$). За результатами порівняння БК₁ почне корегувати сигнал, тобто в суматорі $\sum_1$ або додається, або віднімається значення поправки з БК₁ з метою зменшення до повної компенсації величини $K_2 b$.

Вплив неінформативних компонент газової суміші на кожен вимірювальний канал враховується взаємним зв'язком виходів суматорів відповідних каналів з другими входами суматорів інших вимірювальних каналів.

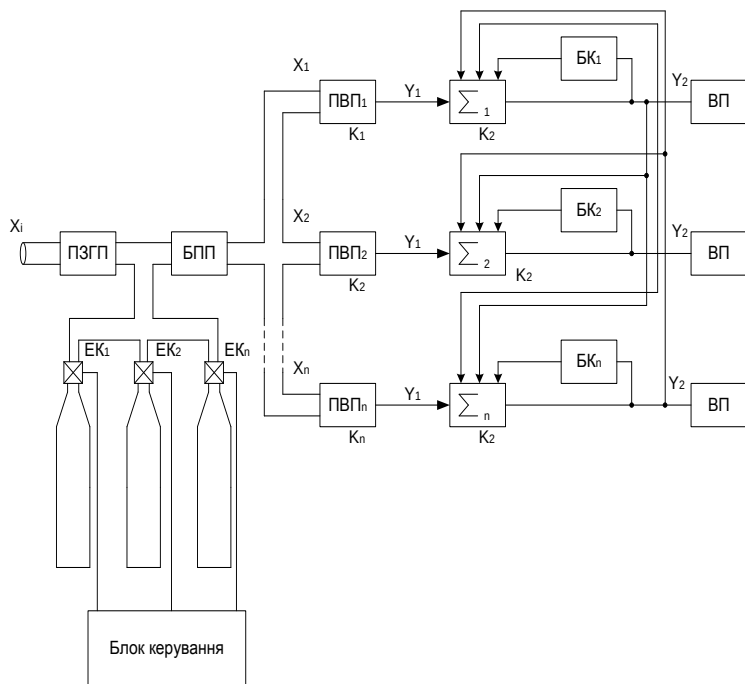


Рис.11.8 ГАС з ПОВІ для корегування адитивної похибки

Для компенсації мультиплікативної похибки (тобто зміни K_1) додатково в кожен вимірювальний канал введені блок

множення ($БМ_1$), другий блок корекції ($БК_2$) і другий суматор ($СМ_2$) (рис. 11.9).

Для відновлення стабільності коефіцієнта перетворення вимірювального каналу блок управління через електромагнітний вентиль відкриває балон з повірочною бінарною сумішшю концентрації X_1 .

Як правило, концентрація X_1 відповідає кінцю шкали даного вимірювального каналу.

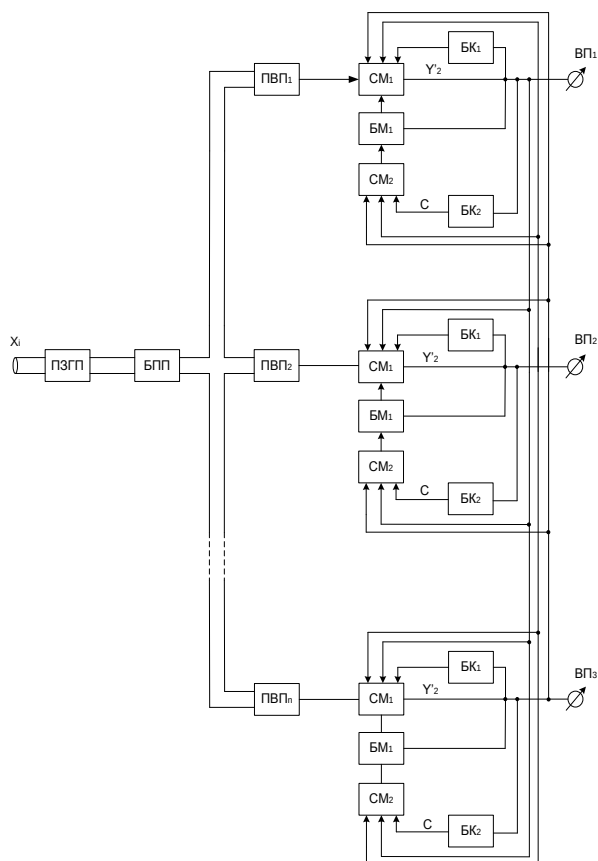


Рис. 11.9. ГАС з пристроєм обробки інформації з корегуванням адитивної і мультиплікативної похибок вимірювання.

На виході першого суматора СМ1 з'являється сигнал

$$Y_2' = K_1'K_2X_1 + K_2a, \quad (11.9)$$

де K_1' — значення коефіцієнта перетворення ПВП.

Цей сигнал поступає на другий блок корекції БК2. Сигнал Y_2 не дорівнює значенню сигналу "вставки" другого БК2, заздалегідь встановленого відповідно до концентрації X_1 . В даному випадку "вставка" дорівнює $K_1K_2X_1 + K_2$.

У другому блоці корекції БК2 за результатами порівняння виробляється сигнал керування С, який надходить на другий суматор СМ2, з виходу якого подається на вхід блоку множення (БМ1). В блоці множення здійснюється операція

$$Z = Y_2'C = (K_1'K_2X_1 + K_2a)C \quad (11.10)$$

Сигнал Z поступає на третій вхід першого суматора СМ1, в якому відбувається додавання сигналів Y_2' і Z

$$\begin{aligned} Z \pm Y_2' &= K_1K_2X_1 + K_2a \pm (K_1'K_2X_1 + K_2a)C = \\ &= Y_2'(1 \pm C) = (K_1'K_2X_1 + K_2a)(1 \pm C) \end{aligned} \quad (11.11)$$

Таким чином відбувається корегування сигналу Y_2 (тобто зміна нахилу функції перетворення) до тих пір, поки він не набуде значення $Y_2 = K_1K_2X_1 + K_2a$, яке відповідає концентрації X_1 . Мультиплікативна похибка буде скорегована.

Така структура дозволяє зменшити значення основної приведеної похибки вимірювальних каналів ГАС до рівня 1-2%.

11.5. Технологічний — екологічний газоаналітичний комплекс

Основою функціонування багатьох промислових і енергетичних технологій є матеріальний і тепловий баланси, що лежать в основі виробничих процесів, які перетворюють сировину в готову продукцію. В свою чергу алгоритм перетворення визначається технологічними характеристиками процесу: температурою, тиском, якістю сировини, тривалістю процесу.

Отже між параметрами технологічного процесу і повнотою переробки (згоряння) сировини в кінцевий продукт існує складний взаємозв'язок, який визначається певними закономірностями.

Димові (промислові) гази, що виникають в ході технологічних процесів по переробці сировини, також являються продуктом, отже, існують закономірності їх утворення.

Визначивши ці закономірності для кожного конкретного виробничого процесу, отримаємо можливість розрахувати викиди димових газів по поточним технологічним параметрам роботи промислового підприємства. Такі параметричні екологічні системи моніторингу (ПЕСМ) з'явились, коли загострились проблеми контролю забруднення атмосфери промисловими газами.

Теоретичною основою роботи ПЕСМ є математичні моделі джерел викидів, за якими розраховують концентрації димових газів і рівні їх викидів в залежності від параметрів технологічних процесів. В свою чергу, параметри технологічних процесів (тиск, витрати, температура) контролюється відповідними сенсорами. Схема параметричної системи екологічного моніторингу представлена на рис.11.10.

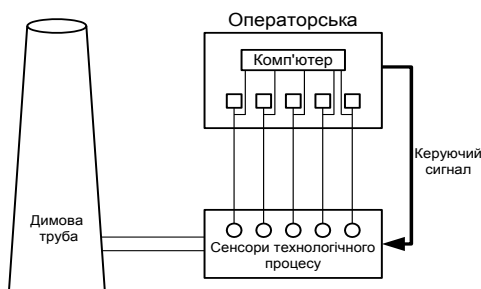


Рис.11.10 Схема параметричної системи екологічного моніторингу

Таким чином, математична модель являє собою віртуальну заміну реального вимірювального процесу рівня викидів димових

газів. Необхідні для розрахунків дані вибираються з існуючих систем керування виробничим процесом. Ефективна робота ПЕСМ можлива тільки за наявності відповідного програмного забезпечення.

Для роботи ПЕСМ складаються тепловий і матеріальний баланси, що лежать в основі функціонування виробничого циклу.

Розрахункові ПЕСМ функціонують на більшості підприємств України. На основі їх роботи на промислових підприємствах складались відомості про гранично допустимі викиди (ГДВ) токсичних газів і здійснювались відповідні екологічні платежі. Однак з часом, особливо в останні роки, зношеність основної виробничої інфраструктури привела до того, що більшість технологічних процесів мають ті чи інші відхилення від проектних значень. Часта зміна сировинної бази, різні види енергоносіїв, простої, відсутність своєчасних регламентних і ремонтних робіт також впливають на технологічні процеси. Все це приводить до того, що розрахункові математичні моделі виробничих процесів не можуть вже адекватно відображати технологічні цикли і застосування їх для розрахунку викидів промислових газів приводить до значних похибок, що, в свою чергу, приводить до необґрунтованого рівня екологічних платежів для підприємств.

Законодавець в 2000р. вніс відповідні зміни до основних природоохоронних законів “Про охорону довкілля” і “Про охорону атмосферного повітря”, в яких чітко оговорено, що рівні викидів визначаються по результатам вимірювання “фактичних викидів”. Таким чином, на заміну параметричній моделі екологічного моніторингу приходить газоаналітична система екологічного моніторингу (ГСЕМ). Типова ГСЕМ складається з комплексу автоматичних стаціонарних газоаналізаторів для виміру концентрацій (Сі) пилу та димових газів (оксиду вуглецю, двоокису сірки, оксидів азоту, метану) з системою відбору і підготовки проби, сенсорів-вимірювачів температури, тиску і

інших параметрів димового потоку. Важливою складовою ГСЕМ, є наявність витратоміра димового потоку (рис.11.11). Такі системи знайшли найбільше розповсюдження в Західній Європі, США і Японії (західна класифікація таких систем-GEMS).

Слід зауважити, що в більшості країн нормуються не концентрації димових газів, а масові викиди цих газів. Тому наявність в складі ГСЕМ витратомірів є обов'язковою.

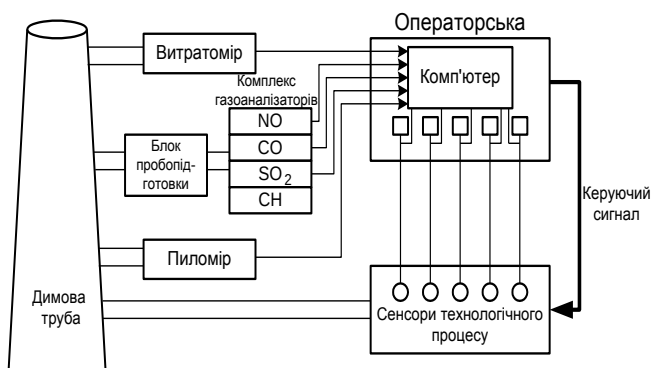


Рис.11.11 Газоаналітична система екологічного моніторингу

Застосування ГСЕМ тільки для екологічного моніторингу викидів димових газів приводить до додаткових фінансових витрат підприємств і погіршення їх економічного стану. Тому актуальним є питання розробки і створення таких ГСЕМ, які мають розширені функціональні можливості, наприклад, за рахунок створення дворівневої ієрархії функціонування. До рівня екологічного моніторингу додається рівень технологічного моніторингу димових газів, що виникають в ході технологічних процесів, і відповідного керування цими процесами за результатами технологічного моніторингу. При цьому оптимізується технологічний процес, знижується споживання сировини і енергоносіїв, поліпшуються економічні показники підприємств.

Однією з перших газоаналітичних технологічних систем, реалізованих по паралельній структурній схемі з застосуванням мікропроцесорів, були газоаналітичні системи АИСТ-1 і АИСТ-3. Система АИСТ-3 була призначена для металургійного виробництва і дозволяла вимірювати концентрації оксиду, двоокису вуглецю та водню в колошниковому газі. Використані в системі мікропроцесорні пристрої і мікроЕВМ виконували наступні функції:

- багатоканальний збір і зберігання вимірювальної інформації;
- обробку вимірювальної інформації по заданому алгоритму;
- контроль і параметричну корекцію системи;
- діалог між ГАС і об'єктом вимірювання (технологічним процесом);
- автоматизацію вимірювального процесу;
- відображення вимірювальної інформації;
- передачу даних аналізу газових сумішей в АСУТП.

Сучасна мікроелектронна елементна база дозволяє відмовитись від традиційних аналогових методів обробки вимірювальної інформації і перейти до більш точних цифрових методів, що створило умови для поліпшення метрологічних і експлуатаційних характеристик ГАС. Застосування мікропроцесорів змінило характер праці розробників, змістивши центр ваги з традиційної області проектування схем в сферу розробки алгоритмів і програм обробки вимірювальної інформації, отриманої від ГАС.

На початку 2000 р. АТ“Украналіт” була розроблена і впроваджена в промислову експлуатацію на сміттєспалювальному заводі “Енергія” (м. Київ) дворівнева система екологічного і технологічного моніторингу та оптимізації процесів горіння з застосуванням сучасних ГА і

комп'ютерних технологій обробки вимірювальної інформації (рис.11.12).

