

УДК 543

**ПРИМИСКИЙ В.Ф.**

*Украинский НИИ аналитического приборостроения (“Укрналит”)*

## ИЗМЕРЕНИЕ ЭМИССИИ $\text{NO}_x$ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Розглянуто питання вимірів оксидів азоту в димових газах за допомогою хемілюмінесцентного методу газового аналізу. Детально описано фізико-хімічні процеси хемілюмінесцентної реакції. Проаналізовано функціональні схеми побудови газоаналізаторів.

Рассмотрены вопросы измерения выбросов оксидов азота с помощью хемиллюминесцентного метода газового анализа. Детально описаны физико-химические процессы хемиллюминесцентной реакции. Проанализированы функциональные схемы построения газоанализаторов.

In the article was considered the problems of measuring of nitric oxides of smoke gases with the help of chemiluminescent method of gas analysis. In details was proved physic-chemical processes of chemiluminescent reaction. Was considered the functional schemas of gas analyser construction

$h$  – постоянная Планка;

$I$  – интенсивность ХЛ излучения;

ppm – объемная концентрация газа  
(1 ppm =  $10^{-4}$  об. %);

$\gamma$  – частота колебаний;

$\lambda$  – длина волны;

NDIR – не дисперсионный инфракрасный газоанализатор;

NDUV – не дисперсионный ультрафиолетовый газоанализатор;

ГО – генератор озона;

КК – каталитический конвертор;

нм – нанометр;

М – молекула газа;

РК – реакционная камера;

ФЭП – фотоэлектронный приемник;

ХЛ – хемиллюминесцентный (ная).

### Индексы:

\* – возбужденное состояние молекулы.

Оксиды азота ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ) входят в состав дымовых газов энергетических объектов, промышленных и нефтехимических производств, химических заводов, мусоросжигательных предприятий, выхлопных газов автомобилей [1, 2, 3].

Оксиды азота являются крайне токсичными газами, отрицательно влияющими на организм человека. Для оптимизации технологических процессов, связанных с образованием оксидов азота, сертификации транспортных средств, экологического мониторинга необходимо иметь соответствующие газоанализаторы для измерения концентрации оксидов азота непрерывно и автоматически. Значительные трудности инструментального контроля оксидов азота вызваны сложностью и переменчивостью упомянутых технологических процессов. Измерительная практика учитывает наличие оксида азота ( $\text{NO}$ ) и диоксида азота ( $\text{NO}_2$ ), которые в сумме определяются как  $\text{NO}_x$ . При всех расчетах, нормирование приводится к

концентрации  $\text{NO}_2$ . При измерениях непосредственно в составе дымовых газов преобладает  $\text{NO}$ , а  $\text{NO}_2$  добавляет лишь несколько процентов.

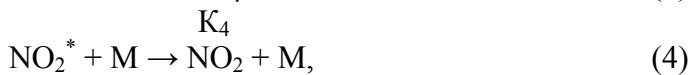
Поэтому исторически, сначала проводили измерения только  $\text{NO}$  для этого использовали не дисперсный инфракрасный газоанализатор, затем для контроля  $\text{NO}_2$  использовали не дисперсный ультрафиолетовый газоанализатор [4]. При этом необходимо было учитывать наличие влаги в дымовых газах, спектр поглощения которой близок к спектру  $\text{NO}_2$ . Удаление влаги, в свою очередь, приводило к нарушению состава дымовых газов и возникновению методической погрешности измерений. Поэтому газоанализаторы NDIR, NDUV, а также другие методы (масс-спектрометрия) морально и технически устарели и при контроле  $\text{NO}_x$  в дымовых и отработанных газах.

В последние десятилетия вместо спектроскопических методов для измерения оксидов азота был разработан хемиллюминесцентный метод га-

зового анализа. Отличительной особенностью данного ХЛ метода является высокая селективность, чувствительность, стабильность, линейность, в широком диапазоне измерений [3].

Принцип хемилюминесценции состоит в том, что в результате реакции NO с искусственно выработанным озоном ( $O_3$ ) образуется  $NO_2$ , при этом часть молекул  $NO_2$  находится в возбужденном состоянии –  $NO_2^*$ . При возврате этих возбужденных молекул в нормальное состояние излучается инфракрасный квант.

