

2. *Ульянов К.Н.* Теория электрических зондов в плотной плазме. // ЖТФ, 1970, №4. С. 790–798.
3. *Паневин И.Г., Назаренко И.П., Ершов А.В.* Исследование прианодных процессов в сильно-точных разрядах высокого давления – “Экспериментальные исследования плазмотронов”. Новосибирск: “Наука”, 1977. С. 340–357.
4. *Ершов А.В.* Структура теплового потока и неравновесности плазмы в прианодной зоне аргоновой сварочной дуги // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні – 2003, – №2 – С.102–106.
5. *Ершов А.В., Быковский О.Г.* Оценка энергопереноса на анод дугового разряда в инертных газах // Автоматическая сварка – 2004 – №6 (614). – С.11–14.
6. *Гольдфарб В.М.* Оптическое излучение. – “Очерки физики и химии низкотемпературной плазмы”. М.: “Наука”, 1971. С. 169–232.
7. *Кулик П.П.* Упругие взаимодействия и явления переноса – “Очерки физики и химии низкотемпературной плазмы”. М.: “Наука”, 1971. С. 5–56.
8. *Kruger Ch. H.* Nonequilibrium in Confined – Arc Plasma // Phys of Fluids, – 1970, – v.13 – №7. – P. 1737–1746.

Получено 20.03.2005 г.

УДК 543.27.07

**МИХЕЕВА И.Л., ПРИМИСКИЙ В.Ф.**

*Украинский НИИ аналитического приборостроения ( "Укрналит" )*

## ОСОБЕННОСТИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ИЗМЕРЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ В ВЫБРОСАХ И САНИТАРНОЙ ЗОНЕ ТЕПЛОВЫХ СТАНЦИЙ

Викладено особливості застосування методу ультрафіолетової молекулярної флуоресценції для інструментального аналізу SO<sub>2</sub> у димових газах теплових електростанцій. Проведено аналіз і обґрунтовані критерії вибору області збудження і реєстрації флуоресцентного випромінювання з урахуванням впливу неінформативних параметрів. Детально описана структурна схема і технічні характеристики флуоресцентного газоаналізатора.

Изложены особенности применения метода ультрафиолетовой (УФ) молекулярной флуоресценции для инструментального анализа SO<sub>2</sub> в дымовых газах тепловых электростанций. Проведен анализ и обоснованы критерии выбора области возбуждения и регистрации флуоресцентного излучения с учетом влияния неинформативных параметров. Детально описана структурная схема и технические характеристики флуоресцентного газоанализатора.

In the article are given the peculiarities of using ultra-violet method of molecular fluorescence for instrumental analysis of SO<sub>2</sub> in smoke gases of power stations. Was carried out the analysis and grounded the criterion of choosing the exiting area and registration of fluorescent radiation with influence of non-informative parameters. In details is described the structural scheme and technical characteristics of fluorescent gas analyzer.

$B_k$  – квантовый выход флуоресценции анализируемого компонента;  
 $h$  – постоянная Планка;  
 $I_{\text{фл}}$  – относительная интенсивность флуоресцентного испускания;  
 $k$  – коэффициент поглощения анализируемого компонента;  
 $l$  – толщина поглощающего слоя;

$\rho_{\text{рт}}$  – объемная концентрация газа;  
 $T$  – поглощение излучения;  
 $x$  – концентрация анализируемого компонента;  
 $\lambda$  – длина волны оптического излучения;  
 $\lambda_n$  – среднее эффективное значение длины волны возбуждающего излучения;  
 $\lambda_{\text{фл}}$  – среднее эффективное значение длины волны флуоресцентного испускания;

$\nu$  – частота излучения;  
 $\Phi_{\text{фл}}$  – величина потока флуоресцентного испускания;  
 $\Phi_n$  – количества поглощенного возбуждающего излучения;  
 ГА – газоанализатор;  
 МПУ – микропроцессорное устройство;  
 ПДК<sub>сс</sub> – среднесуточная предельно допустимая концентрация;

ПДК<sub>м.р.</sub> – максимально разовая предельно допустимая концентрация;

УФ – ультрафиолетовое;  
 ФЭУ – фотоэлектронный умножитель.