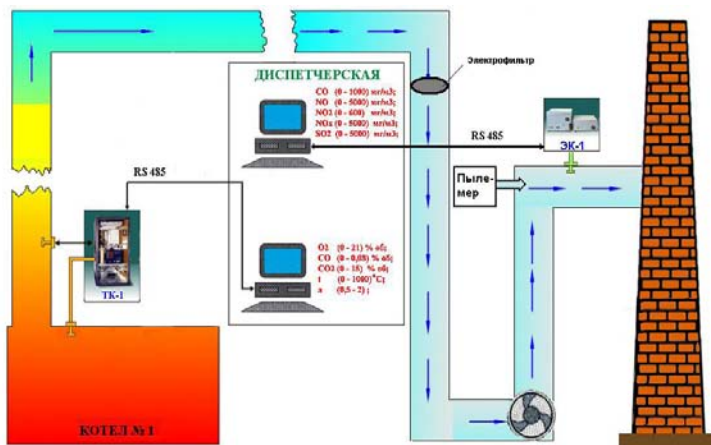


Рис.11.12 Еколого-технологічна система моніторингу

Перший рівень системи представляє собою чотири комплекти газоаналітичних технологічних комплексів ТК-1 на кожному з 4-х котлоагрегатів, де спалюється сміття. Комплекс ТК-1 складається з високочутливого газоаналізатора 151 ЭХ02, що вимірює концентрацію кисню у зоні виходу продуктів горіння кожного котла.

Окрім того, до складу ТК-1 входить багатоканальний газоаналізатор 325 ФА01, який вимірює концентрації оксиду і діоксиду вуглецю, сумарних вуглеводнів на виходному газоході котла. До складу ТК-1 входить також система пробовідбору і очистки газів, мікропроцесорний пристрій. Газоаналізатори і периферійне обладнання розміщені в герметичній шафі з автоматизованою системою терморегуляції. Шафа кріпиться до зовнішньої стінки котлоагрегату. Вимірювальна інформація з газоаналізаторів 151ЭХ01 і 325ФА01 обробляється за допомогою мікропроцесора і по спеціальному кабелю передається на пульт керування, розташований у диспетчерській. Технічні і

метрологічні характеристики комплексу ТК-1 наведені в таблиці 11.1.

Таблиця 11.1 — Технічні і метрологічні характеристики комплексу ТК-1

№	Технологічний газ	Діапазон вимірювання	Похибка вимірювань	Метод вимірювання
1	Оксид вуглецю	0...0,4 %	± 3 %	Інфрачервоний
2	Двооксид вуглецю	0...15,0 %	± 3 %	Інфрачервоний
3	Метан	0...2,0г/м ³	± 3 %	Інфрачервоний
4	Кисень	0...21,0 %	± 3 %	Електрохімічний

На рис.11.13 наведена функціональна схема газоаналітичного комплексу ТК-1(один із чотирьох паралельних вимірювальних каналів).

Високотемпературний зонд газоаналізатора 151 ЭХ02 через фланець у стінці котлоагрегату вводиться безпосередньо в камеру згоряння сміття. На торці зонда знаходиться цирконієвий (ZrO₂) сенсор-датчик, здатний працювати і проводити вимірювання концентрації кисню в зоні високих температур (600 °- 800⁰С).

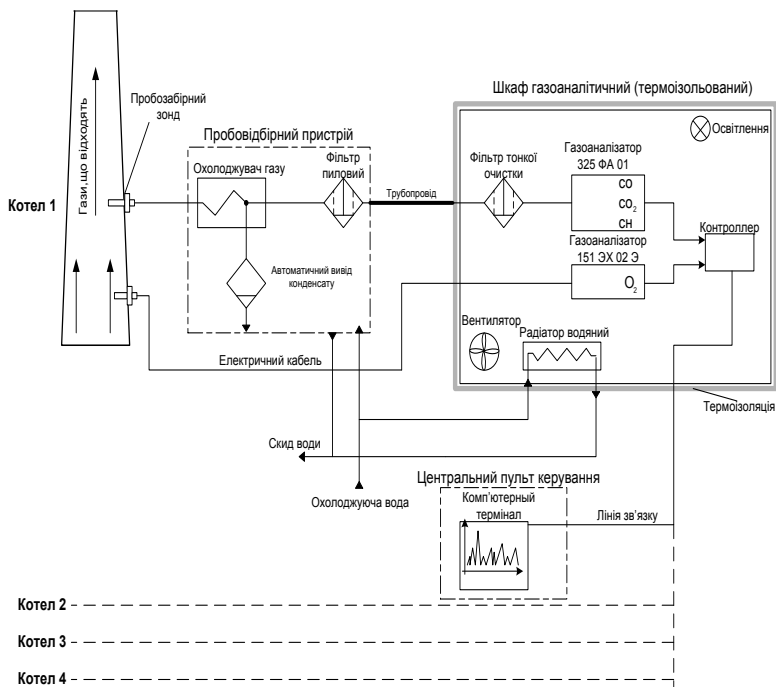


Рис.11.13 Функціональна схема комплексу ТК-1

Конструкція газоаналізатора дозволяє експлуатацію без складних пристроїв пробовідбору і пробопідготовки та забезпечує довгостроковий (два-три роки) режим експлуатації в екстремальних умовах.

Контроль кисню в енергетичних установках, що спалюють різні види палива, визначається необхідністю забезпечення оптимального співвідношення паливо/повітря в процесі горіння. Якщо згоряння повне, то його продукти складаються тільки з інертних компонентів, тобто нездатних до подальшого окислення газів. Це, як правило, водяний пар, двоокис вуглецю і надлишок кисню повітря. Присутність оксиду вуглецю в відхідних газах викликає дуже великі втрати енергоносіїв з хімічним недопалюванням.

Із всіх елементів, які мають здатність вступати в хімічні реакції з киснем, найбільш важливим є вуглець, що входить як основна складова в усі види палива. При цьому кожен кілограм вуглецю при спалюванні виділяє 34000 кДж.

При недостатності кисню окислювання вуглецю є неповним і кінцевим продуктом буде оксид вуглецю. Таким чином, наявність оксиду вуглецю в димових газах свідчить про неефективність використання енергоресурсів. Якщо процес спалювання не відповідає оптимальним технологічним умовам, то в продуктах згоряння з'являються горючі компоненти — водень, метан.

Для технологічного контролю складу димових газів застосовано багатоканальний газоаналізатор 325 ФА01, який автоматично вимірює концентрацію оксиду і двоокису вуглецю та метану на вихідному газоході кожного з котлоагрегатів.

В газоаналізаторі 325ФА01 вперше застосована оптична схема з однією вимірювальною кюветою, яка дозволяє одночасно вимірювати концентрації оксиду і двоокису вуглецю та метану в широкому діапазоні концентрацій з високою точністю.

Газоаналізатор має в своєму складі мікропроцесорний пристрій, що керує роботою газоаналізатора, визначає час до метрологічного контролю, діагностує технічний стан приладу.

Таким чином, комплекс ТК-1 дозволяє в реальному часі вимірювати склад газів фактично в зоні горіння і за результатами вимірювання корегувати співвідношення повітря/паливо для оптимізації процесів горіння, зменшення споживання палива, мінімізації токсичних викидів в атмосферу.

Комплекс ТК-1 розроблено із застосуванням сучасних програмних засобів передачі, збору, обробки і представлення вимірювальної інформації в диспетчерську. По результатам вимірювань проводиться комп'ютеризоване управління технологічними процесами. Для зниження випадкових складових похибок вимірювання газових компонентів у комплексі ТК-1

реалізовані дві програми алгоритмів обробки вимірювальної інформації.

В першому програмному алгоритмі безпосередньо в самих газоаналізаторах 325ФА01 і 151ЭХ02 за допомогою вбудованих мікропроцесорів здійснюється статистична обробка вихідних сигналів з урахуванням реальних функцій розподілу випадкових складових результатів вимірювань та їх кореляційних залежностей. Для компенсації впливу неінформативних параметрів (температури, тиску та ін.) концентрація C_i кожного газу обчислюється як значення функції багатьох змінних

$$C_i = f_i(U_i, T, P, \dots), \quad (11.12)$$

де U_i — вимірювальний сигнал на виході i -го вимірювального каналу;

T — температура навколишнього середовища;

P — атмосферний тиск.

У другому програмному алгоритмі на рівні системного комп'ютера, на який передається вимірювальна інформація з усіх чотирьох ТК-1(16 каналів вимірювання), виконується додаткова статистична обробка вимірювальної інформації. В основу алгоритму статистичної обробки покладено принцип цифрової фільтрації достатньої вибірки вимірювань з адаптивною зміною параметрів фільтрації в залежності від динаміки процесу горіння та необхідного часового інтервалу оновлення інформації.

Комплекс ТК-1 обслуговує чотири котлоагрегати і передає всю інформацію про проходження процесу горіння по двопроводовій лінії зв'язку в послідовному коді на пульт керування, розташований у диспетчерській. На рис.11.14 представлена структурна схема комплексу.

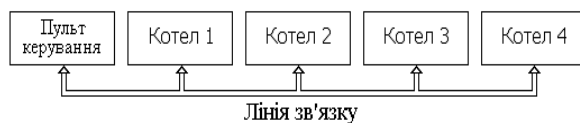


Рис.11.14 Структурна схема комплексу ТК-1.

Весь комплекс складається з чотирьох однакових незалежних підкомплексів, по одному на кожен котлоагрегат, і пульта керування.

На Рис.11.15 показано структурний склад кожного підкомплексу, що містить у собі газоаналізатори 325ФА1 (CO, CO₂, HC), 151ЭХ02Е (O₂) і контролер.

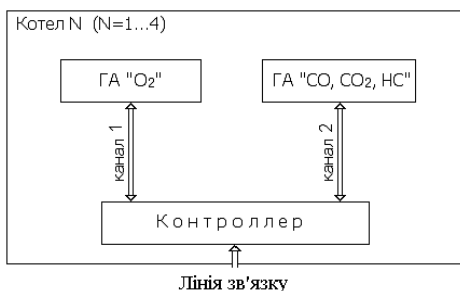


Рис. 11.15 Структурна схема підкомплексу.

Кожен газоаналізатор є самостійним приладом, який працює під керуванням внутрішнього мікропроцесора. Вимірювальна інформація не тільки відображається на цифровому табло газоаналізатора, але і видається на вихідні контакти RS-232 у вигляді послідовного коду. Крім вимірювальної інформації газоаналізатори по шині RS-232 видають і службову інформацію: діагностику несправностей, режими роботи, стан газоаналізатора.

На контролер підкомплексу покладається задача прийому інформації від газоаналізаторів по каналах RS-232 і підтримка обміну інформацією з пультом керування по довгій лінії зв'язку RS-485. Обмін інформацією з контролером здійснюється з пульта керування. Кожен контролер має свій номер, і кожен блок інформації, переданий по лінії зв'язку, починається номером контролера, якому чи з якого передається інформація. Швидкість передачі інформації з каналів RS-232 складає 9600 байт/с, а по лінії зв'язку RS-485 — 2400 байт/с. Структурна схема контролера представлена на рис. 11.16.

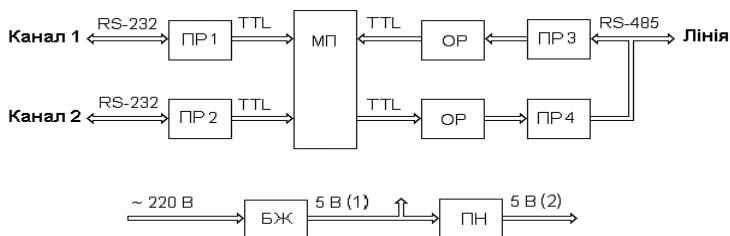


Рис. 11.16 Структурна схема контролера. МП—мікропроцесор, ПР— перетворювач рівнів, ОР—оптронна розв'язка, БЖ—блок електричного живлення, ПН — перетворювач напруги.

Мікропроцесор побудований на мікросхемі AT89S8252, що має вмонтовані:

- 8 Кбайт 8-розрядної пам'яті для програм та три 16-розрядних таймери-лічильники;
- 256 байт 8-розрядної пам'яті для даних та 32 лінії вводу-виводу;
- програмний сторожовий таймер;
- повний дуплексний послідовний порт вводу-виводу;
- генератор тактових імпульсів;
- послідовний периферійний інтерфейс;
- шестивекторну систему переривань із двома пріоритетними рівнями.

Програма, призначена для керування роботою мікропроцесора, написана мовою низького рівня—Асемблер, що дозволяє підвищити швидкодію виконання необхідних функцій.

Комп'ютерна програма мікропроцесора розроблена мовою високого рівня. Програма складається з двох основних модулів — модуля прийому інформації від газоаналізаторів та модуля обміну інформацією з пультом керування.

Сучасні мови високого рівня дозволяють розробляти програмне забезпечення з використанням високоякісної графіки і

відображення інформації на екрані монітора в кольорі. Програма виконує наступні дії:

- обслуговування лінії зв'язку;

- вивід на екран монітора поточних даних результатів вимірів концентрацій газів, а також представлення їх у вигляді графіків чи таблиць;

- збереження (архівацію) інформації у файлі на твердому диску;

- вивід на екран монітора даних, що були раніше заархівовані, у вигляді графіків, таблиць;

- перевірку працездатності лінії зв'язку.