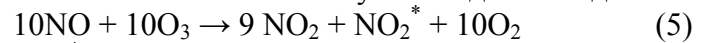
Хемилюминесцентная реакция между NO и  $O_3$  описывается уравнениями:



где  $M$  – молекулы других газов, присутствующие в пробе и гасящие хемилюминесценцию; \* – возбужденное состояние молекул;  $K_1, K_2, K_3, K_4$  – постоянные скорости реакций.

Интенсивность ХЛ-излучения пропорциональна концентрации NO. Таким образом, измерив с помощью фотоэлектронного приемника интенсивность излучения, можно измерить концентрацию NO. Исследования показали, что в процессе реакции NO с  $O_3$  только 10 % молекул  $NO_2$  нахо-

дится в возбужденном состоянии ( $NO_2^*$ ). Поэтому основные соотношения лучше подать в виде:



При возврате возбужденных молекул  $NO_2^*$  к нормальному состоянию  $NO_2$  излучается квант  $h\nu$  с длиной волны 590...2500 нм в ближней инфракрасной зоне с максимумом интенсивности в диапазоне 800...1200 нм. (рис. 1).

Интенсивность излучения описывается выражением

$$I = I_0 [NO]^* [O_3] / [M], \quad (7)$$

где  $M$  – молекулы других газов, которые гасят хемилюминесцентную реакцию.

Наибольшая интенсивность излучения была получена при пониженном давлении (133...670 Па) в реакционной камере. Однако, если концентрации NO достаточно высоки (выше 0,05 %), что имеет место в выхлопных газах автомобилей, дымовых газах, то эффективная работа также возможна и при давлении близком к атмосферному, необходимо только поддерживать давление стабильным.

Одним из основных узлов газоанализатора является генератор озона. Именно благодаря искусственно выработанному  $O_3$  и возможна последующая ХЛ-реакция, при взаимодействии  $O_3$  с анализируемым NO. Существует значительное количество разнообразных схем и конструкций ГО. В их основу положены два метода получения  $O_3$  из  $O_2$ :

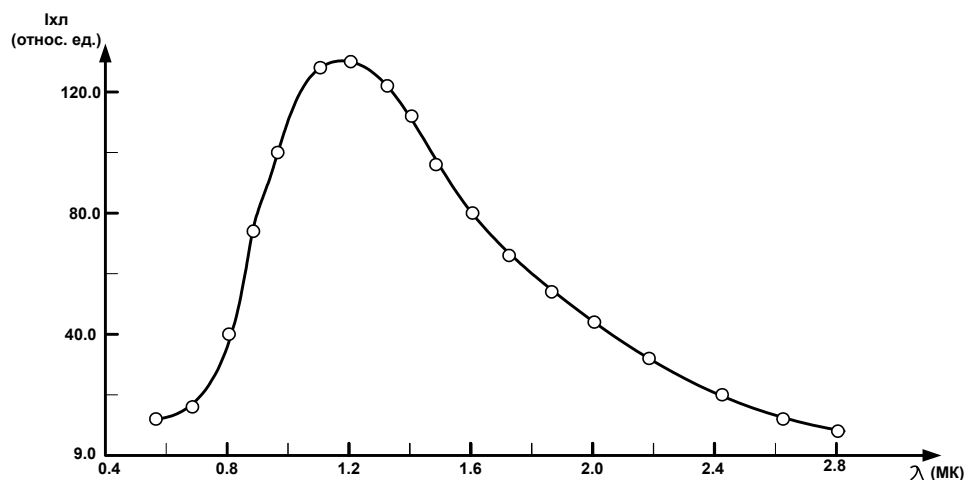


Рис. 1. Спектр распределения интенсивности хемилюминесцентного излучения:  $I_{хл}$  – интенсивность ХЛ излучения;  $\lambda$  – длина волны.

1. Использование коронного разряда между двумя электродами при продувке через них потока воздуха.

2. Воздействие на поток воздуха ультрафиолетового излучения от специальной лампы [3, 5].

