

К. т. н. И. Л. МИХЕЕВА, В. К. КУРИННЫЙ, В. Ю. ТАЯКИН,
Л. Д. МАЗЫРА

Украина, г. Киев, УкрНИИ аналитического приборостроения
E-mail: mil@ukranalyt.com.ua

Дата поступления в редакцию
13.10 2003 г. — 22.03 2004 г.

Оппонент В. Ю. САВЕЛЬЕВ
(НПП "Поле", г. Н.-Новгород)

АНАЛИЗ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ СХЕМ АВТОМАТИЧЕСКИХ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ ОКСИДОВ АЗОТА И ОЗОНА

Рассмотрены особенности построения измерительных схем хемилюминесцентных газоанализаторов для контроля атмосферного воздуха, отработавших газов автомобилей, выбросов промышленных предприятий.

Хемилюминесцентный (ХЛ) метод газового анализа используется для измерения содержания оксида и диоксида азота в атмосферном воздухе, в отработавших газах автомобилей, в выбросах промышленных предприятий. Метод нашел широкое практическое применение благодаря своей высокой чувствительности и селективности. Порог чувствительности ХЛ-газоанализаторов оксидов азота 10^{-3} — 10^{-4} млн⁻¹. В то же время ХЛ-метод позволяет создать газоанализаторы (ГА) для измерения достаточно высоких концентраций (10^4 млн⁻¹) оксидов азота.

У нас в стране и за рубежом, в частности, такими фирмами как Horiba (Япония), Environnement S. A. (Франция), Monitor Labs (США), Patfish Instruments (ФРГ), Riken Keiki (Япония), Thermo Electron Corporation (США), MLU (Австрия), разработана широкая гамма специализированных ХЛ-газоанализаторов для контроля оксидов азота в атмосферном воздухе, в выхлопных газах автомобилей и газотурбинных установок, в отходящих газах ТЭЦ и других промышленных предприятий [1, 2].

Существует большое разнообразие технических реализаций измерительных схем ХЛ-газоанализаторов.

Основным узлом ХЛ-газоанализаторов является детектор, содержащий проточную реакционную камеру, в которой происходит преобразование химической энергии в квантовую. Эффективность такого преобразования определяется, в основном, квантово-механическими параметрами взаимодействующих молекул. Однако на величину интенсивности ХЛ-испускания оказывают влияние и конструктивные особенности детектора (давление, температура, расходы газовых потоков, соотношение концентраций анализируемого компонента и газа-реагента). Технические характеристики ХЛ ГА во многом определяются измерительной схемой прибора.

На рис. 1, а представлена наиболее простая схема непосредственного отсчета хемилюминесцентного газоанализатора для определения оксида азота.

Анализируемый воздух, содержащий оксид азота, через входной газопровод поступает в реакционную камеру 2. В реакционной камере оксид азота взаимодействует с озоном, поступающим от генератора озона 1. Хемилюминесцентное испускание через оптический светофильтр 3 поступает на ФЭУ 4, где преобразуется в электрический сигнал. Сигнал с ФЭУ, пропорциональный концентрации оксида азота, усиливается в усилителе 5, обрабатывается по специальному алгоритму и регистрируется в блоке 6.

Поскольку в анализируемой смеси часто, помимо оксида азота, присутствует диоксид азота, то в большинстве хемилюминесцентных газоанализаторов предусмотрена возможность измерения обоих оксидов путем конверсии NO_2 в NO . На рис. 1, б представлена схема непосредственного отсчета хемилюминесцентного газоанализатора для определения оксида и диоксида азота.

В схему хемилюминесцентного газоанализатора введен дополнительный газовый канал с установленным в нем термокаталитическим конвертером 7, задачей которого является преобразование NO_2 в NO . Основной и дополнительный газовые каналы соединены с реакционной камерой через двухходовой электропневматический клапан 8. Анализируемая газовая смесь, содержащая NO и NO_2 , попеременно подается через клапан в реакционную камеру. В одном случае сигнал с ФЭУ будет пропорционален только концентрации NO , а в другом — концентрации NO_x , т. е. суммарной концентрации NO и NO_2 . По разности этих показаний можно судить о концентрации NO_2 .

