

Ультрафиолетовый абсорбционный газоанализатор с люминесцентным импульсным преобразователем.
Штнл'ерман Г. А. — В кн.: Научное приборостроение. Л., «Наука», 1983, с. 107—113.

Рассмотрены измерительные схемы однолучевого ультрафиолетового газоанализатора с люминесцентным импульсным преобразователем потока излучения. Описан макет ультрафиолетового газоанализатора кислорода, созданный по одному из вариантов рассмотренных схем. Приведены результаты исследований макета. Определены перспективы создания ультрафиолетовых газоанализаторов, предназначенных для анализа кислорода, озона, хлора, фтора и других веществ в многокомпонентных газовых смесях. Лит. — 7 назв., вл. — 7.

УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЙ АБСОРБЦИОННЫЙ ГАЗОАНАЛИЗАТОР С ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕМ

Основными требованиями, предъявляемыми к газоанализаторам, являются избирательность, точность и стабильность анализа в течение возможно более длительных промежутков времени (более 500 ч). В газоанализаторах, основанных на оптическом абсорбционном методе, в том числе и предназначенных для анализа в ультрафиолетовой области спектра, обеспечивается избирательность и достаточно высокая точность анализа. Однако в связи с отсутствием стабильных источников и приемников излучения, а также с зависимостью их показаний от неселективных и селективных изменений потока излучения, не связанных с изменением содержания определяемого компонента анализируемой среды, требуемая высокая стабильность показаний может быть достигнута только путем определенных схемных решений.

В анализаторах [1, 2; 3, с. 128] применена однолучевая измерительная схема с оптической компенсацией слоем вещества переменной толщины, позволяющая достигнуть требуемой стабильности показаний. Но применение механического компенсационного устройства приводит к значительному усложнению конструкции газоанализаторов. Учитывая, что в этих газоанализаторах достигнуты высокие метрологические характеристики, их можно использовать в качестве образцовых. Решение практических задач требует создания простых по конструкции и обслуживанию, надежных газоанализаторов, обладающих достаточно высокими метрологическими характеристиками и имеющих минимальные габаритно-массовые характеристики.

Этим требованиям может удовлетворить построенный по новой измерительной схеме [4] ультрафиолетовый газоанализатор, рассматриваемый в настоящей статье.

На рис. 1 представлены два варианта измерительной схемы газоанализатора. В одном из них (рис. 1, а) выбранный из спектра излучения источника лучистой энергии 1 оптическим фильтром 2 спектральный диапазон λ_1 преобразуется люминесцентными преобразователями в спектральный диапазон λ_2 с помощью селективного модулятора.

В варианте модулятора, представленном на рис. 2, а, имеется два соосных диска 3 и 4, приводимых во вращение электродвигателем 5 (рис. 1, а) с приводами 6 и 7. Диск 3 имеет две пары диаметрально расположенных секторных окон: 17 и 19, 18 и 20. В окнах 17 и 20 устанавливаются люминесцентные преобразователи излучения. Преобразователь излучения представляет собой круглую пластину 14, на которую наносится слой люминофора 15, преобразующий излучение спектрального диапазона λ_1 в излучение λ_2 .

Слой люминофора закрывается пластиной 16. Пластины выполняются из оптических материалов (стекло или кристаллы), один из которых пропускает излучение λ_1 , а другой — излучение λ_2 . При таком расположении секторных окон в потоке излучения будут одновременно находиться два диаметрально расположенных секторных окна — с люминесцентным преобразователем и без

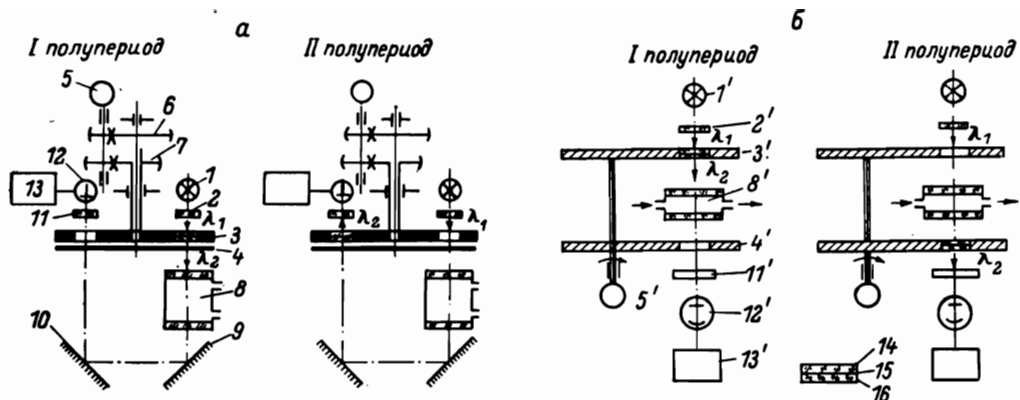


Рис. 1. Оптическая измерительная схема газоанализатора с одним (а) и двумя (б) обтюраторами.