Принципиальное значение для ХЛ-реакции имеет соотношение концентраций молекул NO и O<sub>3</sub>. Если концентрация NO значительно больше концентрации O<sub>3</sub>, то большинство молекул NO не могут найти себе молекулу O<sub>3</sub> для проведения ХЛ-реакции и преобразования в NO<sub>2</sub>. По сути, прибор будет измерять концентрацию O<sub>3</sub>. Если концентрация NO будет близкой к концентрации O<sub>3</sub>, то колебание концентрации O<sub>3</sub>, будет существенно влиять на результаты измерений. И только в случае, если концентрация NO существенно меньше концентрации O<sub>3</sub>, газоанализатор будет измерять концентрацию NO, без влияния изменений концентрации O<sub>3</sub>. Таким образом, газоанализатор должен иметь мощный генератор озона. Поэтому часто в диапазоне измерений NO выше 3000ppm вместо воздуха, где концентрация O<sub>2</sub> ≈ 21 % на генератор озона подают чистый O<sub>2</sub>. В качестве источника O<sub>2</sub> используют баллон с O<sub>2</sub>. Наличие баллона усложняет эксплуатацию при-

бора, а также требует дополнительных средств безопасности. Кроме того, конструкция реакционной камеры должна обеспечивать равномерное распределение O<sub>3</sub> по всему объему камеры в каждой точке реакционного пространства.

Кроме NO, в большинстве дымовых газов есть и другие газы, которые способны к ХЛ реакции с O<sub>3</sub>. Такими газами являются оксид углерода (CO), диоксид серы (SO<sub>2</sub>), углеводные (СН). На рис. 2 показана интенсивность ХЛ-излучения различных газов в зависимости от длины волны. Легко заметить что интенсивность, а соответственно и мощность излучения всех сопутствующих газов для длины волны  $\lambda > 590$  нм практически равняются нулю, в то же время спектр излучения NO реально начинается там, где заканчивается излучение других газов. Именно эта особенность и обеспечивает высокую селективность ХЛ метода.

Излучение воспринимается приемником излучения. Как правило, для этих целей используются ламповые фотоэлектронные умножители. В последнее время появились полупроводниковые интегральные инфракрасные детекторы, которые имеют преимущества по сравнению с ламповыми фотоэлектронными умножителями по весу, габаритам,

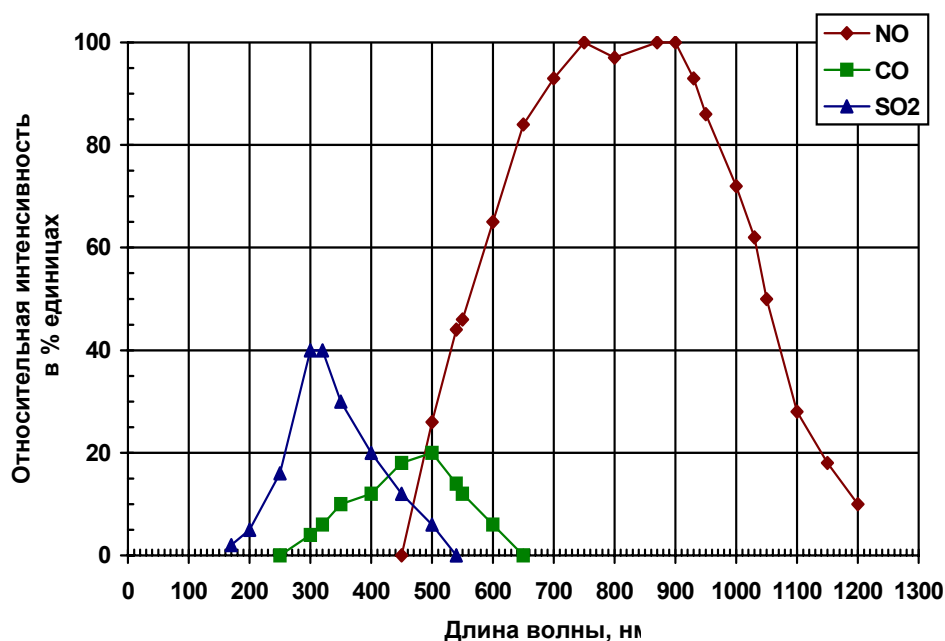


Рис. 2. Относительная интенсивность ХЛ реакции озона с оксидом углерода, диоксидом серы, оксидом азота.

ритам, энергопотреблению, отсутствию высокого напряжения для электропитания, но пока проигрывают в чувствительности. Однако при использовании повышенной концентрации  $O_3$  (2...6 %), за счет использования баллонов с чистым  $O_2$  для питания ГО, повышается мощность ХЛ-излучения и использование полупроводниковых фотоприемников становится реально возможным. Но в таком случае необходимо применять РК из алюминиевого корпуса с внутренней обшивкой из чистого фторопласта, другие материалы будут быстро разрушены  $O_3$ .