Недостатком такого способа является задержка во времени между каждым измерением NO и NO_x — обычно около 1 мин. При измерении концентрации NO_2 по разности показаний NO_x и NO газоанализатор, в действительности, сравнивает концентрации NO и NO_x , имевшие место за одну минуту до этого. При быстром изменении концентрации NO и NO_2 эта погрешность временного смещения будет весьма существенной. Для устранения этого недостатка разработана двухканальная схема хемилюминесцентного газоанализатора с двумя реакционными камерами (рис. 1, в).

Анализируемый газ поступает в прибор через входной газопровод, где газовый поток разделяется на два канала. Один соединяется непосредственно с реакционной камерой 2 (канал NO), а второй соединяется с реакционной камерой 2' через термокатали-

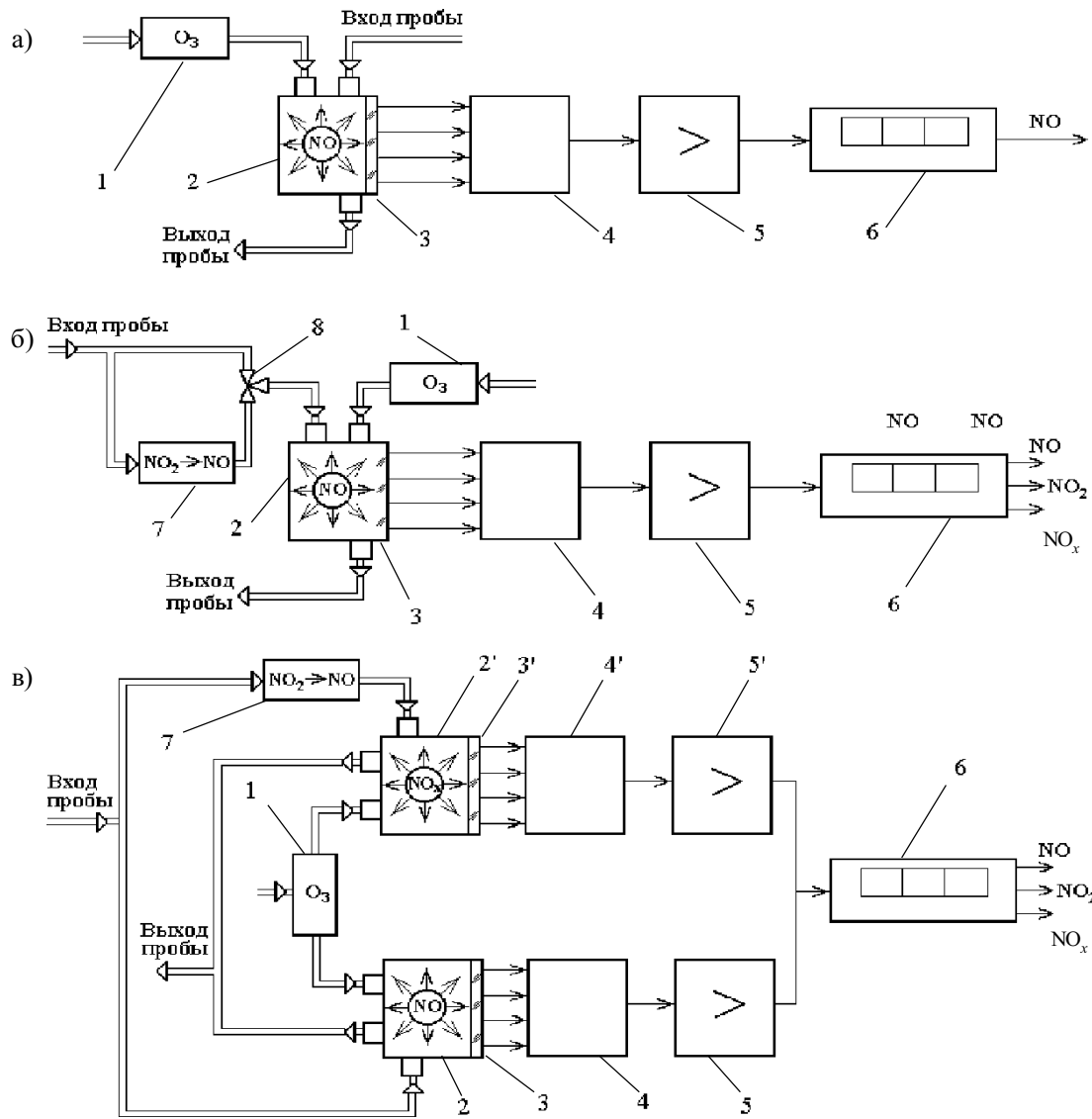


Рис. 1. Блок-схемы ХЛ ГА непосредственного отсчета:

1 — генератор озона; 2, 2' — реакционные камеры; 3, 3' — оптические светофильтры; 4, 4' — фотоэлектронный умножитель (ФЭУ); 5, 5' — усилители; 6 — блок регистрации и обработки информации; 7 — термокаталитический конвертер $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$; 8 — пневмоэлектроклапан

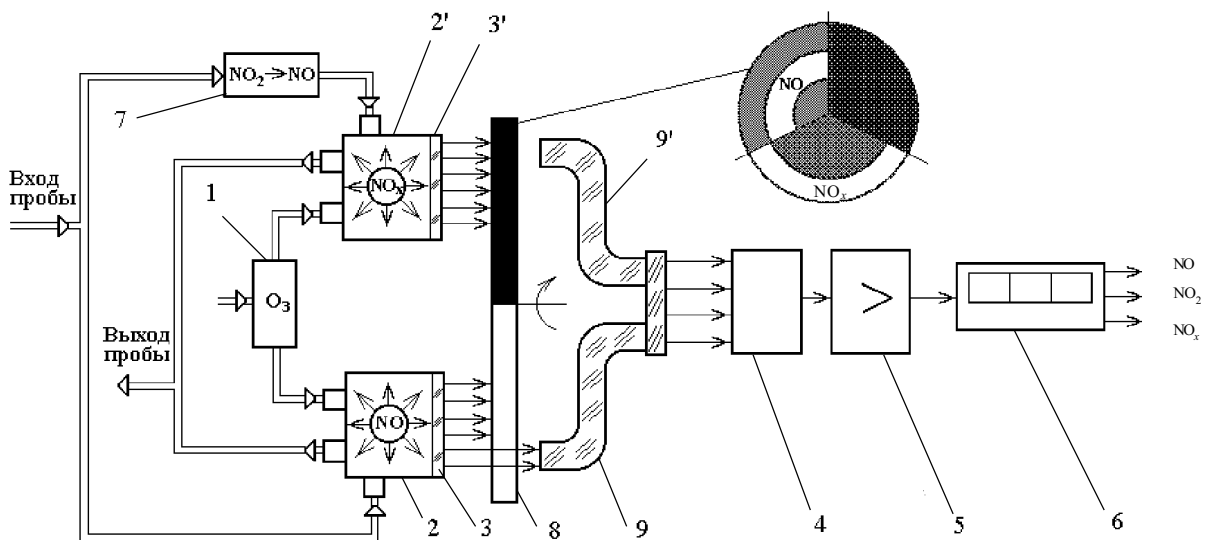


Рис. 2. Блок-схема дифференциального ХЛ-газоанализатора:

1 — генератор озона; 2, 2' — реакционные камеры; 3, 3' — оптические светофильтры; 4 — ФЭУ; 5 — усилитель; 6 — блок обработки электронного сигнала; 7 — термокаталитический конвертер $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$; 8 — обтюратор; 9, 9' — волоконно-оптические жгуты

тический конвертер 7 (канал NO_x). Озон поступает в обе реакционные камеры от генератора озона 1.

Реакции между NO и O_3 в обеих реакционных камерах одновременно вызывают хемиллюминесцентное испускание, которое через оптические светофильтры 3 и 3' поступает на ФЭУ 4 и ФЭУ 4', соединенные с соответствующими усилителями 5 и 5'. Выход усилителя 5 пропорционален концентрации NO , а усилителя 5' — концентрации NO_x . В блоке 6 производится вычитание сигналов, поступающих одновременно по каждому из каналов. Таким образом, прибор непрерывно показывает текущие концентрации NO , NO_2 и NO_x в анализируемом газе. Данная схема требует максимально возможной степени идентичности (корреляции) характеристик обоих ФЭУ, что обуславливает необходимость их специального подбора.

Поскольку в измерительной схеме с двумя фотоприемниками достичь высокой степени корреляции обоих каналов практически очень сложно, была предложена дифференциальная измерительная схема ХЛ-газоанализатора с одним фотоприемником, представленная на рис. 2.

В результате многолетних экспериментальных исследований было установлено, что на стабильность показаний ХЛ ГА, его чувствительность существенное влияние оказывает дрейф темнового тока ФЭУ и температурные изменения окружающей среды.