Оператор із клавіатури комп'ютера задає номери включених котлоагрегатів і період, з яким виробляється запит інформації від них. Сигнал запиту даних надходить по черзі на всі контролери, що підключені до лінії. Контролери аналізують сигнал запиту й один з них, до якого в даний момент адресується запит, видає дані в лінію.

Для кожного працюючого котлоагрегату на екрані монітора формується модуль інформаційного табло, показаний на рис. 11.17, склад якого залежить від установок оператора і може містити:

- блок, що відображає останню прийняту інформацію;

- блок «Таблиця», що відображає дані, отримані за останні 12 годин роботи, у вигляді таблиці;

- блок «Графік», що містить дані, отримані за останні 12 годин роботи;

- блок «Стан», що відображає стан лінії зв'язку і вірогідність отриманої інформації;

- блок «Калібрування», що відображає час до калібрування газоаналізаторів.

Блоки «Поточні значення» і «Графік» можуть бути розгорнуті і займати весь простір інформаційного модуля інформаційного чи табло екрана монітора.

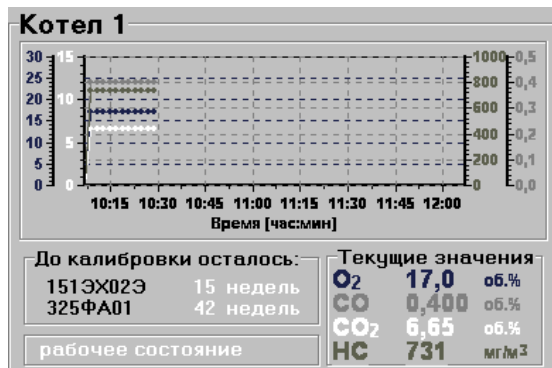


Рис. 11.17. Загальний вид інформаційного табло для одного котлоагрегату.

На Рис. 11.18 представлено вікно «Установка параметров графика», що дозволяє задавати окремо для кожного блоку параметри видимої частини графіка. В зв'язку з тим, що кожен графік зберігає інформацію за останні 12 годин роботи, то для збільшенні видимої області графіка ця інформація виводиться на екран.

Графік, осі і дані кожного компонента виділені відповідним кольором. Програма дозволяє аналізувати отриману раніше (за зміну, добу) інформацію, виводячи її на екран монітора у вигляді графіків чи таблиць. Будь-яка частина такого графіка може бути збільшена на весь екран.

Створені комплекси дозволяють цілодобово в безперервному режимі вести як екологічний моніторинг заводу, який є одним з найбільш небезпечних промислових об'єктів в м. Києві, так і керувати технологічним процесом за рахунок зміни співвідношення паливо/повітря по результатам газоаналітичних вимірювань в зоні горіння.

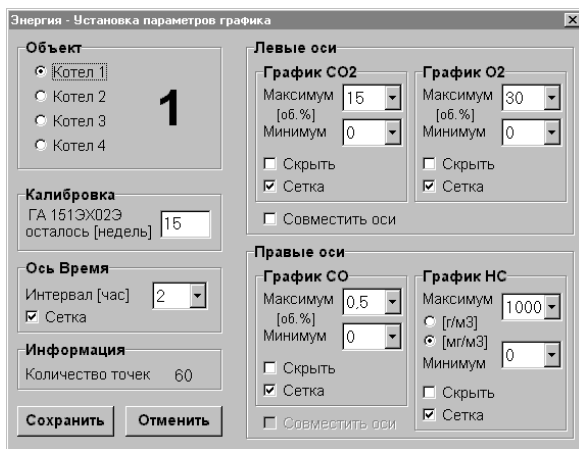


Рис. 11.18 Вікно «Установка параметров графика»

Створена екоінформаційна система є першим кроком в поліпшенні технологічних процесів заводу, контролю шкідливих викидів і відповідно їх зменшення. Розроблена системи рекомендована для впровадження на інших енергетичних об'єктах (ТЕЦ, котельні), де спалюються значні обсяги палива і на яких потрібно поліпшити к.к.д та знизити рівні шкідливих викидів в довкілля.

Комплекси ТК-1 дозволяють в реальному часі вимірювати склад димових газів кожного з котлоагрегатів і корегувати співвідношення повітря/паливо для оптимізації процесів горіння і зменшення токсичних викидів в атмосферу.

Другий рівень системи являє собою екологічний комплекс ЕК-1, який встановлено на вихідних газоходах після пилових електрофільтрів. Основу комплексу складає газоаналізатор «СПЕКТР 4», в якому вперше впроваджена багатоходова оптична кювета для вимірювання концентрації оксиду вуглецю, двоокису сірки, оксидів азоту у широкому діапазоні вимірюваних концентрацій. Така оптична схема дозволяє досягти високої чутливості і незначної похибки вимірювань, реалізувати принцип

багатоканалності вимірювання концентрацій газів в одному приладі.

Прилади розміщені в спеціально обладнаних термостабілізованих шафах, які знаходяться, на виході газоходів кожного з котлоагрегатів за межами виробничого корпусу.

Вимірювальна інформація з усіх комплексів ЕК-1 передається в диспетчерську на екран монітора комп'ютера по кабелю на відстань до 1600 м. Основні технічні і метрологічні характеристики екологічного комплексу ЕК-1 наведені в таблиці 11.2.

Таблиця 11.2 Технічні і метрологічні характеристики комплексу ЕК-1

№	Вимірюваний компонент	Діапазон вимір., г/м ³	Похибка вимірюв.	Метод вимірювання
1	Оксид вуглецю	0...0,4	± 3 %	Інфрачерв.
2	Оксид азоту	0...5,0	± 3 %	Інфрачерв.
3	Диоксид азоту	0...0,6	± 3 %	Інфрачерв.
4	Диоксид сірки	0...0,5	± 3 %	Інфрачерв.

За допомогою створеної дворівневої системи еколого-технологічного моніторингу вперше реалізовано цілодобовий безперервний моніторинг як за газовим середовищем у технологічних процесах, так і за викидами токсичних газів в атмосферу при спалюванні сміття.

Впровадження системи дозволило оптимізувати процес горіння, знизити витрати палива, зменшити викиди токсичних газів на 10-15 %, збільшити кількість сміття, що спалюється, на питома одиницю палива.

Комп'ютерна обробка вимірювальної інформації дозволила проводити архівацію результатів вимірювання і тим самим відслідковувати відхилення від технологічного процесу за результатами газоаналітичного контролю.

Усі прилади, що входять у багаторівневу систему екологічного моніторингу ТК-1 і ЕК-1, пройшли метрологічну атестацію і сертифіковані Держстандартом.

При незначних доробках система, що складається з комплексів ТК-1 і ЕК-1, може бути впроваджена на інших об'єктах енергетики: ТЭЦ, котельних, бойлерних тощо. При застосуванні ТК-1 і ЕК-1 підвищується к.к.д. котлоагрегатів, знижується вартість комплексних еколого-технологічних і ремонтно-налагоджувальних робіт, автоматизується процес керування, зменшуються шкідливі викиди в атмосферу.

11.6. Система екологічного моніторингу коксохімічного виробництва

Виробництво коксу на коксохімічних заводах України приводить до значних викидів і забруднення атмосфери токсичними газами: оксидом вуглецю, оксидами азоту, двоокисом сірки, парниковими газами, двоокисом вуглецю, метаном, вибухонебезпечним воднем.

Дотримання вітчизняних і зарубіжних нормативів по викидам промислових підприємств потребує переходу від розрахункових методик (по тепловому балансу) до інструментальних (системи і комплекси вимірювання).

ЗАТ «Украналіт» вперше в Україні розробив і ввів в експлуатацію систему екологічного моніторингу для коксохімічного виробництва.

Газоаналітична вимірювальна система (ГВС) встановлена в газоході на коксовій батареї № 1 Ясиновського коксохімічного заводу і призначена для виміру концентрації оксиду вуглецю, діоксиду вуглецю, оксиду і діоксиду азоту, діоксиду сірки, кисню в газах, що відходять (рис.11.19). Аналіз даних по кожній точці виміру обробляється в ПК і надається диспетчеру цеха.

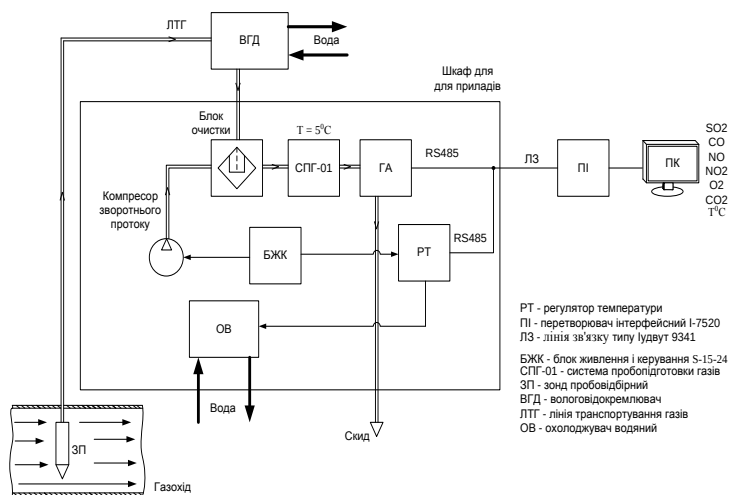


Рис 11. 19 ГВС Ясиновського коксохімічного заводу

ГВС складається з наступних основних функціональних блоків і вузлів: зонда пробовідбірної (ЗП); лінії транспортування газу (ЛТГ); вологовідокремлювача; шафи приладової із встановленими в ній системою підготовки проби, лінією (кабелем) зв'язку; перетворювача інтерфейсу (ПІ).

Зонд пробовідбірний призначений для відбору проби з газоходу коксової батареї і складається з фланця і трубки-зонда з неіржавіючої сталі 24×2 мм довжиною 2,4-3,0 м. Через фланець, встановлений в технологічному колодязі на підлозі в коксовій батареї, зонд вводиться в газохід. Довжина зонда вибрана такою, щоб його наконечник, скошений під кутом 45° до напрямку потоку газу, знаходився на середині газоходу.

Лінія транспортування газу складається з двох частин. Перша частина — термоізольована металева трубка 10×1мм від фланця ЗП до вологовідокремлювача. Друга частина — лінія від вологовідокремлювача до шафи, яка виконана з поліамідної трубки 10×1мм в гнучкому захисному гофрованому кожусі.

Вологовідокремлювач призначений для попереднього осушення газу, що аналізується. Після ЗП проба газу поступає по термоізольованій металевій трубці на вологовідокремлювач, де здійснюється попереднє осушення газу до точки роси (20-25)°C. Подальше зниження температури газу здійснюється у водяному холодильнику. Для нормальної роботи вологовідокремлювача необхідне підведення проточної водопровідної води.

У шафі для приладів встановлені багатокомпонентний інфрачервоний газоаналізатор 325ФА20, система пробопідготовки газів (СПГ- 01), та пилові фільтри для очищення газової проби.

Компресором системи СПГ- 01 газ засмоктується із газоходу через ЗП, ЛТГ, вологовідокремлювач в шафу. У блоці очищення скловолоконними і металокерамічними фільтрами здійснюється попереднє очищення газу від пилу, а в СПГ- 01 — остаточне очищення від пилу і від вологи. Волога видаляється методом виморожування (другий рівень) за допомогою термоелектричного холодильника, що входить до складу СПГ-01. Вміст вологи на виході СПГ- 01 відповідає вмісту вологи при температурі 5°C.

Очищений від пилу і вологи газ поступає на багатокомпонентний інфрачервоний автоматичний газоаналізатор 325ФА20 і далі на вихідний штуцер скидання для виводу за межі робочого приміщення. Газоаналізатор 325ФА20 вимірює концентрації оксидів і двоокисів вуглецю і азоту, кисню, двоокису сірки, які відображаються на цифровому індикаторному табло газоаналізатора.

У шафі встановлений пневматичний клапан для перемикання газових трактів в період калібрування нуля газоаналізатора і зворотного продування для автоматичного очищення пилових фільтрів в блоці очищення за допомогою компресора зворотного продування. Для підтримки робочих умов експлуатації шафа виконана герметичною і в ній підтримується

температура не вище 30°C. Для цього в шафі встановлені водяний охолоджувач, регулятор температури, блок живлення і керування.

Основним функціональним вузлом ГВС є багатоканальний інфрачервоний газоаналізатор 325ФА20, встановлений в приладовій шафі. На рис.11.20 показана функціональна схема газоаналізатора 325ФА20.

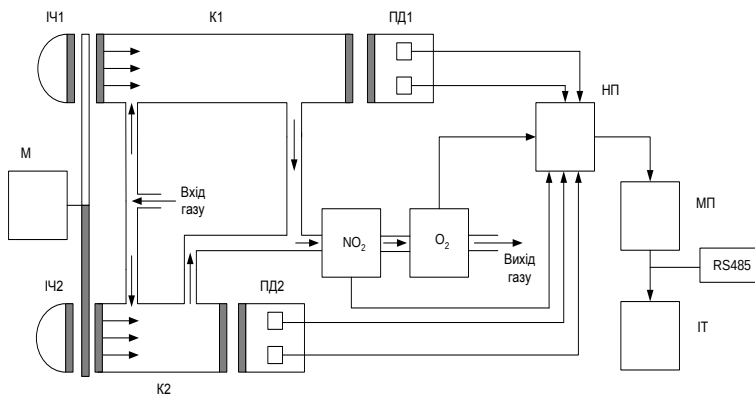


Рис. 11.20 Функціональна схема газоаналізатора 325ФА20

М-модулятор; ІЧ1, ІЧ2-інфрачервоний випромінювач; К1, К2-кювета; ПД1, ПД2-піроприймач, НП-нормуючі підсилювачі, МП-мікропроцесор; ІТ-індикаторне табло.