**Индексы:**

\* – возбужденная молекула

### **Введение**

Диоксид серы (SO<sub>2</sub>) – высокотоксичный загрязнитель атмосферного воздуха. Одним из основных источников выбросов SO<sub>2</sub> являются теплоэлектростанции, котельные установки, предприятия промышленности строительных материалов, автотранспорт, который работает на дизельном топливе. Соединения серы поступают в воздух при сжигании богатых серой видов горючего угля, мазута. Среднее содержание серы в угле составляет около 2,5 %. При сгорании в тепловых электростанциях 1 млн. тонн угля выделяется до 25 тыс. тонн серы, главным образом в виде SO<sub>2</sub>. При соединении SO<sub>2</sub> с атмосферной влагой образуется серная кислота, приводящая в конечном итоге к появлению и выпадению кислотных дождей. Особо следует отметить, что соединения серы не только вымываются из атмосферы при выпадении осадков, но и удаляются из нее под действием гравитационных сил в сухом виде. Среднегодовое количество серосодержащих соединений, вымываемых из атмосферы над территорией Европы, составляет около 12 · 10<sup>6</sup> тонн/год. В итоге диоксид серы помимо закисления озер, уничтожения рыбных запасов инициирует гибель лесов [1,2].

По действующим в странах СНГ санитарным нормам среднесуточная предельно допустимая концентрация (ПДК<sub>сс</sub>) SO<sub>2</sub> в атмосферном воздухе находится на уровне микроконцентраций и составляет 0,05 мг/м<sup>3</sup>, а максимально разовая (ПДК<sub>м.р.</sub>) – 0,5 мг/м<sup>3</sup> [3].

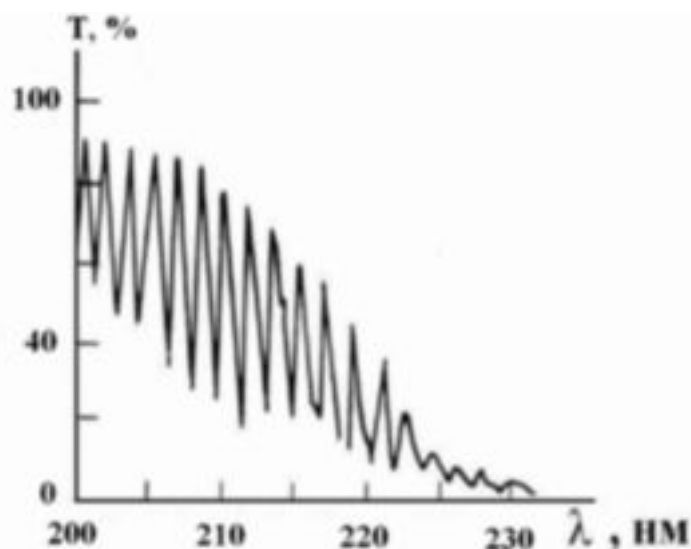
### **Постановка задачи**

Высокая токсичность и опасность SO<sub>2</sub> для окружающей среды и организма человека обуслав-

ливает необходимость непрерывного, автоматического измерения уровня выбросов SO<sub>2</sub> как в дымовых газах тепловых станций, так и в их санитарной зоне с помощью инструментальных средств измерения – газоанализаторов. В основу работы ГА могут быть положены различные физические методы, которые обладают высокой чувствительностью и избирательностью к анализируемому компоненту, а также обеспечивают возможность проведения непрерывного анализа без специального отбора и подготовки пробы. Одним из наиболее распространенных методов является метод инфракрасной (ИК) спектроскопии, основанный на свойстве ряда газов, в том числе SO<sub>2</sub>, избирательно поглощать ИК излучение [4,5]. На этом методе работает ряд газоанализаторов для мониторинга выбросов тепловых станций. Однако ИК спектр поглощения SO<sub>2</sub> и паров воды, которые всегда находятся в газовых выбросах, очень близки и частично перекрывают друг друга, что приводит к дополнительной погрешности измерений. Такие ГА необходимо оснащать устройствами по удалению и поглощению влаги, что усложняет конструкцию прибора и часто приводит к нарушению представительности газовой пробы и к росту методической погрешности измерений [5]. ИК метод не обладает также достаточной чувствительностью для экологического мониторинга SO<sub>2</sub> в санитарной зоне ТЭС и жилой зоне населенных пунктов.