Обязательным также является установка оптического фильтра между РК и ФЭП, который задерживает ХЛ-излучение с длиной волны меньше 590 нм.

### **Особенности измерения $NO_2$**

Важной особенностью ХЛ метода является возможность его использования для измерения не только  $NO$ , но и  $NO_2$  [6]. Эта особенность основана на способности  $NO$  и  $NO_2$ , в зависимости от температуры, превращаться друг в друга:  
 $2 NO + O_2 \leftrightarrow NO_2$ .

При обычных температурах в атмосфере  $NO$  постепенно окисляется в  $NO_2$ . При высоких температурах, которые имеют место в различных технологических процессах, реакция идет в обратном направлении и  $NO_2$  восстанавливается до  $NO$ . При температурах выше  $650^\circ C$  восстановление осуществляется за несколько секунд. Применение соответствующих катализаторов позволяет снизить температуру до  $300^\circ C$  и ниже. При этом от катализаторов требуется быстрое действие на уровне 1-3 сек., отсутствие дополнительных эффектов и коэффициент преобразования  $NO_2 \rightarrow NO$  должен быть не ниже 0,95 %. Необходимо также возможность его контроля в газоанализаторе и, следовательно, наличие в приборе режима измерения  $NO_2$ .

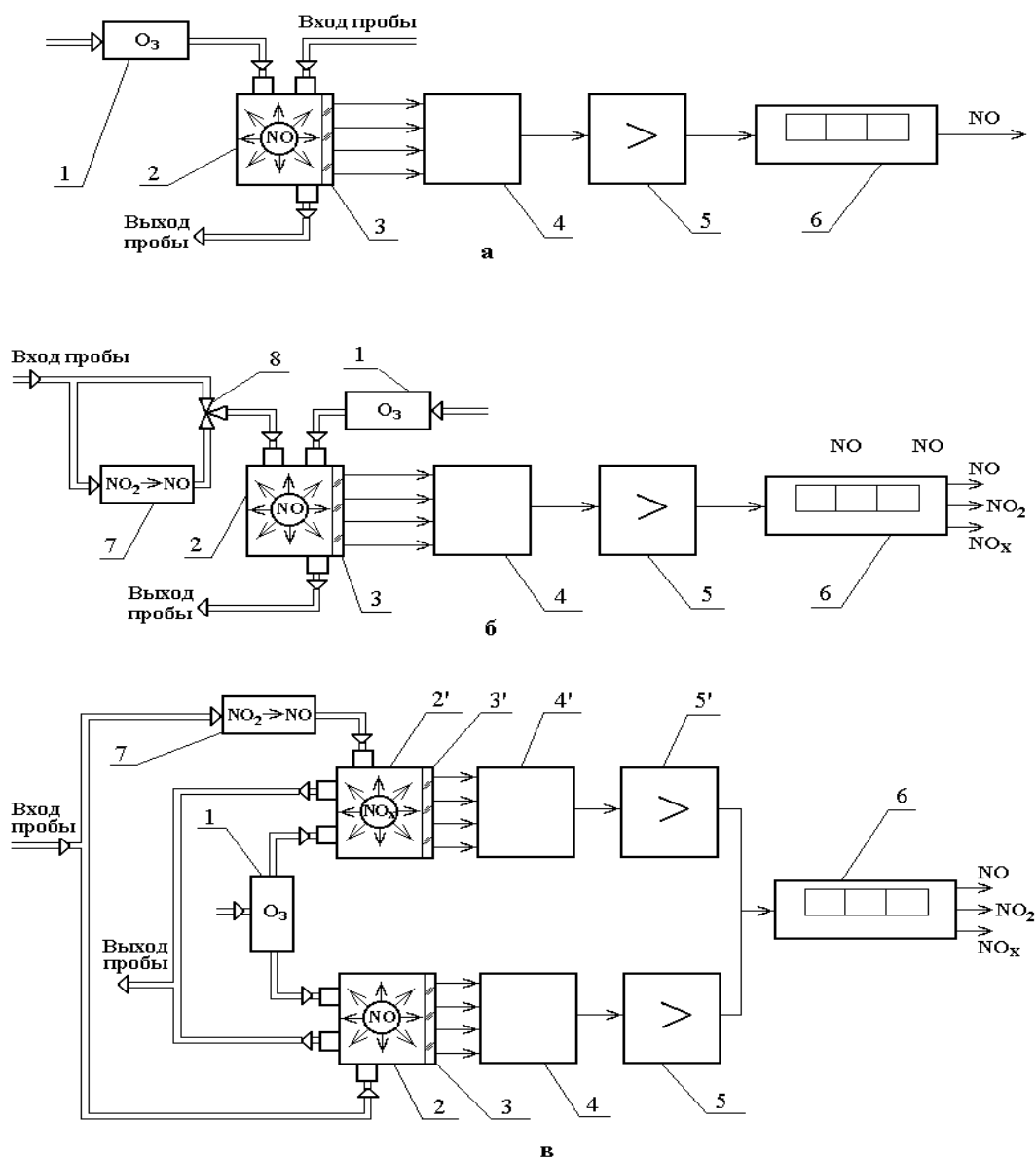
Газоанализаторы, которые одновременно измеряют  $NO$  и  $NO_x$  строятся по двухканальной схеме: один канал для измерения  $NO$ , второй канал для измерения  $NO_x$ , как с одной, так и с двумя реакционными камерами [7, 8]. По разности  $NO_x - NO$  вычисляют концентрацию  $NO_2$  в газовой пробе.