У газоаналізаторі є дві оптичні кювети різної довжини: 140 мм і 280 мм, через які прокачується газ, що аналізується. Інфрачервоне випромінювання від джерел випромінювання (ІЧ1, ІЧ2) періодично переривається модулятором-обтюратором і пройшовши через кювет К1 і К2, поступає на приймачі випромінювання-піродетектори ПД1 і ПД2. Перед кожним піродетектором встановлено інтерференційний фільтр, смуга пропускання якого вибрана відповідно до смуги поглинання газу. Електричні сигнали з ПД1 пропорційні концентрації двоокису сірки і оксиду азоту, а з ПД2 концентрації оксиду і двоокису вуглецю.

Як сигнал порівняння використовується сигнал від окремого піроприймача (так званий нульовий піроприймач), на який поступає випромінювання, що пройшло через інтерференційний фільтр, смуга пропускання якого знаходиться за межами спектру поглинання вимірюваних компонентів.

Сигнали з піроприймачів ПД1 і ПД2 підсилюються і нормуються нормуючими підсилювачами. Далі вимірювальний сигнал подається на аналого-цифровий перетворювач, де інформація про концентрацію досліджуваних газів обробляється і передається далі на цифрове індикаторне табло.

На вихідному газовому каналі газоаналізатора послідовно встановлені електрохімічні чарунки, які вимірюють концентрації кисню і двоокису азоту. Сигнали, пропорційні значенням концентрацій газів в цифровому форматі стандарту протоколу Rs485 по кабелю зв'язку (кабель типу Belden 9341) поступає на перетворювач інтерфейсів типу I-7520. Після перетворення цифрових сигналів стандарту протоколу Rs485 в сигнали протоколу Rs232 останні поступають на персональну ПЕОМ, розташовану в приміщенні диспетчерського управління коксової батареї.

Конфігурація персонального комп'ютера в складі ГВС відповідає сучасним вимогам до комп'ютерної техніки і програмного забезпечення. Це дозволяє проводити вимірювання, запам'ятовувати дані, обробляти вимірювальну інформацію, і видавати її на екран монітора у зручній формі для технічного персоналу.

Програма дозволяє користувачеві генерувати звіти у форматі MS Word. В програмі фіксується час, який відлічується системним таймером комп'ютера. Візуальне відображення програми розроблене так, щоб будь-який користувач зміг інтуїтивно розібратися в роботі і можливостях програмного продукту для подальшої роботи.

Дані виводяться на монітор в числовому та графічному видах. Візуально програма складається з вікон, розбитих на декілька секцій. Програма має наступні вікна: «Главная», «Графики», «За период».

У вікні «Главная» відображується інформація про поточні значення концентрацій газів, стан системи, показ графіків і збережених значень в мініатюрі, відображення температури (рис.11.21).

У вікні «Графики» розташовані:

- а) поле для відображення графіків;
- б) меню вибору поточного графіка;
- в) поле введення кількості контрольних точок на графіку;
- г) повзунок для перегляду графіка;

Поле для відображення графіків має дві градуйовані шкали по осі ординат — для відображення графіків одного з шести вимірюваних компонент або всіх шести газових компонент одночасно.

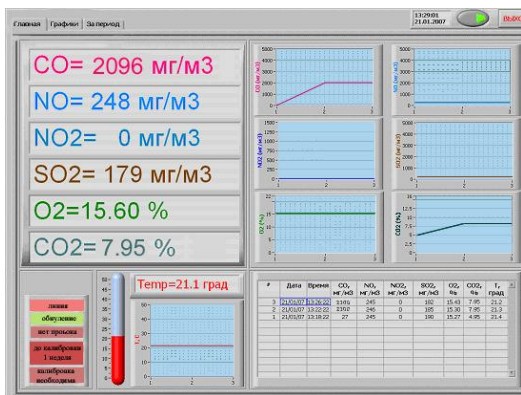


Рис.11.21. Візуальне відображення програми, вікно «Головне»

Ліва шкала градуйована в мг/м³ для відображення концентрацій оксидів вуглецю і азоту, двоокиси вуглецю і сірки.

Права шкала градуйована у відсотках для відображення концентрацій кисню і двоокису азоту. Меню призначене для вибору одного або всіх газів, для яких будуватимуться графіки.

Вікно «За період» складається із наступних блоків:

- а) блок вибору періоду;
- б) блок відображення графіків за період;
- в) блок відображення вибраних даних за період.

У цьому вікні відображуються всі результати, зафіксовані програмою в цифровому і графічному вигляді. Передбачена можливість отримувати середні значення за будь-який період часу з інтервалом в 4, 20, 60 хвилин або 24 години. Періодичність зміни результатів вимірів по кисню, оксиду і двоокису вуглецю і азоту, двоокису сірки — 4 хв. Програма дозволяє окремо вибрати і проглянути графіки зміни концентрацій газів і температури за будь-який період часу і скласти звіт з виводом для друку на принтер у вигляді протоколу.

Після появи на екрані монітора напису «ДО КАЛИБРОВКИ 1 НЕДЕЛЯ» слід виконати всі необхідні дії для проведення калібрування газоаналізатора 325ФА20. Після калібрування газоаналізатора за допомогою повірочних газових сумішей необхідно занести дату проведення у відповідний файл програмного забезпечення.

Створена ГВС здійснює екологічний моніторинг коксохімічного виробництва, дозволяє поліпшити технологічні процеси на коксовій батареї, зменшити шкідливі викиди в атмосферу, оптимізувати використання енергоресурсів. Збереження вимірювальної інформації дозволяє архівувати результати вимірів і відстежувати відхилення технологічного процесу від норми.

Слід також відзначити, що експлуатація ГВС вимагає обов'язкової наявності кваліфікованого персоналу. Одна з технічних проблем експлуатації ГВС є забивання (закупорювання) вхідного пробовідбірного зонда продуктами

сірки і, як наслідок, необхідності періодичного механічного чищення (спеціальним шомполом) зонда. Наявність з'єднань сірки в аналізованому газі приводить до отруєння електрохімічного сенсора на O₂ і необхідності його періодичної заміни.

11.7. Газоаналітичний комплекс відпрацьованих газів автомобілів

Газоаналітичний комплекс відпрацьованих газів автомобілів або пост екологічного контролю автомобілів (ПЕКА) призначений для одночасного паралельного вимірювання концентрацій оксидів вуглецю і азоту та вуглеводнів у відпрацьованих газах автомобілів при сертифікації і перевірці автотранспортних засобів на відповідність екологічним нормативам Євро 2, Євро 3, Євро 4.

Комплекс побудовано на основі трьох рівнів ієрархічного функціонування.

Перший рівень — функціонування газоаналізаторів: 344ХЛ14 — вимірювання оксидів азоту, 334КПІ14 — вимірювання вуглеводнів, 121ФА14 — вимірювання оксиду вуглецю, які здійснюються автономно і незалежно один від одного. Кожен з газоаналізаторів має свою систему живлення, підготовки і очистки газової проби, цифрову індикацію результатів вимірювання.

Другий рівень — всі газоаналізатори компонуються в пересувну стійку, працюють через єдиний блок підготовки проби і, окрім результату вимірювання на своїх цифрових індикаторах, видають результат вимірювання на мініпринтер.

Третій рівень — технічне виконання з підключенням ПЕОМ. При цьому забезпечується друкування протоколів результатів вимірювання, архівація інформації, визначення похибки вимірювань, формування графічного і табличного

представлення інформації, визначення максимальних і мінімальних значень по кожному каналу вимірювань і т.і.

На рис. 11.22 представлено структурну функціональну схему третього рівня функціонування.

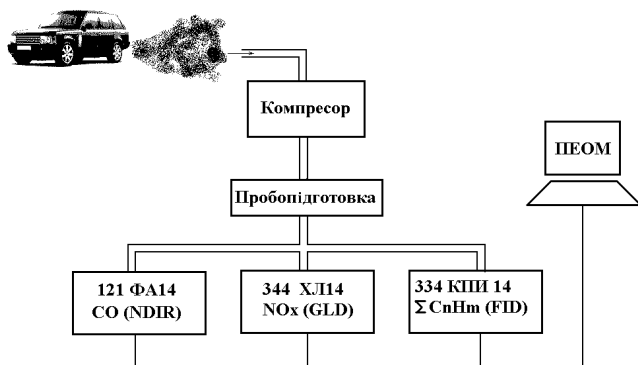


Рис. 11.22 Структурна схема ПЕКА третього рівня

У відповідності з вимогами Правил СЕК ООН газоаналізатори комплексу для вимірювання концентрацій реалізують відповідно інфрачервоний абсорбційний метод (CO), полум'яно-іонізаційний ($\Sigma C_n H_m$), хемілюмінісцентний (NO_x).

Особливістю схеми кожного газоаналізатора є аналогова форма перетворення та обробки вимірювальних сигналів та двоканальна схема їх подальшого перетворення у цифровий код і з'єднання з автономними та периферійними засобами відображення, реєстрації та обробки інформації (ПЕОМ, принтер).

Перший канал призначений для формування і відображення результатів вимірювання на цифровому індикаторі кожного з газоаналізаторів,

Другий канал використовується для організації з'єднання газоаналізатора із периферійними пристроями (автономний варіант) або для комплексного з'єднання газоаналізаторів та

системного зв'язку із периферійними пристроями (системний варіант).

Для реалізації вказаних завдань другий канал газоаналізаторів містить багатофункціональний контролер, структура і функції якого визначаються електричними, інформаційними та метрологічними особливостями газоаналізаторів, а також умовами інтерфейсної організації і периферійних пристроїв.

Розроблена система складається з n-газоаналізаторів, кожен з яких вимірює концентрацію одного з газів (оксиду і двоокису вуглецю і азоту, метану і т.і.), що входять до складу відпрацьованих газів.

Газоаналізатор для вимірювання оксиду вуглецю має один вимірювальний канал, пов'язаний із концентрацією оксиду вуглецю C_{co} лінійною функціональною залежністю

$$C_{co} = K_{co} U_{co} \quad (11.13)$$

де U_{co} — напруга нормалізованого електричного вимірювального сигналу, В;

K_{co} — коефіцієнт перетворення напруги вимірювального сигналу до концентрації оксиду вуглецю, % об/В.

Інтервал вимірювання концентрації оксиду вуглецю від 0 до 10% .

Зміни напруги електричного вимірювального сигналу в заданому інтервалі складають від 0 до 4 В.

У газоаналізаторі вимірювання концентрації метану формується вимірювальний сигнал, пов'язаний із концентрацією метану функціональною залежністю

$$C_{ch} = K_{d(ch)} K_{ch} U_{ch}, \quad (11.14)$$

де C_{ch} — концентрація метану, ppm;

U_{ch} — напруга нормалізованого електричного вимірювального сигналу, В;

$K_{\text{сн}}$ — коефіцієнт перетворення напруги вимірювального сигналу до концентрації метану в інтервалі виміру від 0 до 150 ppm (I діапазон), ppm/V;

$K_{\text{д (сн)}}$ — коефіцієнт діапазону вимірювання концентрації метану.

Інтервал вимірювання концентрації метану залежить від діапазону:

від 0 до 50 ppm — I діапазон;

від 0 до 200 ppm — II діапазон;

від 0 до 1000 ppm — III діапазон;

від 0 до 5000 ppm — IV діапазон.

Для ідентифікації діапазону вимірювання в газоаналізаторі формується другий вимірювальний сигнал із слідуючими дискретними значеннями напруги

від 0,9 до 1,3 В — I діапазон;

від 1,9 до 2,3 В — II діапазон;

від 2,9 до 3,3 В — III діапазон;

від 3,9 до 4,3 В — IV діапазон.

У газоаналізаторі вимірювання концентрації оксидів азоту формується вимірюваний сигнал, пов'язаний із концентрацією оксиду азоту функціональною залежністю

$$C_{\text{NO}} = K_{\text{д(NO)}} K_{\text{NO}} U_{\text{NO}}, \quad (11.15)$$

де C_{NO} — концентрація оксиду азоту, ppm;

U_{NO} — напруга нормалізованого електричного вимірюваного сигналу, В;

K_{NO} — коефіцієнт перетворення напруги вимірювального сигналу до концентрації NO з інтервалами виміру від 0 до 100 ppm (I діапазон), ppm/V;

$K_{\text{д(NO)}}$ — коефіцієнт діапазону виміру концентрації оксиду азоту.

Для ідентифікації діапазону вимірювання в газоаналізаторі формується другий вимірювальний сигнал з слідуючими дискретними значеннями напруги

від 0,9 до 1,3 В — I діапазон;
 від 1,9 до 2,3 В — II діапазон;
 від 2,9 до 3,3 В — III діапазон;
 від 3,9 до 4,3 В Р— IV діапазон.

Інструментальна похибка вимірювання концентрацій в газоаналізаторах не перевищує 3%.

Структури інтерфейсів розрізняються топологією шин: ланцюгова, радіальна чи магістральна. Використовуються також комбіновані структури, у яких конфігурація однієї частини шин відповідає одній, а іншої частини — іншій структурі.

У системі, яка виконана за ланцюговою структурою (рис.11.23), кожна пара функціональних пристроїв “джерело-приймач” зв’язуються парами з’єднувальних ліній, а обмін даними відбувається безпосередньо між функціональними пристроями. Керуючі функції розподілені між цими пристроями. Однак в деяких випадках для керування обміном даних відокремлюють самостійний пристрій (контролер).