Для устранения влияния колебаний температуры во всех известных ГА осуществляется термостабилизация реакционных камер, узлов ФЭУ и конвертера каталитического. Для устранения влияния темнового тока ФЭУ в структуре на рис. 2 установлен обтюратор 8 для последовательного прерывания потока ХЛ-испускания, поступающего от каждой реакционной камеры через волоконно-оптические жгуты 9 и 9' на ФЭУ 4. Обтюратор выполнен таким образом, что на ФЭУ последовательно поступает сигнал ХЛ-испускания, несущий информацию о концентрации NO , концентрации NO_2 и нулевой сигнал (на ФЭУ не попадает ХЛ-испускание). В момент, когда оптические каналы обеих камер перекрыты (нулевой сигнал), в электронный блок 6 поступает информация о величине темнового тока ФЭУ, которая учитывается при обработке результатов измерений.

Совершенствование структур модуляционных хемиллюминесцентных газоанализаторов — одна из основных возможностей улучшения технических характеристик прибора.

Прерывание оптического излучения обычно предполагает наличие механических элементов, которые увеличивают стоимость прибора, требуют соответствующего ремонта и обслуживания. Возникают также проблемы, связанные со сроком службы и надежностью прибора. Поэтому в последнее время ведутся работы по применению в газоанализаторах электрических модуляторов.

Весьма эффективным для ХЛ-газоанализаторов является модуляция газовых потоков. Для этих целей часто применяют генератор озона, работающий в режиме периодического включения. Поступление озона в реакционную камеру и реакция озона с оксидом азота носит также периодический характер. Другой

способ осуществления модуляции газовых потоков заключается в подаче в реакционную камеру анализируемого газа калиброванными порциями пульсирующим потоком. В обоих случаях ФЭУ вырабатывает периодический сигнал, пропорциональный интенсивности ХЛ-испускания, который поступает в электронный блок для дальнейшей обработки. Частота такой модуляции согласуется со временем, необходимым для продувки реакционной камеры.

К достоинствам газовой модуляции следует отнести возможность использования усилителей переменного тока без специальных модуляторов, менее чувствительных и более дешевых фотоприемников для регистрации излучения.

ХЛ-метод используется также для измерения содержания озона (O_3) в атмосферном воздухе. Структурные схемы ХЛ-газоанализаторов оксидов азота и озона во многом унифицированы, что очень удобно при серийном производстве. Типовой структурой для ГА озона является структура, представленная на рис. 1, а. Отличие заключается в том, что в ГА озона отсутствует генератор O_3 . В качестве реагента могут применяться различные газы, например, этилен, меркаптаны, оксид азота. Интенсивность ХЛ-испускания в результате реакции озона с указанными газами отличается в десятки и сотни раз. Так, наиболее интенсивно проходит реакция озона с меркаптанами. В 5—6 раз слабее реакция озона с этиленом. Менее интенсивна реакция озона с оксидом азота. Практическое применение меркаптанов из-за их очень высокой токсичности невозможно. Часто применяют в качестве газа-реагента сжиженный этилен в баллонах под давлением, что требует дополнительных затрат в условиях эксплуатации (частая замена баллона, соблюдение мер по взрывобезопасности).

Для практического применения в ГА озона большой интерес представляет реакция O_3 с NO . Если в структурной схеме рис. 1, а заменить генератор озона 1 на генератор оксида азота и обеспечить соотношение концентрации оксида азота, создаваемой генератором NO , (C_{NO}^0) и концентрации озона в анализируемой смеси ($C_{\text{O}_3}^0$) $C_{\text{NO}}^0 \gg C_{\text{O}_3}^0$, то мы получим ГА озона.

На основе рассмотренных структурных схем выпускается широкая гамма ХЛ-газоанализаторов общепромышленного назначения. В таблице представлены современные модели ХЛ ГА, выпускаемые различными фирмами.

Выбор структурной схемы хемиллюминесцентного газоанализатора определяется значительным числом факторов, главные из которых — селективность, линейность, диапазон измерений, быстродействие, возможность длительной и надежной работы в тяжелых условиях эксплуатации (высокая температура, тряска, запыленность, воздействие агрессивных сред).