На рис. 3а представлена функциональная схема ХЛ газоанализатора с одной РК для измерения концентрации  $NO$ . [9] Газовая смесь, которая содержит  $NO$ , через входной газопровод поступает в РК (2). В РК  $NO$  взаимодействует с  $O_3$ , который поступает от генератора озона (1). Хемилюминесцентное излучение через оптический светофильтр (3) поступает на ФЭП (4), где преобразуется в электрический сигнал. Сигнал с ФЭП, пропорциональный концентрации  $NO$ , усиливается в усилителе (5), обрабатывается по специальному алгоритму и регистрируется в блоке индикации (6).

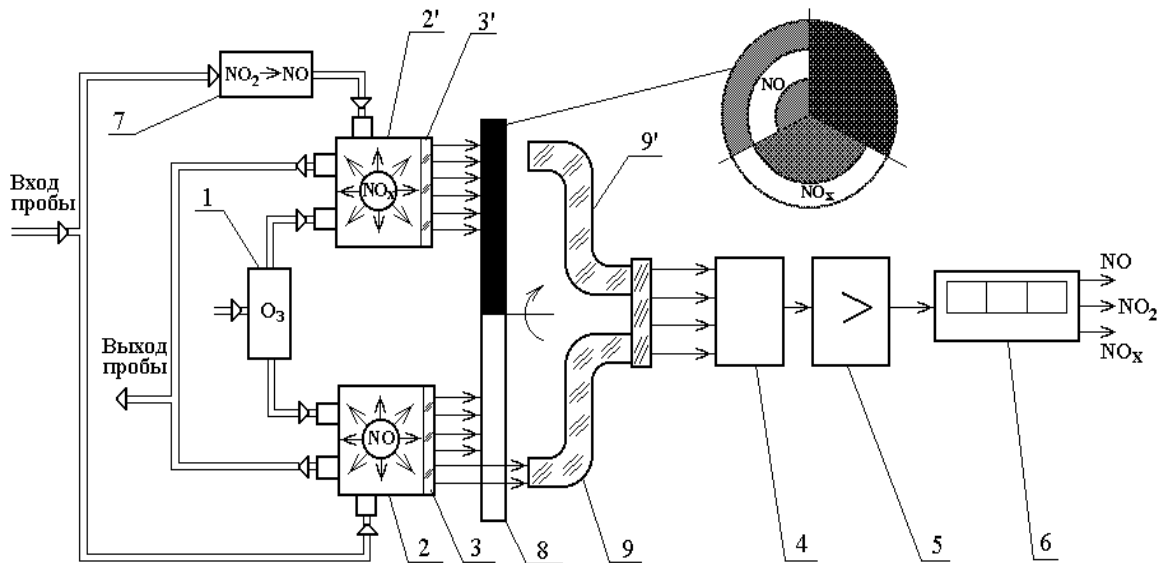
Поскольку в смеси, которая анализируется, часто кроме  $NO$  присутствует  $NO_2$ , то в большинстве ХЛ газоанализаторов предусмотрена возможность измерения обоих оксидов путем конверсии  $NO_2$  в  $NO$ . На рис. 3б представлена схема непосредственного отсчета ХЛ газоанализатора для определения  $NO$  и  $NO_2$ . В схему ХЛ газоанализатора введен дополнительный газовый канал с установленным в нем каталитическим конвертером КК (7). В КК, нагретом до температуры  $300^\circ C$  находится порошкообразный углеродный катализатор, на котором происходит преобразование (восстановление)  $NO_2$  в  $NO$ . Основной и дополнительный газовые каналы соединены с РК через двухходовой электропневматический клапан (8). Газовая смесь, которая анализируется и содержит  $NO$  и  $NO_2$ , поочередно подается через клапан в РК. В одном случае сигнал с ФЭП будет пропорциональный только концентрации  $NO$ , а в другом – концентрации  $NO_x$ , то есть суммарной концентрации  $NO$  и  $NO_2$ . По разности показаний можно определить концентрацию  $NO_2$ . Недостатком способа является задержка во времени между каждым измерением  $NO$  и  $NO_x$ , составляющая 1-2 мин. При измерении концентрации  $NO_2$  по разности показаний  $NO_x$  и  $NO$  газоанализатор в действительности сравнивает концентрации  $NO$  и  $NO_x$  измеренные в различное время (интервал 1-2 мин.). При быстрой динамике изменений концентрации  $NO$  и  $NO_2$  погрешность упомянутого временного сдвига будет значительной. Для устранения этого недостатка разработана схема ХЛ газоанализатора с двумя РК (рис. 3в).