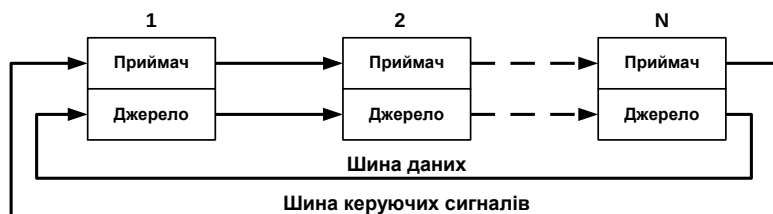


Рис. 11.23 Ланцюгова структура системного інтерфейсу

В системі з радіальною структурою (рис.11.24) відокремлений центральний пристрій (контролер), з яким кожен із пристроїв-джерел сигналів з’єднаний за допомогою індивідуальної групи шин. Обмін даними відбувається безпосередньо між кожним пристроєм і контролером під керуванням контролера.

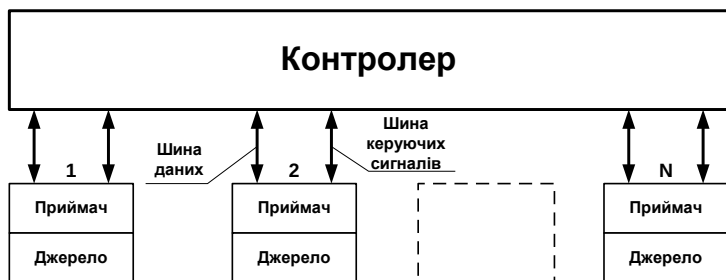


Рис. 11.24 Радіальна структура системного інтерфейсу

В системах із магістральною структурою (рис.11.25) замість групи індивідуальних шин використані колективні шини, до яких під'єднані всі джерела, приймачі сигналів і контролер.

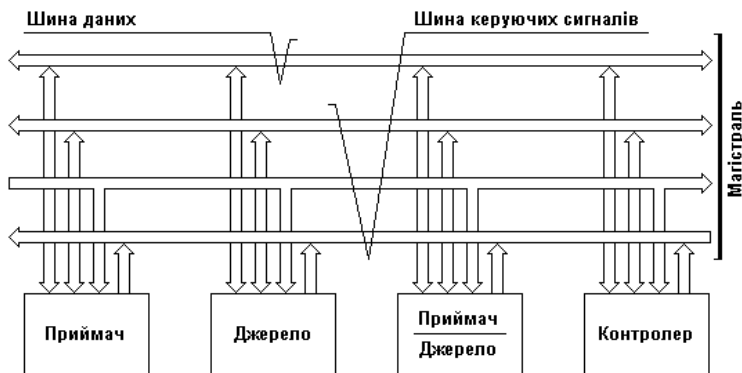


Рис.11.25 Магістральна структура системного інтерфейсу

Для магістральної структури характерним є те, що всі сигнали, які утворюються в шинах інтерфейсу, є доступними для всіх функціональних пристроїв, під'єднаних до інтерфейсу. Однак в кожний момент часу тільки одне із джерел і тільки один із приймачів можуть бути зв'язані із інтерфейсом, виробляти сигнали та реагувати на них.

Незважаючи на те, що ланцюгова структура інтерфейсів використовується відносно рідко та в нескладних системах, які

містять кілька функціональних пристроїв, для системної організації вона найбільш придатна.

По-перше, ПЕКА містить лише три функціональні пристрої (газоаналізатори) і тому створення радіальної або магістральної структури інтерфейсу вимагало б впровадження додаткових системних контролерних пристроїв, ускладнило б конфігурацію інформаційно-керуючих шин і в цьому зв'язку було б економічно невиправданим.

По-друге, для забезпечення автономності кожного із газоаналізаторів у відношенні до периферійних пристроїв доречним був би універсальний підхід. Таким умовам задовольняє стандартний послідовний інтерфейс RS-232C.

Контролер забезпечує керування процесами вводу, перетворення та обробки вхідних аналогових вимірювальних сигналів з боку газоаналізатора, а також обслуговує взаємодію із периферійними пристроями при роботі газоаналізатора в автономному режимі або через ланцюговий інтерфейс — у системному режимі.

Структурна схема контролера розроблена з урахуванням розглянутих властивостей газоаналізаторів та особливостей організації системного інтерфейсу ПЕКА представлена на рис.11.26.

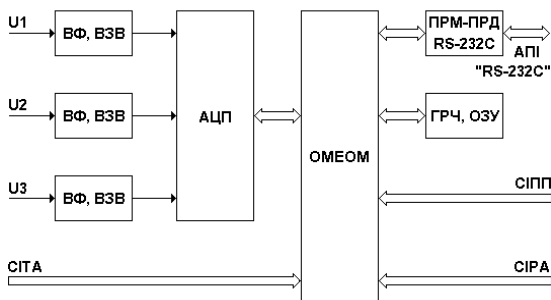


Рис.11.26. Структурна схема контролера

Контролер виконаний на базі сучасної схемотехніки, мінімізований за своєю структурою, має широкі функціональні можливості за рахунок гнучкого програмного забезпечення. До складу контролера входять:

1) однокристална мікроЕВМ (ОМЕВМ) за типом AT89C51-24PI фірми “Atmel” із сучасною енергонезалежною флеш-пам’яттю для збереження програм;

2) прецизійний багатоканальний АЦП підвищеної розрядності типу ADS1211P фірми “Burr-Brown”;

вхідний фільтр (ВФ) та вузол захисту входу (ВЗВ) до кожного із аналогових входів АЦП з метою зменшення змінної складової вимірюваних сигналів та захисту входів від підвищених напруг;

мікросхема годинника реального часу (ГЧ4) та енергонезалежного оперативного запам’ятовуючого пристрою (ОЗУ) типу DS1-2887 фірми “Dallas Semiconductor”;

5) мікросхема прийомо-передавачів інтерфейсу RS-232C (ПРМ-ПРД RS-232C) типу LT 1130 ACN фірми “Liner technology”;

6) три канали вхідних TTL-сигналів для ідентифікації типу аналізатора (СІТА), ідентифікації периферійного пристрою (СІПП) та ідентифікації рангу аналізатора (СІРА) у ланцюговій структурі системного інтерфейсу.

Узагальнена формула перетворення вимірювального сигналу до концентрації аналізованого газу (оксиду вуглецю і азоту, метану) та узгодження динамічних діапазонів вхідної напруги та функції перетворення АЦП має вигляд

$$C_x = K_x \cdot N_{\text{АЦП}}(x), \quad (11.16)$$

$$K_x = 2K_{d(x)} \cdot \frac{C_{(XB)}}{2^{16}} \cdot \frac{U_{\text{оп}}}{U_b} \quad (11.17)$$

де C_x — концентрація газу у відповідних одиницях (% об., ppm);

K_x — коефіцієнт перетворення вхідної напруги вимірювального каналу до концентрації газу з врахуванням узгодження динамічних діапазонів, (% об. ppm);

$N_{\text{АЦП}}(x)$ — поточне значення кількості дискретних рівнів квантування АЦП відповідно концентрації S_x ;

$K_{D(x)}$ — коефіцієнт діапазону вимірювання;

$S_{(xв)}$ — верхнє значення межі вимірювання концентрації у відповідних одиницях (% об., ppm);

U_b — верхнє значення змін напруги вимірювальних сигналів;

$U_{\text{оп}}$ — напруга внутрішнього джерела опорної напруги АЦП, В;

Для досягнення необхідних метрологічних характеристик контролера, а також для компенсації впливу різних побічних факторів на результати вимірювання встановлюється наступний режим роботи: розрядність — 16 біт; коефіцієнт підсилення — 1, час перетворення — 10 мс; самокалібровка перед кожним вимірюванням.

Робота контролера та реалізація його функцій здійснюється під керуванням однокристальної мікро-ЕВМ у відповідності із алгоритмами програмного забезпечення, яке записане до енергонезалежної флеш-пам'яті.

11.8. Автоматична стаціонарна станція “АТМОСФЕРА-10”

Автоматична стаціонарна станція (пост) “АТМОСФЕРА-10”, яка створена співробітниками АТ “Украналіт”, являє собою вимірювально — інформаційну систему, призначену для автоматичного безперервного контролю й спостереження за станом приземної атмосфери міст і великих промислових центрів.

Пост оснащений сучасними автоматичними газоаналізаторами на загальнопоширені забруднюючі речовини, такі як оксиди азоту, діоксид сірки, оксид вуглецю, а також вимірювачем метеопараметрів: температури, відносної вологості

навколишнього повітря, атмосферного тиску, швидкості і напрямку вітру.

Пост оснащений також пневматичними установками, які забезпечують ручний відбір проб повітря для визначення за стандартними методикам масових концентрацій пилю, бенз(а)пирену, свинцю, формальдегіду.

Основу поста “АТМОСФЕРА-10” становлять автоматичні ГА розробки АТ “Украналіт”, та вимірювач метеопараметрів повітря. Типи приладів та методи вимірювання, на яких побудовані ці прилади, наведені в табл. 11.3

Таблиця 11.3 — Прилади поста “АТМОСФЕРА -10”

Тип приладу	Вимірюваний параметр	Метод виміру
ГА 645ХЛ 10	Концентрація NO, NO ₂	Хемілюмінесцентний
ГА 667ФФ 05	Концентрація SO ₂	Флуоресцентний
ГА 621ЭХ 07	Концентрація СО	Електрохімічний
Вимірювач метеопараметрів повітря “Атмосфера-1М”	Температура повітря	Напівпровідниковий елемент з потенціальним виходом
	Відносна вологість	Ємкісний елемент з полімеру з потенціальним виходом
	Атмосферний тиск	Мембрана з кремнію з тензоелектричним мостом
	Швидкість вітру	Диференційний тензодатчик з напівпровідниковим датчиком температури
	Напрямок вітру	

Пост “АТМОСФЕРА-10” призначений для використання в автоматизованих системах екологічного моніторингу атмосфери (АСЕМА) у складі Державної системи моніторингу довкілля і може використовуватись автономно різними підприємствами та відомствами.

Блок-схема поста “АТМОСФЕРА-10” представлена на рис.11.27.

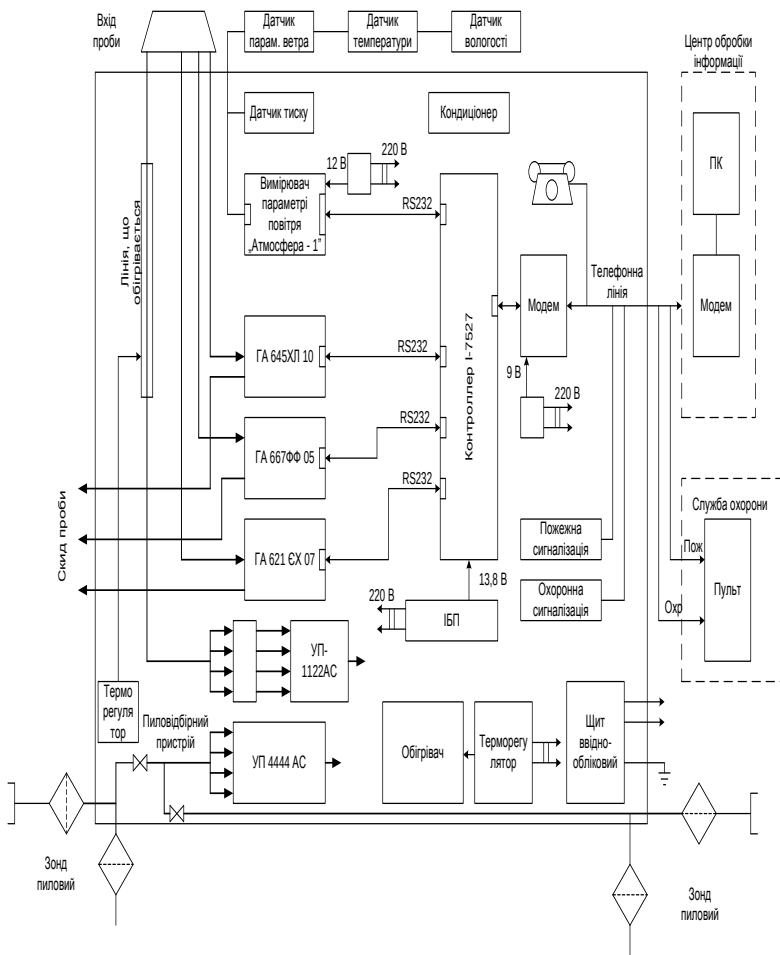


Рис. 11.27 — Блок-схема поста “АТМОСФЕРА-10”

Газоаналізатори 645ХЛ 10, 667ФФ 05, 621ЭХ 07 мають вбудований мікропроцесорний пристрій і енергонезалежну пам'ять, що дозволяє обробляти й зберігати в пам'яті результати вимірювання.

В пам'яті газоаналізаторів 645ХЛ 10, 667ФФ 05, 621ЭХ 07 протягом 7 діб зберігаються усереднені за 20 хвилин значення вимірювання концентрацій, а також протягом 128 діб значення, виміряні 4 рази на добу (о 1-00, 7-00, 13-00, 19-00 годині). Після встановлених термінів накопичена інформація міняється на нову з прив'язкою до реального часу.