### **Метод ультрафиолетовой молекулярной флуоресценции для инструментального анализа SO<sub>2</sub>**

Для высокоселективного измерения содержания SO<sub>2</sub> в широком диапазоне концентраций был использован метод ультрафиолетовой моле-



**Рис. 1** Спектр поглощения флуоресценции  $SO_2$ .  
 $T$  – поглощение излучения;  $\lambda$  – длина волны поглощения.

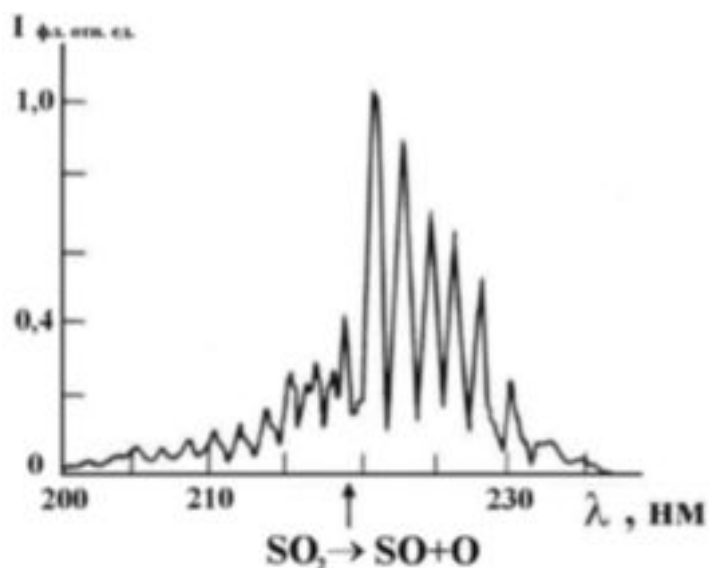
кулярной флуоресценции, который лишен перечисленных выше недостатков, характерных для ИК метода. Он основан на возбуждении молекул  $SO_2$  УФ излучением с последующей регистрацией интенсивности флуоресцентного испускания, возникающего при переходе молекул из возбужденного состояния в основное:



Величина потока флуоресцентного испускания ( $\Phi_{фл}$ ) зависит от количества поглощенного возбуждающего излучения ( $\Phi_n$ ) и описывается формулой [6]:

$$\Phi_{фл} = \left( 2,3\Phi_n B_k kl \frac{\lambda_n}{\lambda_{фл}} \right) x. \quad (1)$$

Поскольку все члены выражения (1), кроме  $x$ , в условиях проведения анализа остаются постоянными, то величина  $\Phi_{фл}$  будет зависеть только от концентрации анализируемого компонента в анализируемой смеси. Именно эта зависимость используется во флуоресцентных газоанализаторах. При этом большое внимание уделяется выбору областей возбуждения и регистрации флуоресценции  $SO_2$ . Эти области определяются спектральными свойствами  $SO_2$  и неизмеряемых компонентов анализируемой газовой среды.



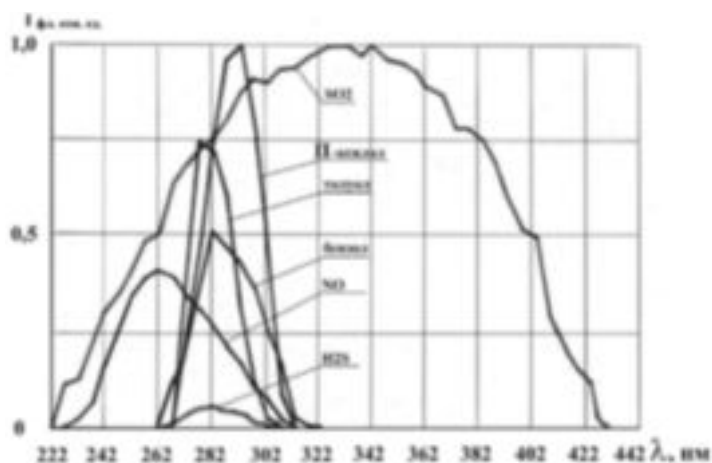
**Рис. 2** Спектр возбуждения флуоресценции  $SO_2$ .  
 $I_{фл}$  – интенсивность флуоресцентного испускания;  $\lambda$  – длина волны возбуждения;  
 Стрелкой указан термохимический порог диссоциации, который соответствует 219,2 нм.