В зависимости от требуемых технических характеристик в хемиллюминесцентных газоанализаторах применяются различные сочетания схемных и конструктивных решений. Так, при измерении концентраций NO_x на уровне $0,001$ — 10 млн⁻¹ используются

Тип ГА, фирма-производитель, страна	Назначение	Диапазоны измерений, млн ⁻¹	Тип схемы	Конструктивные особенности
645 ХЛ04, АО «Укрналит», Украина	Контроль содержания NO, NO ₂ , NO _x в атмосферном воздухе	0—10, порог обнаружения 0,003	Рис. 1, в	Без модуляции, ФЭУ — счет фотонов
645 ХЛ10, АО «Укрналит», Украина		0—10, порог обнаружения 0,001	Рис. 1, б	Газовая модуляция, ФЭУ — счет фотонов
AG 31M, Environment, Франция		0—0,05; 0—10, порог обнаружения 0,001	Рис. 2	Оптическая модуляция, ФЭУ — непрерывная регистрация
Мод. 8440, Monitor Labs, США		0—0,05; 0—10, порог обнаружения 0,002	Рис. 1, в	То же
MLU 200A, MLU, Австрия		0—0,05; 0—10, порог обнаружения 0,002	Рис. 1, б	Газовая модуляция, ФЭУ — непрерывная регистрация
344 ХЛ14, АО «Укрналит», Украина	Контроль содержания NO, NO ₂ в выбросах автотранспорта и промышленных предприятий	0—100; 0—500; 0—2000; 0—5000 Для NO ₂ 0—200	Рис. 1, б	Без модуляции, ФЭУ — непрерывная регистрация
NGA2000 CLD, Fisher-Rosemount, США		От 0—10 до 0—10000 Для NO ₂ 0—500	Рис. 1, б	То же
ГХЛ-201, АО «Укрналит», Украина	Контроль содержания NO в отходящих газах ТЭЦ	0—300 0—1500	Рис. 1, а	То же
652 ХЛ05, АО «Укрналит», Украина	Контроль содержания O ₃ в атмосферном воздухе	0—1,0, порог обнаружения 0,001	Рис. 1, а	Газовая модуляция, ФЭУ — счет фотонов

как схемы непосредственного отсчета, так и дифференциальные с электрической, оптической или газовой модуляцией сигнала. При контроле концентраций на уровне 100—5000 млн⁻¹ отдается предпочтение схемам непосредственного отсчета, представленным на рис. 1, а, б. Снижение массы, габаритов и энергопотребления газоанализатора может быть достигнуто за счет применения современной микроэлектроники.

На базе ХЛ-метода в АО «Укрналит» создана серия автоматических газоанализаторов для контроля загрязнения атмосферного воздуха оксидами азота (645 ХЛ03, 645 ХЛ04, 645 ХЛ10), для измерения концентрации оксидов азота в выхлопных газах автомобилей (344 ХЛ14), для контроля NO в отходящих газах ТЭЦ (ГХЛ-1, ГХЛ-201).

Для контроля O₃ в атмосферном воздухе здесь же разработан газоанализатор 652 ХЛ01, в котором в качестве реагента применяется сжиженный этилен в баллоне. В новой модели ГА озона 652 ХЛ05 в качестве реагента применяется оксид азота, который вырабатывается из атмосферного воздуха с помощью встроенного в ГА генератора.

Разработанные газоанализаторы эксплуатируются на многих объектах в Украине и странах СНГ.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. 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.
2. Примиский В. Ф. Хемилуминесцентные газоанализаторы оксидов азота // ИКА-Э.— 1989.— № 1.— С. 22—30.

НОВЫЕ КНИГИ

НОВЫЕ КНИГИ

Балабуха Н. П., Зубов А. С., Солосин В. С. КОМПАКТНЫЕ ПОЛИГОНЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК РАССЕЙНИЯ ОБЪЕКТОВ И ПАРАМЕТРОВ АНТЕНН.— М.: Наука, 2003.— 15 л.

Измерение характеристик рассеяния — основное средство исследования отражательной способности сложных объектов в радиолокационном диапазоне длин волн. В монографии приведены методы измерений, описаны современные измерительные установки для определения характеристик рассеяния радиолокационных целей в закрытых помещениях — компактных полигонах. Рассмотрены вопросы формирования плоских электромагнитных полей, методы и средства измерений центров рассеяния сложных объектов с высоким разрешением, моделирование характеристик рассеяния. Изложены особенности компактных полигонов при измерениях антенных устройств.

Для радиоинженеров, научных работников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области распространения волн, радиолокации, радиоизмерений.