Газоаналізатори розміщені в спеціальному павільйоні на полицях стійки для приладів.

Вимірювач метеопараметрів повітря “Атмосфера-1М” виконаний у вигляді трьох блоків: індикаторного блоку з вбудованим датчиком тиску, який розміщується всередині павільйону, блоку датчика швидкості і напрямку вітру ИСНВ-1 і блоку датчика температури і вологості повітря ИТВ-1, які розташовані на щоглі на даху павільйона.

Датчик ИСНВ-1 забезпечує розрахунок середньої та максимальної швидкості вітру за 2 та 10 хвилин; а також середнього напрямку вітру за 2 та 10 хвилин.

Центральний мікропроцесор датчика ИСНВ-1 забезпечує нормування і термокомпенсацію сигналів, автокорекцію нульового сигналу, розрахунок швидкості і напрямку потоку та видачу цифрової інформації в інтерфейс у стандарті RS485.

Обчислювальний блок вимірювача «Атмосфера — 1М» робить корекцію показань з врахуванням тиску, температури і вологості повітря.

Датчик ИТВ-1 забезпечує безперервне вимірювання температури і вологості повітря з розрахунком мінімальної та максимальної температури за останню годину.

Передача інформації від ГА 645ХЛ 10, 667ФФ 05, 621ЭХ 07 та вимірювача метеопараметрів здійснюється через інтерфейси RS232 до контролера, який обробляє й зберігає в енергонезалежній пам'яті інформацію про результати вимірювання за період до 5 років. Контролер забезпечує передачу через модем по телефонній мережі результатів вимірювання

концентрації оксиду і двоокису вуглецю, двоокису сірки та метеопараметрів на центральний ПК по запити.

Контролер має резервні канали, що дозволяють розширити перелік забруднюючих речовин, які можуть вимірюватись в автоматичному режимі за допомогою інших ГА (наприклад, сума вуглеводнів, озон та інші).

Основні технічні характеристики поста наведені в табл.11.4.
Таблиця 11.4 — Технічні характеристики поста “АТМОСФЕРА”

Вимірюваний параметр	Діапазон вимірювання	Межі допустимої основної абсолютної похибки, Δд
Двоокис азоту, мг/м ³	0,000 ... 10,000	±(0,005+ 0,15Cx)
Оксид азоту, мг/м ³	0,000 ... 10,000	±(0,005+ 0,15Cx)
Оксид вуглецю, мг/м ³	0,00...20,00	±(0,2+ 0,15Cx)
Двоокис сірки, мг/м ³	0,000 ... 1,000	±(0,005+ 0,15Cx)
Температура, °С	Мінус 40 ...+50	± 0,8
Відносна вологість, %	30...98	± 10
Атмосферний тиск, гПа	650... 1080	± 1,0
Швидкість вітру (v), м/с	1,5...50	± 0,5 при v ≤ 5 м/с ± 10 % при v > 5 м/с
Напрямок вітру, град	0... 359	± 10

Cx — номінальне значення масової концентрації вимірюваного компонента в аналізованій суміші на вході в газоаналізатор, мг/м³

Конструктивно пост розміщений в контейнері “ЕНЕРГО-МС.2”. В контейнері передбачене основне приміщення площею 5,85 м² для контрольно-вимірювального обладнання і тамбур площею 2,74 м², для обладнання інженерного забезпечення (електрощити, щити охоронно-пожежної сигналізації і т. і.).

Нормальний температурний режим приміщень контейнеру забезпечується комплексною конструкцією стін, в яку включений ефективний утеплювач із базальтового волокна або мінеральної вати.

Матеріали, які використовуються, забезпечують посту довгий строк служби при мінімальних затратах і вимогах догляду. Приміщення павільйону забезпечено вентиляцією за допомогою кондиціонера, обігрівом у холодний період року та охоронно-пожежною сигналізацією.

Пристрій забору повітря являє собою колектор пробозабірний, що виступає на 800-1200 мм над дахом павільйону, всередині якого розміщені трубопроводи, виконані з фторопластових трубок, протилежні кінці яких приєднані до газоаналізаторів.

Забірна частина пробозабірника розташована на даху павільйону і закрита дефлектором, який охороняє від попадання атмосферних опадів усередину трубок пробозабірника і павільйону.

В холодний період року проба повітря, яка підводиться до установки пневматичної УП-1122АС, призначеної для відбору проби на вміст бенз(а)пирену, свинцю, формальдегіду в повітрі, підігрівається до температури 20-22⁰С.

Установка УП-4444АС забезпечує також проходження проби через пилові зонди з фільтрами АФА для визначення гравіметричним методом вмісту пилу у повітрі.

11.9. Регіональні системи екологічного моніторингу

В Україні існує досить розгалужена система екологічного моніторингу стану навколишнього природного середовища.

На рівні держави, регіонів та міст інформація про стан довкілля за певний період формується різними державними установами та підпорядкованими їм підприємствами.

В табл.11.5 наведена інформація про об'єкти моніторингу довкілля і служби, які здійснюють цей моніторинг.

Таблиця 11.5 — Об'єкти та служби моніторингу довкілля

Об'єкт	ЦГ	ДУ	МНС	СЕС	АГРО	ЛІС	КОМУН	ВОД
Повітря	+		+	+				
Викиди в атмосферу		+	+					
Вода (поверхн, підземна, морська)	+	+	+	+	+		+	+
Опади, сніговий покрив	+							
Скиди стічних вод		+	+				+	
Вода питна				+			+	
Ґрунт	+		+	+	+	+		+
Відходи побутові, промислові радіоакт.		+	+					
Рослинний світ					+	+	+	
Тваринний світ					+	+		
Фізичні фактори (шум, електромагнітн. поля, вібрація)				+				

В таблиці 11.5 прийняті наступні скорочення: ЦГ- Центральна геофізична обсерваторія Мінприроди; ДУ-Державне управління екології та природних ресурсів Мінприроди; МНС- Міністерство надзвичайних ситуацій; СЕС-Санепідемстанція

Міністерства охорони здоров'я; ВОД-Держводгосп; АГРО-Мінагропромполітики; ЛІС-Держкомлісгосп; КОМУН-Держжитлокомунгосп.

Розподіл функцій моніторингу по різних відомствам, які не зв'язані між собою, призводить до дублювання зусиль, знижує ефективність усієї системи моніторингу й утрудняє доступ до необхідної інформації як для громадян, так і для державних організацій. Тому в Україні було прийняте рішення про створення Державної системи моніторингу довкілля (ДСМД), яка повинна об'єднати можливості і зусилля численних служб для вирішення задач комплексного спостереження, оцінки і прогнозу стану довкілля в Україні.

ДСМД-це система спостережень, збирання, оброблення, передавання, збереження та аналізу інформації про стан довкілля, прогнозування його змін і розроблення науково обґрунтованих рекомендацій для прийняття рішень про запобігання негативним змінам стану довкілля та дотримання вимог екологічної безпеки.

З 80 років минулого століття на основі даних базової мережі спостережень за забрудненням навколишнього природного середовища державної гідрометеорологічної служби була створена Загальнодержавна служба спостережень і контролю довкілля, яка була побудована за ієрархічним принципом. В Україні ця мережа працює на базі ЦГО.

Оцінка стану атмосферного повітря здійснюється у 53 містах різних областей України на 162 стаціонарних постах спостережень за забрудненням (СПЗ) та на двох станціях транскордонного моніторингу: "Світязь"(Волинська обл.) та "Рава-Руська" (Львівська обл.).

В місті Києві на цей час працює 16 постів СПЗ, які розташовані в різних районах міста. В атмосферному повітрі визначається вміст 33 забрудників, зокрема оксидів азоту, діоксиду сірки, оксиду вуглецю, пилу, формальдегіду, важких металів і бенз(а)пірену.

Спостереження за хімічним складом опадів та снігового покриву проводиться на 48 метеостанціях. До забрудників, найпоширеніших на території України, які формують забруднення ґрунтів та водних об'єктів, належать іони сульфатів, хлору, амонію, гідрокарбонатів, нітратів, кальцію, натрію, калію та магнію. Проводяться також спостереження за кислотністю опадів, зокрема, в місті Києві на 2 метеостанціях (в аеропорту “Жуляни” і на проспекті Науки).

Спостереження за хімічним складом та якістю поверхневих вод України проводяться на 139 водних об'єктах (річки, водоймища, озера) у 215 пунктах. Контроль стану води у Дніпрі в районі Києва здійснюється на 3 пунктах.

Обстеження забруднення ґрунтів пестицидами, нітратами, промисловими токсикантами (свинець, мідь, кадмій та інше) проводиться вибірково в різних областях України.

Після аварії на ЧАЕС в Україні особлива увага приділяється спостереженням за радіаційним забрудненням атмосферного повітря, поверхневих вод і опадів, яке здійснюється на 178 пунктах мережі ЦГО.

За даними, які надходять в ЦГО Мінприроди з регіональних управлінь екології, щорічно розробляється “Національна доповідь про стан навколишнього середовища в Україні”.

На жаль, в існуючих системах спостережень за станом довкілля України збір і обробка інформації в основному не автоматизовані, засновані на лабораторно-хімічних методах аналізу проб і використовуються не стільки для прийняття оперативних управлінських рішень, скільки для статистичного аналізу. Так, аналіз атмосферного повітря здійснюється в робочі дні чотири рази на добу о 1-00, 7-00, 13-00 і 19-00 годинах. Відбір проб поверхневих вод здійснюється щодавно.

На даний час роботи зі створення ДСМД перебувають на стадії пілотних проектів регіонального та місцевого масштабу.

Структурною основою побудови сучасної ДСМД є регіональна територіально розподілена комп'ютерна мережа (рис.11.28).

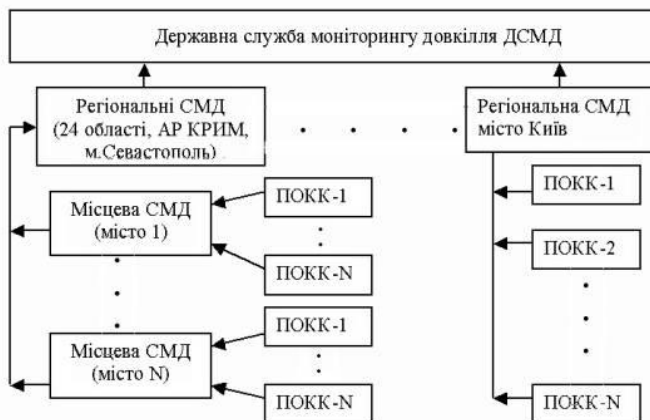


Рис.11.28 Структурна побудова ДСМД

ДСМД України об'єднує регіональні системи моніторингу довкілля (РСМД), які, в свою чергу, повинні об'єднати системи моніторингу довкілля міст (СМДМ). Основу РСМД і СМДМ складають проблемно орієнтовані комплекси контролю забруднень (ПОКК). До складу ПОКК повинні входити автоматизовані інструментальні аналітичні комплекси для одержання первинної інформації про забруднення довкілля, локальні мережі автоматизованих робочих місць ПОКК. Всі місцеві ПОКК одного регіону повинні бути об'єднані локальною мережею центру оперативного моніторингу, куди надходить інформація про стан довкілля. Для прийняття оперативних рішень, в разі виникнення проблемної екологічної ситуації в містах (регіонах), інформація про стан довкілля повинна надходити до місцевого (регіонального) інформаційно-аналітичного центру, який створюється при місцевих органах влади.

11.9.1. Система моніторингу довкілля міста Києва

У місті Києві згідно з розпорядженням Голови Київської міської державної адміністрації від 12 березня 1998 року було розроблено “Програму створення системи моніторингу довкілля міста Києва на 1999-2002 роки (перший етап)”. СМД міста Києва є складовою частиною ДСМД.

Керівництво створенням та супроводом СМД міста Києва здійснюється Державним управлінням екології та природних ресурсів у місті Києві та Постійною комісією Київради з питань охорони довкілля, екологічної безпеки та захисту населення від наслідків Чорнобильської катастрофи.

СМД міста Києва створюється як типова інформаційно аналітична РСМД з урахуванням її проблемної орієнтації. Метою створення СМДМ є забезпечення в автоматизованому режимі адміністративних органів та відповідних служб даними про стан довкілля для оперативного прийняття науково-обґрунтованих управлінських рішень.

На рис.11.29 наведена структурна схема першої черги СМДМ міста Києва. На схемі відображені вже діючі ПОКК, в розробці яких брали участь АТ “Украналіт”, Інститут кібернетики ім. В.М. Глушкова, ЦГО, ТОВ “Росток-ЕЛЕКОМ” та інші служби та відомства.

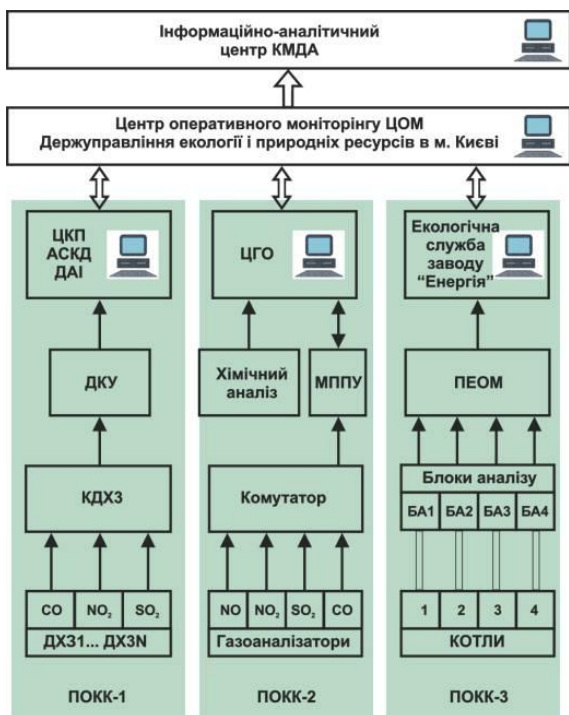


Рис.11.29 Структурна схема першої черги СМД міста Київ

ПОКК-1 реалізований на базі системи екологічного моніторингу стану повітря вздовж автомагістралей населених пунктів, яка дозволяє здійснювати безупинний автоматичний контроль у повітрі заданої зони оксиду вуглецю, діоксидів азоту і сірки.