Диоксид серы имеет три основных области поглощения в УФ диапазоне.

Наиболее длинноволновая (и наименее интенсивная) область полос в спектре поглощения  $SO_2$  расположена в диапазоне 340...390 нм. В интервале длин волн между 260 и 340 нм наблюдается вторая, более интенсивная область полос поглощения. Третья область поглощения, интенсивность которой значительно превышает интенсивность двух других областей, простирается от 180 до 235 нм.

Диссоциация  $SO_2$  на  $SO + O$  начинается под действием УФ излучения с  $\lambda < 219$  нм. При длине волны больше 219 нм излучение вызывает сильную флуоресценцию  $SO_2$ . В области спектра поглощения 180...220 нм флуоресценция и диссоциация конкурируют между собой. На рис.1 приведен спектр поглощения  $SO_2$  в спектральном диапазоне 200...230 нм, а на Рис.2 зависимость интенсивности флуоресцентного испускания от длины волны возбуждающего излучения (спектр возбуждения) [6].

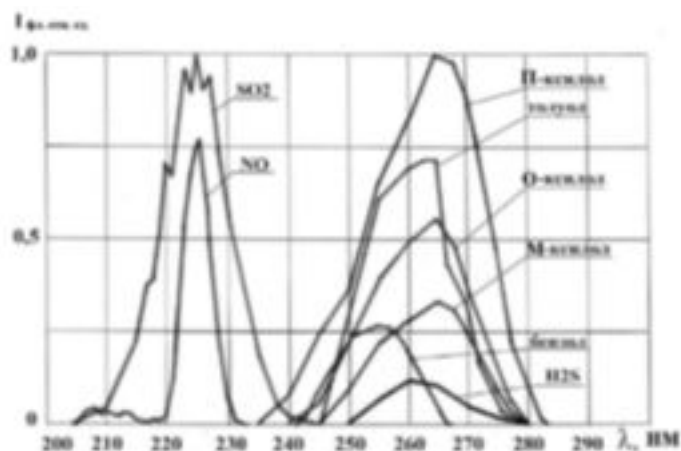
Резкое уменьшение выхода флуоресценции вблизи 219 нм указывает на диссоциацию. Время жизни флуоресценции зависит от длины волны возбуждения. При длинах волн меньше 220 нм



**Рис.3** Спектры флуоресценции  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  паров бензола, толуола, ксилолов.

$\lambda$  – длина волны регистрации;  $I_{\text{фл}}$  – интенсивность флуоресцентного испускания.

Возбуждение флуоресценции  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}$  осуществлялось на  $\lambda = 225$  нм, а  $\text{H}_2\text{S}$  и углеводородов на  $\lambda = 260$  нм.



**Рис.4** Спектры возбуждения флуоресценции  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , паров бензола, толуола, ксилолов.

$\lambda$  – длина волны регистрации;  $I_{\text{фл}}$  – интенсивность флуоресцентного испускания.

Регистрация интенсивности флуоресцентного испускания осуществлялась на  $\lambda = 280$  нм.

время жизни уменьшается от 40нс (220 нм) до 8 нс (215 нм), что также говорит о наличии диссоциации. Исследования, проведенные разными авторами [6,7], показали, что для возбуждения флуоресценции  $\text{SO}_2$  в анализируемой газовой среде наиболее эффективно использование спектральной области 200...235 нм. В этой области значительно меньшее влияние на интенсивность флуоресценции оказывает кислород, азот, аргон,  $\text{CO}_2$  и другие компоненты анализируемой среды. Однако следует отметить, что в этой области имеют полосы поглощения другие газы загрязнители: оксид азота ( $\text{NO}$ ), сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ), углеводороды ( $\text{CH}$ ) [6, 7].

Для оптимального выбора спектральных областей возбуждения и регистрации флуоресценции  $\text{SO}_2$  нами были проведены экспериментальные исследования спектров возбуждения и флуоресценции  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}$  и ряда паров ароматических углеводородов, а именно, бензола ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), толуола ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) и ксилолов ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ ) в спектральной области 180...340 нм. Результаты этих исследований представлены на рис. 3 и рис 4. Спектры возбуждения и флуоресценции  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$  и углеводородов получены для их смеси в воздухе. Спектры возбуждения и флуоресценции  $\text{H}_2\text{S}$  получены для смеси сероводорода в азо-

те. Флуоресценция  $\text{H}_2\text{S}$  в воздухе не наблюдалась. Следует предположить, что флуоресценция  $\text{H}_2\text{S}$  подвергается сильному гашению кислородом воздуха.