Анализируемый газ поступает в прибор через входной газопровод, где газовый поток разделяется на два канала. Один соединяется непосредственно с РК (2) – канал NO, а второй соединяется с РК (2) через КК (7) – канал NO<sub>x</sub>. Озон поступает в обе РК от генератора озона (1). Реакция между NO и O<sub>3</sub> в обеих РК вызовет одновременное ХЛ-излучение, которое через оптические светофильтры (3 и 3') поступает на ФЭП (4 и 4'), соединенные с соответствующими усилителями (5 и 5'). Выход

усилителя (5) пропорционален концентрации NO, а усилителя (5') – концентрации NO<sub>x</sub>. В блоке обработки электронного сигнала (6) происходит вычитание сигналов, которые поступают одновременно по каждому из каналов. Таким образом, прибор непрерывно показывает текущие концентрации NO, NO<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub> в газе, который анализируется. Схема требует максимально возможной степени идентичности (корреляции) характеристик обоих ФЭП, что обуславливает необходимость их



**Рис. 3. Функциональные схемы ХЛ газоанализаторов непосредственного отсчета. 1 – генератор озона; 2, 2' – реакционные камеры; 3, 3' – оптические светофильтры; 4, 4' – фотозлектронный приемник (ФЭП); 5, 5' – электронные усилители; 6 – блок регистрации и обработки информации; 7 – термокаталитический конвертор преобразования NO<sub>2</sub> → NO; 8 – пневмоэлектрклапан.**



**Рис. 4. Функциональная схема дифференциального ХЛ газоанализатора. 1 – генератор озона; 2, 2' – реакционные камеры; 3, 3' – оптические светофильтры; 4 – фотоприемник; 5 – усилитель; 6 – блок обработки электронного сигнала; 7 – термокаталитический конвертор  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$ ; 8 – обтюратор; 9, 9' – световоды.**

специального подбора. Поскольку в измерительной структуре с двумя ФЭП достичь высокой степени корреляции обоих каналов практически очень сложно была разработана дифференциальная измерительная структура ХЛ газоанализатора с одним ФЭП, представленная на рис. 4.

В данной структуре установлен обтюратор (8) для последовательного прерывания потока ХЛ-излучения, которое поступает от каждой РК через волоконно-оптические световоды (9 и 9') на ФЭП (4). Обтюратор выполнен таким образом, что на ФЭП последовательно поступает сигнал ХЛ-излучения, которое несет информацию о концентрации  $\text{NO}$ , концентрации  $\text{NO}_2$  и нулевой сигнал (на ФЭП не попадает ХЛ-излучение). В момент, если оптические каналы обеих камер перекрыты (нулевой сигнал), в блок обработки электронного сигнала (6) поступает информация о величине нулевого (темнового) тока ФЭП, что учитывается при обработке результатов измерений. Прерывание ХЛ-излучения обычно предполагает наличие механических элементов, которые увеличивают стоимость прибора, требуют соответ-

ствующего ремонта и обслуживания. Возникают также проблемы, связанные с долговечностью и надежностью прибора.