Датчики хімічних забруднень (ДХЗ) стаціонарно встановлюються на контрольованих автомагістралях. ДХЗ зв'язані з комплектом апаратури детекторів хімічних забруднень (КДХЗ), що являє собою комплект апаратно-програмних засобів збирання і передачі інформації. Кожен КДХЗ входить до складу відповідного уніфікованого дорожнього контролера (ДКУ) керування світлофором. Отримані дані надходять по лініях зв'язку з ДКУ в центральний керуючий пункт автоматизованої

системи керування дорожнім рухом державної автоінспекції (ЦКП АСКД ДАІ) для прийняття рішень з керування дорожнім рухом автотранспорту, а також до ЦОМ при Держуправлінні екології та природних ресурсів.

У якості ДХЗ у системі встановлені, розроблені АТ «Украналіт» малогабаритні стаціонарні газоаналізатори безупинної дії на основі електрохімічних сенсорів 603EX01, що дозволяють вимірювати одночасно

концентрації оксиду вуглецю, двоокису азоту і сірки в повітрі. ГА мають високу швидкодію і забезпечують досить просте і зручне обслуговування під час експлуатації.

Кожний КДХЗ (розробка ТОВ «Росток-ЕЛЕКОМ») обслуговує до восьми ДХЗ і може взаємодіяти з ЦКП за допомогою існуючої місцевої кабельної інфраструктури зв'язку.

Перша черга системи складається з чотирьох пунктів спостереження, які установлені на автомагістралях м.Києва (перехрестя вулиць Прорізна і Хрещатик, площа Перемоги, Європейська площа, Бесарабська площа).

ПОКК-2 реалізований на базі існуючих стаціонарних постів спостережень за забрудненням атмосферного повітря (ПСЗ) в мережі ЦГО. Три ПСЗ, які розташовані в різних житлових районах міста (пр-т Науки, 37, Гідропарк, пр-т Перемоги 98/2) оснащені стаціонарними автоматичними газоаналізаторами розробки ЗАТ «Украналіт» (мод. 645ХЛ10, 667ФФ05, 621EX07). ГА дозволяють контролювати в безперервному режимі концентрації оксидів азоту, діоксиду сірки, оксиду вуглецю в атмосферному повітрі.

В постах встановлене мікропроцесорне приймально-передавальне устаткування (МППУ), яке забезпечує передачу контрольно-вимірювальної інформації по міській телефонній мережі зв'язку на ПК в ЦГО, де формується база даних про стан забруднення атмосферного повітря.

За запитом інформація передається в ЦОМ. Заплановано подальшу передачу даних в інформаційно-аналітичний центр.

В рамках ПОКК-4 планується розробити апаратний комплекс трьохрівневого контролю оповіщення та попередження техногенних катастроф на хімічно-небезпечних підприємствах м. Києва.

Призначення комплексу — ідентифікація рівня аварії (локальна аварія на об'єкті або загальна аварія на об'єкті) з вірогідним виходом токсичних газів за його межі; передача інформації про факт та рівень аварії, а також метеоумови на момент аварії черговому в Управління з надзвичайних ситуацій по м. Києву; оцінка та прогнозування хімічної обстановки при аварійному викиді токсичних газів; оповіщення персоналу об'єкту та населення на території біля хімічно-небезпечного об'єкту; безперервні вимірювання концентрації токсичних газів та метеорологічних параметрів у робочій зоні хімічно-небезпечних об'єктів; видача сигналів на вмикання аварійної вентиляції, апаратури управління відсічними клапанами та системами нейтралізації токсичних газів, зупинки роботи технологічних установок у разі аварії.

Комплекс буде мати три інформаційні рівні. Перший інформаційний рівень комплексу реалізується на хімічно-небезпечному об'єкті. Другий інформаційний рівень комплексу реалізується в районних управліннях з надзвичайних ситуацій. Третій інформаційний рівень комплексу реалізується в Управлінні з надзвичайних ситуацій по м. Києву, яке одночасно передає інформацію до ЦОМ і КМДА для прийняття управлінських рішень.

Одним із найбільш розповсюджених у промисловості сильнодіючих отруйних речовин є хлор, що використовується для очищення води на усіх водопровідних станціях міста. Наприклад, на Дніпровській та Деснянській станціях м. Києва постійно зберігається до 100 т рідкого хлору, що при техногенній

катастрофі може викликати хімічне зараження великої території міста, а при локальних аваріях з викидом хлору можуть постраждати мешканці, прилеглих районів. Тому перша черга реалізації ПОКК-4 запланована саме на станціях міста Києва.

Така система одразу після введення в експлуатацію зможе забезпечити прийняття правильних, оперативних рішень у кризових ситуаціях.

Перша черга СМДМ міста Києва зорієнтована на контроль забруднення атмосферного повітря. В цілому, сумарний екологічний показник забруднення

атмосферного повітря населених пунктів (ΣA) є функцією багатьох факторів найбільш вагомими з яких є обсяг викидів забрудників від пересувних джерел, переважно автотранспорту (П1), середньорічний (середньодобовий) вміст забрудників в повітрі зон житлової забудови населених пунктів (П2), обсяг викидів забрудників із стаціонарних джерел (П3), локальне забруднення атмосферного повітря при прогнозованих екологічних кризових катастрофах (П4), забруднення атмосферного повітря при непрогнозованих екологічних (техногенних) кризових катастрофах (Пн), таких як Чорнобильська аварія.

В загальному вигляді сумарний екологічний показник забруднення атмосфери населеного пункту можна описати таким рівнянням

$$\Sigma A = f(P1) + f(P2) + f(P3) + f(P4) + f(Pn)$$

Основним завданням СМДМ є мінімізація ΣA за рахунок зменшення $f(P1)$, $f(P2)$, $f(P3)$ і зведення до нуля $f(P4)$ та $f(Pn)$.

Кореспондентами інформаційно-аналітичного центру КМДА в перспективі мають бути всі існуючі організації екологічного, санепідеміологічного профілю та надзвичайних ситуацій. Для забезпечення повноцінного функціонування і подальшого нарощування СМДМ м. Києва необхідно вирішити ряд науково-технічних і організаційних питань, а саме:

- створити єдиний інформаційно-аналітичний центр КМДА, що
- передбачено рішенням Київради;
- забезпечити надходження оперативної інформації про стан повітря вздовж автомагістралей (ПОКК-1) до ЦКП АСКД ДАІ і подальше керування дорожнім рухом автотранспорту;
- оснастити усі наявні ПСЗ м. Києва автоматичними ГА, установити
- нові ПСЗ в районах міста, де вони відсутні, і забезпечити безперервну передачу даних від ПОКК-2 до ЦГО, ЦОМ і КМДА;
- встановити на великих паливоспалюючих об'єктах м. Києва (ТЕЦ,
- ТЕС, промислові підприємства) комплекси ЕК-1 та ТК-1, які забезпечать оптимізацію процесів спалювання органічного палива та екологічний моніторинг викидів в атмосферу токсичних газів з передачею даних від ПОКК-3 до ЦОМ і КМДА;
- —встановити на хімічнонебезпечних підприємствах м. Києва системи

контролю, оповіщення та попередження техногенних катастроф з трьохрівневим контролем і передачею даних в КМДА для прийняття оперативних управлінських рішень.

11.10. Література до розділу

1. Щербань А.Н. Примаков А.В., Копейкин В.И. Автоматизированные системы контроля запыленности воздуха. — К.: Техника, 1978. — 158 с.
2. Дашковский А.А., Раллев И.Н., Микитченко В.Ф. Автоматизированные системы газового анализа для АСУТП. — М.—1983.—49с. (Обзор. информ./ЦНИТЭИприборостроения.ТС-4; Вып.4)
3. Приміський В.П. Багатоканальний газоаналітичний комплекс для оптимізації процесу горіння і екологічного моніторингу

- сміттєспалювального виробництва// Вісник НТУУ “КПІ” Приладобудування К.— 2002.— № 24.— С. 93-98.
4. Дашковський О.А., Ворбйов С.С., Нагородний А.О., Приміський В.П.,
 5. Шаталов М.Г. Багатоканальний газоаналітичний технологічний комплекс. Патент України № 58419А. Опубл. 2003—Бюл.№7.
 6. Бородавка В.П., Дашковський О.А., Воробйов С.С., Нагородний А.О., Приміський В.П., Цвєлих Ю.М., Шаталов М.Г. Еколого-технологічний газоаналітичний комплекс. Патент України № 64586. Опубл. 2003.—Бюл.№2.
 7. Приміський В.Ф. Еколого-технологічна комп’ютеризована газоаналітична система контролю промислових об’єктів // Технологические системы. К.:— 2003.— №3.—С. 84-91.
 8. Максименко Ю. Н., Цвєлых Ю. М. Система контролю выбросов токсичных газов на теплоэлектростанции//Вопросы приборостроения. — 2006.—№ 6.—С. 24-27.
 9. Приміський В.Ф. Инструментальный контроль дымовых газов // Экотехнологии и ресурсосбережение., Институт газа НАНУ, К.:—2004, — № 1—С.57- 70.
 10. Безрук З.Д., Визнюк А.А., Приміський В.П. Створення систем технолого- екологічного моніторингу забруднення атмосфери // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. К.:— 2004.—№ 2.—С. 66-71.
 11. Приміський В.П. Багатоканальний газоаналітичний комплекс для оптимізації процесу горіння і екологічного моніторингу сміттєспалювального виробництва // Вісник НТУУ “КПІ” “Приладобудування К.—2002.— № 24, С. 93-98.
 12. Безрук З.Д., Порєв В.А., Приміський В.П. Экспериментальные исследования выбросов мусоросжигательного производства //Восточно-европейский журнал передовых технологий. Харьков.—2005.—4/2 (16).—С. 150-154.

13. Безрук З.Д., Дашковский А.А. Порев В.А. Примиский В.Ф. Перспективы использования аналитических приборов в мусоро-сжигательном производстве // Тезисы доклада международной НТК « Метрологічне забезпечення фізико-хімічних та оптико-фізичних вимірювань –ХІММЕТ-2005» .— К.—2005.—С.38-40.
14. Василенко В.С., Гончар В.М., Кривоший В.І., Цокало В.Ф.. Стаціонарний цирконієвий аналізатор кисню у димових газах// Вісник НТУУ “КПІ” “Приладобудування К.— 2004.— № 28.— С.64-70.
15. Визнюк А.А., Примиский В.Ф. Компьютерные технологии в многоканальных инфракрасных газоанализаторах эколого-технологического мониторинга // Экотехнологии и ресурсосбережения (Институт газа НАНУ). —К.: —2000.— №2.—С.77-81
16. Богданов В.В., А.А. Візнюк, В.П. Приміський, Чемерис І.В. Багатоканальний автоматизований інфрачервоний газоаналізатор. Патент України № 65504. Опубл. Бюл. —№6, 2005.
17. Богданов В.В., Приміський В.П., Чемерис І.В. Багатоканальний інфрачервоний газоаналізатор. Патент України № 72629, Опубл. Бюл. —№3, 2005.
18. Богданов В.В., Приміський В.П., Чемерис І.В. Автоматичний інфрачервоний газоаналізатор. Патент України № 72630. Опубл. Бюл. —№3, 2005.
19. Бородавка В.П., Візнюк А.А., Приміський В.П., Юрова Є.С. Організація системного інтерфейсу комплексу екологічного моніторингу промислових підприємств // Вісник НТУУ “КПІ” “Приладобудування К.— 2004.— № 28.—С.85-90.
20. Безрук З.Д., Порев В.А, Приміський В.П. Вимірювальний газо- аналітичний комплекс паливно-мастильних матеріалів // Вісник НТУУ “КПІ” “Приладобудування К.— 2006.— № 31.— С.63- 69.

21. Приміський В.П. Сучасні засоби інструментального контролю (газоаналізатори і газоаналітичні системи) відпрацьованих газів автомобілів // Автошляховик України К.:—2003.—Окремий випуск. Жовтень.—С. 53-57.
22. Нещадін С.І., Маресова Т.А., Приміський В.П. Вимірювальний комплекс екологічного контролю вуглеводнів у викидах автотранспорту // Електроника и связь. Научно-технический сборник. Тематический выпуск. Проблемы электроники. Часть 2. НТУУ КПИ.— К.:— 2007.— С.89-92.
23. Грабар В.Я., Мазира Л.Д., Міхеева І.Л. Орлов М.О., Автоматичний стаціонарний пост спостереження за забрудненням атмосферного повітря „Атмосфера—10”// Вісник НТУУ “КПІ”, серія Приладобудування. — 2006. № 31. —С.57—63.
24. Примиский В.Ф., Федченко Е.А.,Шаталов М.Г., Сурин Р.Н. Система экологического мониторинга коксохимического производства // Экология и промышленность. Харьков:— 2007. —№3.—С.75-80.
25. Міхеева І.Л., Орлов М.О., Трокоз В.А. Система моніторингу довкілля м. Києва // Вісник НТУУ “КПІ” “Приладобудування К.—2004.— № 28, С. 37-46.
26. Положення про Державну систему моніторингу довкілля. Постанова КМУ від 30.03.1998 р. — №391, м. Київ.
27. Михеева И.Л., Куринный В.К., Таякин В.Ю., Мазыра Л.Д. Автоматические газоанализаторы загрязнения атмосферного воздуха// Технология и конструирование в электронной аппаратуре.—2003.-№1.-С. 28-31.