При анализе спектров флуоресценции  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , бензола, толуола и П-ксилола (рис.3) можно увидеть, что они перекрываются в спектральной области приблизительно до 310 нм. Флуоресценция  $\text{SO}_2$  простирается до 420 нм. Спектральная область от 320 до 420 нм свободна от влияния  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и исследованных ароматических углеводородов. Спектры возбуждения флуоресценции (рис.4)  $\text{NO}$  и  $\text{SO}_2$  находятся в спектральной области 200...240 нм, а область возбуждения исследованных ароматических углеводородов и  $\text{H}_2\text{S}$  сдвинута в сторону больших длин волн. Основными интерферирующими компонентами при анализе  $\text{SO}_2$  в воздушной среде могут быть  $\text{NO}$  и ароматические углеводороды.

Проведенный анализ показывает, что при измерении концентрации  $\text{SO}_2$  в атмосферном воздухе флуоресцентный метод обеспечивает высокую селективность и чувствительность и на основе этого метода целесообразно разрабатывать и выпускать промышленные газоанализаторы.

### Флуоресцентный ГА для измерения концентрации $SO_2$

За последние годы в “Укрналит” разработано несколько моделей ГА для измерения концентрации  $SO_2$  в выбросах ТЭЦ, нефтехимических предприятий, атмосферном воздухе населенных пунктов и санитарной зоны предприятий [8-10].

На рис. 5 представлена блок-схема базовой модели флуоресцентного ГА 667ФФ 05 для непрерывного высокочувствительного измерения концентрации  $SO_2$  в атмосферном воздухе населенных пунктов и санитарной зоне промышленных предприятий.

Анализируемый атмосферный воздух засасывается в газоанализатор через газовый вход “Проба” с помощью компрессора (поз.11). Воздух очищается от аэрозольных частиц размером

больше 20мк в пылевом фильтре (поз.5), далее через клапан электромагнитный (поз.8) и осушитель пробы(поз.9) поступает в флуоресцентную камеру (поз.14) . Излучение от импульсного УФ источника (поз.2) с помощью объектива (поз.3) фокусируется в флуоресцентной камере. Выделение из спектральной области возбуждения флуоресценции молекул  $SO_2$  осуществляется с помощью интерференционного светофильтра (поз.4). В камере происходит взаимодействие молекул  $SO_2$  с УФ излучением. Возникающее при этом флуоресцентное испускание, интенсивность которого пропорциональна концентрации  $SO_2$ , передается с помощью объектива (поз.17) на фотокатод фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) (поз.18). Спектральная область регистрации флуоресцентного испускания выделяется из спектра флуоресценции диоксида серы с помо-