Поэтому в последнее время ведутся работы с применением в газоанализаторах электрических и газовых модуляторов. Разработаны также структурные схемы ХЛ газоанализаторов с компенсацией темнового тока ФЭП и уменьшением нелинейности выходного сигнала при нехватке  $\text{O}_3$ , последнее часто встречается при измерении больших (более 0,5 %) концентраций  $\text{NO}_x$  в выбросах ТЭЦ и автомобилей [8, 10].

Все элементы конструкции ХЛ газоанализаторов изготавливаются из фторопласта и нержавеющей стали, которые могут выдержать разрушительное влияние озона и оксидов азота, и обеспечить срок службы прибора 8-10 лет. Обязательным является наличие нескольких уровней утилизации  $\text{O}_3$  и  $\text{NO}_x$ , которые удаляются из РК.

### Выводы

1. Предложенные схемы газоанализаторов должны обеспечить высокий уровень метрологи-

ческих характеристик, их реализация требует совместных усилий приборостроителей, метрологов, физиков и химиков-аналитиков.

2. Отечественная промышленность выпускает серию ХЛ газоанализаторов (645ХЛ03, ГХЛ201, 344ХЛ01, 344ХЛ14) предназначенных как для измерения фоновых концентраций оксидов азота (на уровне до 0,0005 об. %) в атмосфере, так и дымовых газах ТЭЦ, промышленных предприятий, отработанных газах автомобилей (значения концентраций оксидов азота до 1 об. %) [11]. Все газоанализаторы занесены в Государственный реестр средств измерений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шницер И.Н., Литовкин В.В. Образование и снижение содержания окислов азота в пылеугольных котлах.– Киев: Техніка”, 1986.– 112 с.
2. Панов Г.Е., Петряшин Л.Ф., Лысяный Г.Н. Охрана окружающей среды на предприятиях нефтяной и газовой промышленности.– М.: Недра.– 1986.– 244 с.
3. Примиский В.Ф. Некоторые метрологические вопросы измерения концентрации оксидов азота в отработанных газах автомобилей // Сборник научных работ Украинского транспортного университета.–2000.– Вып. 10.– С. 98-105.
4. Примиский В.Ф. Хемилюминесцентные газоанализаторы окислов азота// Измерения, контроль, автоматизация– (ИКА)– 1989.– № 1.– С. 22-30.
5. Патент Украины № 5147 . Генератор озона / Приміський В.П.– Оpubл. в 1994, Бюл. 7-1.
6. Примиский В.Ф., Ровенский А.Я., Цуканова Л.А. Методология и аппаратура оценки преобразования NO<sub>2</sub> в NO в хемилюминесцентных газоанализаторах.//Сборник научных трудов ВНИИАП.– 1986.– С. 42-52.
7. Примиский В.Ф., Забара Ю.Н., Цуканова Л.А., Михальчевский В.Г. Структурно-схемные и конструктивные особенности построения хемилюминесцентных газоанализаторов// Научные труды АО “Укрналит”.– 1995.– С. 172-182.
8. Патент Украины № 27680. Автоматичний хемілюмінесцентний газоаналізатор/ Міхальчевський В.Г., Приміський В.П., Ровенський А.Я.– Оpubл.в 2000, Бюл. № 4.
9. Михеева И.Л., Куринный В.К., Таякин В.Ю., Мазыра Л.Д. Анализ измерительных схем автоматических хемилюминесцентных газоанализаторов оксидов азота и озона// Технология и конструирование в электронной аппаратуре.– 2004.– № 2.– С. 24-27.
10. Патент Украины № 27678. Хемилюмінесцентний газоаналізатор/ Приміський В.П.– Оpubл. в 2000, Бюл. № 4.
11. Дашковський О.А., Міхеєва І.Л., Приміський В.П. Екоінформаційні багатопараметрові газоаналітичні прилади і системи екологічного моніторингу доквілля// Вісті академії інженерних наук України.– 2003.– № 2.– С. 6-14.

Получено 09.08.2004 г.