ПІСЛЯМОВА

Автори вдячні всім, хто переглянув цю книгу, а особливо тим читачам, які знайшли час і мали терпіння більш-менш уважно її прочитати.

Автори розуміють, що після ознайомлення з книгою у читача, який має своє бачення стану і проблем аналітичного екологічного приладобудування, можуть виникнути певні зауваження щодо змісту, побудови та викладу матеріалу.

Автори на цьому не ставлять крапку і будуть вдячні за будь-які зауваження та пропозиції, сподіваючись, що за сприятливих обставин це дозволить підготувати більш досконале видання.

Автори висловлюють щиру подяку за допомогу в підготовці матеріалів та рукопису доценту кафедри наукових, аналітичних та екологічних приладів і систем к. т. н. Мошковській Л. Т. та Басковій І. П., а також студентам Курдію В. В. і Олаг О. С. за допомогу в оформленні ілюстрацій.

ДОДАТОК

Виробники та розробники аналітичних приладів

1. ЗАТ «Украналіт», м.Київ. www.ukrnalyt.com.ua
Газоаналізатори для моніторингу забруднення атмосфери — CO, NO, SO₂, CH₄, O₃, NO₂, Cl, NH₃ і т.д. Комп'ютеризовані автоматичні станції для інспекції довкілля — «Атмосфера 10». Контроль викидів промислових підприємств, оптимізація процесів горіння. Прилади спеціального призначення для виміру задимленості транспортних засобів. Метрологічне забезпечення газоаналітичних вимірювань.
2. НВП «Проба», м.Київ. www.probakiev.org.ua Вимірювачі параметрів (тиск, температура, швидкість, витрати і т.і.) технологічних і димових газів промислових підприємств. Пиловідбірні трубки.
3. Завод «Аналітприлад», м.Київ. <http://analitpribor.chat.ru/nachalo.htm> Газоаналізатори відпрацьованих газів автомобілів, сахариметри, рефрактометри.
4. ТОВ «Екотест», м.Харків. www.ecotest.kharkov.ua Переносні інспекційні газоаналізатори для регулювання котлоагрегатів, контролю промислових викидів - CO, NO, SO₂, NO₂, O₂.
5. Компанія «РОСС», м.Харків. www.ross.com.ua Газосигналізатори горючих і токсичних газів — стаціонарні. Газосигналізатори переносні термохімічні. Газосигналізатори переносні напіпровідникові.
6. НВФ « Спецприлад», м.Луганськ. www.spribor.com.ua Димоміри відпрацьованих газів автомобілів, вимірювачі витоків газу портативні і пересувні на автомобілі для контролю витоків з газопроводів. Стенди для перевірки побутових лічильників газу. Прилади для діагностики автомобілів.

7. ТОВ «Метрон», м.Київ. www.metron.com.ua Газоаналізатори для оптимізації процесів горіння та регулювання котлоагрегатів.
8. ТОВ “АНТЕКС-автоматика”, м.Северодонецьк. www.anteck.narod.ru Стационарні газоаналізатори (в тому числі зразкові) для вимірювання кисню. Спектрофотометри.
9. НВФ «Аналітика», м.Харків. www.analytica.com.ua Аналітичні комплекси на базі хроматографів (газових і рідинних) для фармакологічних, медичних, нафтопереробних заводів, лабораторій по якості харчових продуктів, екологічних інспекцій.
10. ТОВ “Автоекоприлад”, м.Київ. Мобільні лабораторії екологічного контролю. Прилади для технічної діагностики автомобілів (газоаналізатор, димомір, люфтомір, шумомір, реглоскоп, стенди для перевірки гальм і фар секундомір і т.і). Екологічний аудит, обґрунтування викидів.
11. ЗАО ТЕМіО , м.Київ. www.temio.kiev.ua Газосигналізатори промислові, газосигналізатори побутові, вимірювачі витоків газу
12. ДП “Телеком Пневматик”, м.Київ. www.dptelp.com Широкий ряд компресорів, компресорних установок для забору і транспортування газових проб, підтримання тиску в газових мережах., використання в системах пневмоавтоматики. Аспіратори, дегідратори. Психофізіологічні апаратурні комплекси.
13. ВАТ “Красный Металлист”, м.Конотоп. <http://www.kemz.konotop.net/products/safety> Шахтні, переносні аналізатори метану, сигналізатори довибухових концентрацій. Системи контролю загазованості приміщень, метан-реле. Переносні вимірювачі шахтного пилу. Метрологічні повірочні пристрої для сигналізаторів метану.

14. ЗАО ОПТЭК, м. Санкт-Петербург <http://www.optec.ru>
Газоаналізатори і системи для контролю забруднення атмосфери.
15. Група компаній «ЛЮМЭКС», м. Санкт-Петербург. www.lumex.ru/index.php Аналітичні прилади для контролю забруднення атмосфери, води, ґрунту. Хроматографи, дозиметри, мас-спектрометри, моно-хроматори.
16. ФГУП «Аналитприбор», м. Смоленськ. www.analit.da.ru
Широкий спектр газоаналітичних приладів і систем, стаціонарних, переносних, газосигналізаторів токсичних і вибухонебезпечних газів, детекторів загазованості, пиломірів. Енергозберігаючі газоаналітичні комплекси. Лінійка газоаналізаторів і димомірів для контролю відпрацьованих газів автомобілів. Хроматографи, рН – метри. Пристрої пробопідготовки і калібровки. Засоби метрологічного забезпечення газоаналітичних вимірювань.
17. НПО “Прибор», м. Москва. <http://new.gazanalyzator.ru/>
Багатокомпонентні газоаналізатори (до 100 токсичних і вибухонебезпечних речовин) для інспекційного екологічного контролю, охорони праці і техніки безпеки.
18. НПО «Экоприбор», м. Москва. <http://www.ecopribor.ru/>
Газоаналізатори димових газів, газоаналізатор для контролю відпрацьованих газів автомобілів, газоаналізатор випаровувань бензину, газоаналізатор метану, газоаналізатор оксиду вуглецю, газоаналізатор етанолу, газоаналізатор формальдегіду.
19. НПО “Экресс”, м. Санкт -Петербург. www.ecross.ru
Аналітичні прилади для заводських лабораторій, рефрактометри, кулометри, спектрофотометри, лабораторне обладнання.
20. “Бюро аналитического приборостроения ХромдетЭкология”, м. Москва. www.safeair.ru Газоаналізатори для контролю

повітря робочої зони — стаціонарні, переносні, індивідуальні, з радіоканалом зв'язку.

21. ЗАО Альфа –Динамика, м. Москва. www.infrakar.narod.ru
Газоаналізатори і димоміри відпрацьованих газів автомобілів, зв'язок з комп'ютером, можливість працювати в складі ліній технологічного контролю автомобілів. (Ремонтна база на Україні ТОВ “Автоекоприлад”).
22. ФГУП НПП “Дельта”, м.Москва. www.deltainfo.ru
Газоаналізатори індивідуальні, спеціального призначення.
23. BOSCH (ФРН — українське представництво).
www.diagnostic.bosch.com.ua/language1/production/exhaust-gas/index.html Газоаналізатори і димоміри відпрацьованих газів автомобілів.
24. Компанія SIEMENS, ФРН.
www.sea.siemens.com/Products/Process-Analytics SIEMENS-Україна. www.siemens.com/answers/ua/uk Стаціонарні газоаналізатори димових газів промислових підприємств, ТЕС, ТЕЦ , регулювання котлоагрегатів, оптимізація процесів горіння. Комплексні системи моніторингу димових газів.
25. SAXON JUNKALOR, ФРН. www.saxon-junkalor.de
Стаціонарні газоаналізатори димових газів промислових підприємств, ТЕС, ТЕЦ. Автомобільні газоаналізатори і димоміри відпрацьованих газів автомобілів на відповідність нормативам Євро. (Український представник ТОВ “Автоекоприлад”)
26. Компанія Draeger, ФРН. www.draeger.com Індивідуальні газоаналізатори для охорони праці, техніки безпеки, контролю параметрів робочої зони. Газоіндикаторні трубки. Стаціонарні газовимірювальні системи. Алкотестери стаціонарні та портативні.
27. Компанія Testo , ФРН. www.testo.de Переносні газовимірювальні комплекси для вимірювання параметрів димових газів промислових підприємств, регулювання

- технологічних процесів в енергетичних установках. Інспекційний екологічний контроль викидів.
28. Компанія MRU Air, ФРН. www.mru.de Портативні і переносні газоаналітичні багатоканальні прилади для вимірювання параметрів димових газів. Застосовуються екологічними інспекціями, фахівцями з налагодження котлоагрегатів.
29. Компанія AVL, Австрія. www.avl.com Газоаналізатори, димоміри, газоаналітичні системи для вимірювання складу відпрацьованих газів автомобілів на відповідність стандартам Євро і Правилам ЄЕК ООН.
30. Група компаній Oldham, Франція. www.groupoldham.com Індивідуальні газоаналізатори для роботи в шахтах, тунелях та інших небезпечних умовах, контроль параметрів робочої зони.
31. Компанія Environment SA, Франція. www.environment-sa.com Прилади для контролю забруднення води, радіологічного контролю. Газоаналізатори і станції моніторингу забруднення атмосфери. Вимірювання параметрів викидів промислових підприємств.
32. Компанія Riken Keiki, Японія. www.rikenkeiki.co.jp/english Широкий спектр переносних, стаціонарних газоаналізаторів для моніторингу викидів промислових підприємств і транспортних засобів. Індивідуальні газоаналізатори для робочої зони.
33. Компанія Horiba, Японія. www.horiba.com Газоаналітичні системи для комплексного вимірювання складу відпрацьованих газів автомобілів
34. Компанія Figaro, Японія. www.figarosensor.com Широка номенклатура первинних газоаналітичних сенсорів.
35. Компанія «City Technology». www.citytech.com Різноманітні сенсори для газоаналізаторів.

Наукове видання

**Порєв Володимир Андрійович
Дашковський Олександр Анастасійович
Миндюк Ярослав Леонович
Приміський Владислав Пилипович**

АНАЛІТИЧНІ ЕКОЛОГІЧНІ ПРИЛАДИ ТА СИСТЕМИ

Монографія

Книга видана в авторській редакції
Оригінал-макет підготовлено Г. В. Порєвим
Дизайн обкладинки — М. О. Петербургська

Видавництво ВНТУ «УНІВЕРСУМ-Вінниця»
Свідоцтво Держкомінформу України
серія ДК № 746 від 25. 12. 2001 р.
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,
ВНТУ, ГНК, к. 114
тел. (0432) 59-85-32

Підписано до друку 18.03.2009 р.
Формат 29,7 x 421/4. Папір офсетний.
Гарнітура Times New Roman
Друк різнографічний. Ум. друк. арк. 19,4.
Наклад 100 прим. Зам. № 2009-064.

Віддруковано в комп'ютерному інформаційно-видавничому центрі
Вінницького національного технічного університету
Свідоцтво Держкомінформу України
серія ДК № 746 від 25. 12. 2001 р.
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,
ВНТУ, ГНК, к. 114
тел. (0432) 59-81-59

Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут”

**КАФЕДРА НАУКОВИХ, АНАЛІТИЧНИХ ТА
ЕКОЛОГІЧНИХ ПРИЛАДІВ І СИСТЕМ**

В назві кафедри акцентовано глобальну проблему екології, вирішення якої неможливе без фахівців, що вміють розробляти сучасні прилади екологічного моніторингу широкого спектру та працювати з ними.

Концепція підготовки фахівців орієнтована на реальні перспективи застосування отриманих знань в сучасних умовах, що забезпечується збалансованим навчальним планом, основу якого складають традиційні для провідного технічного університету дисципліни та фахові дисципліни, такі як екологія сталого розвитку, екологічна безпека, контроль якості харчових продуктів та води, екологічний моніторинг, комп'ютерні інформаційні технології в екології, аналітичні екологічні прилади та системи, телевізійні інформаційно-вимірювальні системи, комп'ютерні системи технолого-екологічного моніторингу тощо.

Випускники кафедри працюють:

-  в органах екологічної інспекції та екологічного аудиту;
-  у Держспоживстандарті України;
-  викладачами інженерних та екологічних дисциплін у ВНЗ України
-  у проектних та наукових установах;
-  на промислових підприємствах (проектні, екологічні підрозділи).

Орієнтири кафедри по ринку праці України відповідають також і структурі європейського ринку праці, де екологічний моніторинг належить до пріоритетів країн ЄС.

Адреса кафедри:

03056, м. Київ-56, пр. Перемоги, 37

НТУУ “КПІ”, корпус №1

тел: 241-77-03; 241-77-24; 454-95-43

e-mail: prof@barvinok.net

<http://naeps.kpi.ua/>