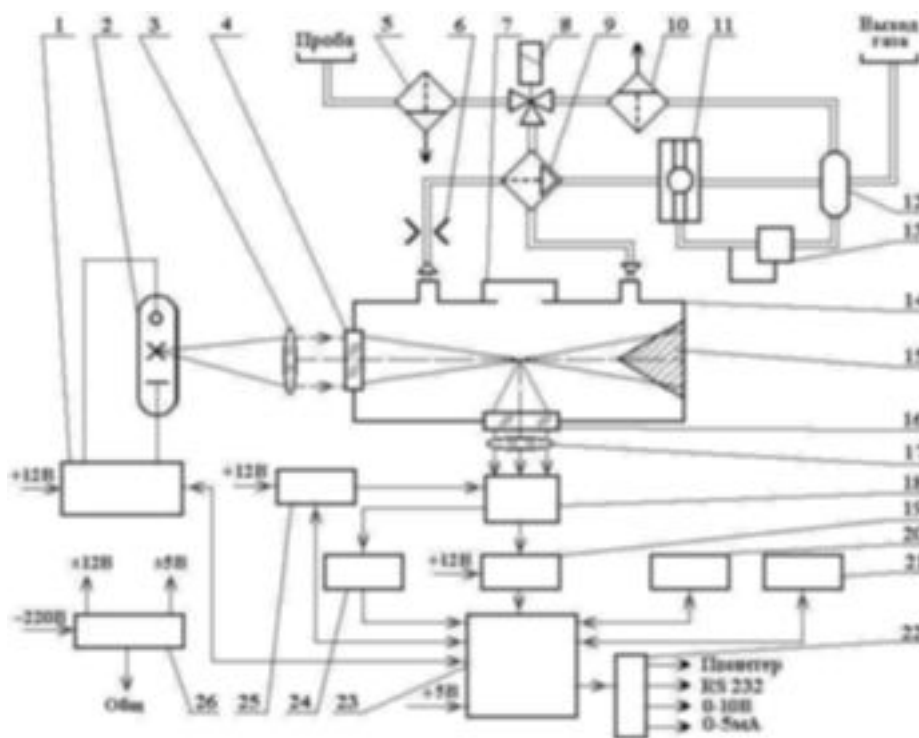


Рис. 5. Блок-схема газоанализатора 667ФФ 05.

1 – блок питания источника УФ-излучения; 2 – источник УФ-излучения, 3,17-объектив; 4,16-оптические интерференционные светофильтры; 5 – фильтр пылевой; 6 – дроссель пневматический; 7,15-световодушки; 8 – клапан электромагнитный; 9 – осушитель; 10 – фильтр объемный; 11 – компрессор; 12 – ресивер; 13 – стабилизатор давления газа; 14 – камера флуоресцентная; 18 – фотоэлектронный умножитель (ФЭУ); 19 – плата формирование сигналов; 20 – клавиатура; 21 – алфавитно-цифровой индикатор (АЦИ); 22 – плата выходных сигналов; 23 – микропроцессорное устройство (МПУ); 24 – датчик температуры; 25 – плата питания ФЭУ; 26 – блок питания.

щью интерференционного светофильтра (поз.16). Светоловушка (поз.7,15) служат для уменьшения величины фонового сигнала, поступающего на ФЭУ. Импульсный информационный сигнал с ФЭУ поступает на плату формирователя сигнала (поз.19) и далее на МПУ (поз.23). Анализируемый воздух, пройдя через флуоресцентную камеру, дроссель пневматический (поз.6), внешнюю камеру осушителя, стабилизатор давления газа (поз.13), с помощью компрессора через ресивер (поз.12) и газовый выход «Выход газа» выбрасывается в атмосферу.

Стабилизированное питание источника излучения обеспечивается с помощью платы питания и поджига лампы (поз.1). Высоковольтное стабилизированное электропитание ФЭУ осуществляется с помощью платы питания ФЭУ (поз.25), конструктивно расположенной в блоке ФЭУ. Датчик температуры (поз.24) служит для контроля температуры ФЭУ и передачи информации о ней в МПУ.

Автоподстройка нуля и чувствительности осуществляется при прохождении через флуоресцентную камеру нулевого газа, получаемого путем очистки атмосферного воздуха от SO<sub>2</sub> с помощью фильтра объемного (поз.10), заполненного специальным активированным углем.

Возбуждение флуоресценции SO<sub>2</sub> осуществляется в спектральном диапазоне 215...235 нм с  $\lambda_{\max} = 225 \pm 2$  нм, а регистрация в спектральном диапазоне 300...360 нм. Для возбуждения флуоресценции SO<sub>2</sub> в ГА используется импульсная ксеноновая лампа типа СШ20-1 с частотой генерации 2 Гц.

Для обработки измерительного сигнала и управления работой ГА используется специализированное микропроцессорное устройство (МПУ), ядром которого является однокристалльный микроконтроллер – ATmega103. Программа работы ГА полностью записана во внутренний flash-ППЗП,

а стек и сменное состояние системы – во внутреннее оперативное запоминающее устройство (ОЗУ) микроконтроллера. В ГА применен аппаратный сторожевой таймер (watch dog), который обеспечивает автоматический перезапуск системы после сбоя. Особый подход к разработке программного обеспечения, так называемое “программирование управляемое событиями”, сделал программу нечувствительной к сбоям и перезапуску процессора в любой момент времени. Кроме этого, надежность и безотказность работы электронного модуля ГА в целом достигается за счет применения элементов с низким энергопотреблением, и соответственно малонагруженных элементов, большого “запаса прочности” элементов силовой электроники, минимизации числа электрических разъемов. Максимально использованы цифровые методы обработки сигнала, учитывая их явное преимущество перед аналоговыми. Там, где без аналоговых схем не обойтись, применена наиболее современная элементная база ведущих мировых производителей. Особо следует подчеркнуть применение аналого-цифрового преобразователя (АЦП) интегрирующего типа (дельта-сигма) для преобразования медленно изменяющихся сигналов, (температура), что позволяет достичь высокой точности обработки измерительной информации даже в условиях сильных помех.

Конструктивно ГА выполнен в унифицированном металлическом корпусе, обеспечивающем также необходимый режим внутренней терморегуляции и экранизацию электромагнитных помех.

В таблице приведены технические характеристики ГА 667ФФ 05.

ГА имеет аналоговые выходные сигналы 0...5 мА, 0...10 В, 4...20 мА, а также последовательный интерфейс RS-232 для связи с персональным компьютером.

Таблица. Технические характеристики ГА 667ФФ 05

Диапазон измерения SO <sub>2</sub> , мг/м <sup>3</sup>	Абсолютная основная погрешность измерения, мг/м <sup>3</sup>	Порог чувствительности, мг/м <sup>3</sup>	Масса, кг	Габаритные размеры, мм
0,000...1,000	$\pm(0,005+0,15C_x)$ , где C <sub>x</sub> – концентрация SO <sub>2</sub>	0,003	10,0	200×400× 330

Специализированное МПУ обеспечивает:

- заданную реализацию алгоритма обработки информационного сигнала;
- поддержание параметров метрологических характеристик в требуемых пределах;
- мгновенную и усредненную обработку измерительной информации;
- хранение в памяти информации о результатах измерения с усреднением за 20 мин в течение предыдущих 8 суток (72 значения в сутки);
- хранение в памяти информации о результатах измерения четыре раза в сутки (в 01-00, 07-00, 13-00 и 19-00 часов) в течение предыдущих 128 суток;
- представление измерительной информации в ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) или в (ppm);
- тестирование блоков ГА, самоконтроль и выдачу сигнала о неисправности;
- автоматическую подстройку нуля и чувствительности;
- возможность распечатки протокола измерений в трех форматах (текущие, суточные и месячные результаты измерений).

### Выводы

1. Проведенные исследования подтвердили высокую чувствительность и селективность флуоресцентного метода и возможность его промышленного использования для создания современных автоматизированных газоанализаторов для измерения концентрации  $\text{SO}_2$  в широком диапазоне концентраций.
2. Модельный ряд разработанных газоанализаторов позволяет их использовать как в системах экологического мониторинга санитарных зон тепловых электростанций, промышленных предприятий, атмосферы крупных городов, так и для технологического контроля производственных процессов в энергетике, нефтехимии, связанных с образованием и выделением  $\text{SO}_2$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. Инженерная экология :Учебник /Под ред. проф. В.Т.Медведева. — М. :Гардарики,2002.— 687с.
2. Энергетика и охрана окружающей среды / Под. Ред. Н.Г.Залогина , Л.И.Кроппа и Ю.М, Кострикина. — М.: Энергия, 1979. — 352 с.
3. *Беспмятников Г.П., Кротов Ю.А.* Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. — Л.: Химия, 1985. —528 с.
4. *Перегуд Е.А., Горелик Д.О.* Инструментальные методы контроля загрязнения атмосферы. — Л.:Химия, 1981. —384 с.
5. *Д.О.Горелик, Л.А.Конопелько, Э.Д. Панков.* Экологический мониторинг. Оптико-электронные приборы и системы — Санкт-Петербург: Крисмас, 1998. —734 с.
6. *Окабе Х.* Фотохимия малых молекул. Мир, — 1981.— 500 с.
7. *Михеева І.Л., Кас'яненко О.В.* Флуоресцентний метод аналізу сірчистих сполук ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) у повітрі навколишнього середовища / Вісник НТУУ “КПІ”. ПРИЛАДОБУДУВАННЯ. —2002. — Вип.24. — с.67–73.
8. *Михеева И.Л., Стефаняк 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.
9. *Дашковський О.А., Михеева І.Л., Приміський В.П.* Екоінформаційні, багатопараметрові газоаналітичні прилади і системи екологічного моніторингу докільля // Вісті Академії інженерних наук України. — 2003. —№2.— С.6–14.
10. *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.

Получено 25.03.2005 г.