1 — источник излучения; 2, 11 — фильтры, выделяющие излучение λ_1 и λ_2 соответственно; 3, 4 — модулятор; 5 — двигатель; 6, 7 — приводы вспомогательного и основного обтюраторов соответственно; 8 — рабочая кювета; 9, 10 — зеркала; 12 — приемник излучения; 13 — электронно-отсчетное устройство; 1'—5', 8', 11'—13' — аналогичные позиции на рис. 1, б; 14—16 — преобразователь излучения; 14, 16 — пластины, пропускающие излучение λ_1 и λ_2 соответственно; 15 — слой люминофора, преобразующий излучение λ_1 в λ_2 .

него (например, 17 и 19 или 18 и 20). При вращении диска преобразование парой окон 18 и 20 выполняется до рабочей кюветы 8, а второй парой 17 и 19 — после нее, так как луч поворачивается двумя зеркалами 9 и 10 на угол 180° .

Диск 4, вращаемый в два раза медленнее диска 3, предназначен для перекрытия потока излучения при повороте диска 3 на 180° . В случае, когда λ_1 находится в области спектрального поглощения определяемого компонента, а λ_2 не поглощается им, первый импульс соответствует рабочему, а второй — сравнительному. В обратном случае первый импульс отвечает сравнительному потоку, а второй — рабочему. Импульсы излучения спектрального диапазона λ_2 , выделенные оптическим фильтром 11, попадают на приемник 12.

Во втором варианте измерительной схемы (рис. 1, б) диапазон излучения источника 1' (λ_1) с помощью модулятора (3' и 4') преобразуется в излучение спектрального диапазона λ_2 попеременно до и после рабочей кюветы 8'. Диски модулятора 3' и 4', жестко закрепленные на одном валу, приводятся во вращение двигателем 5'. На каждом диске (рис. 2, б) имеется по два секторных окна; 21 и 22, 23 и 24. В окнах 22 и 23 устанавливаются люминесцентные преобразователи. Пары окон в дисках расположены соосно. Импульсы излучения спектрального диапазона λ_2 , выделенные оптическим фильтром 11' (рис. 1, б), попадают на приемник излучения 12'. В приемнике импульсы излучения преобразуются в пропорциональные им электрические сигналы, обрабатываемые электронно-отсчетным устройством 13'.

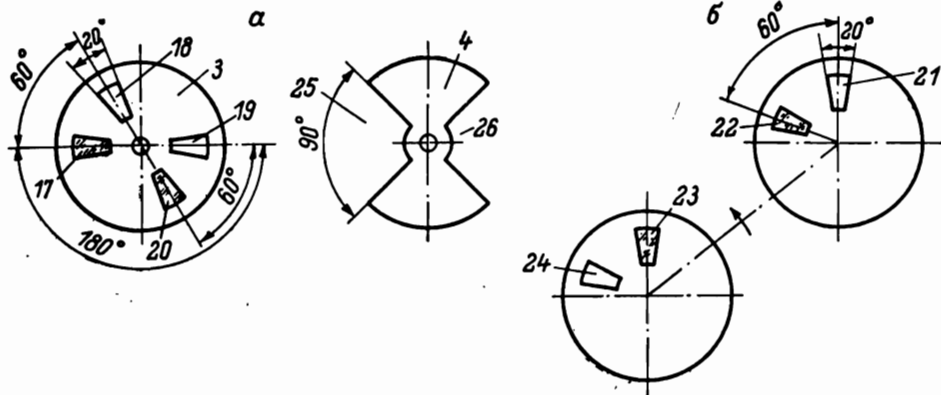


Рис. 2. Модулятор (нумерация позиций общая с рис. 1).

а — модулятор с одним основным (3) и одним вспомогательным (4) обтюраторами; б — модулятор с двумя жестко закрепленными обтюраторами; 17—24 — секторные окна; 25, 26 — открытые пространства.

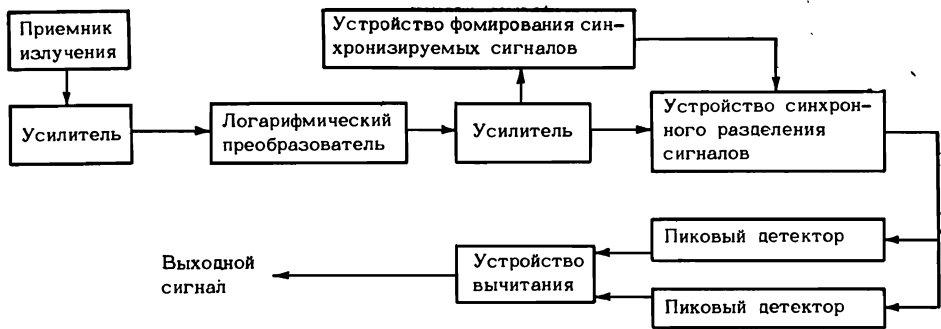


Рис. 3. Функциональная схема электронно-отсчетного устройства.

На рис. 3 приведена функциональная схема электронно-отсчетного устройства, а на рис. 4 — прохождение сигналов через его функциональные элементы (а—з). Согласно закону Бугера—Ламберта—Бера, для монохроматического излучения

$$\Phi = \Phi_0 e^{-K_\lambda C l}, \quad (1)$$

где Φ_0 — падающий поток излучения; Φ — поток излучения, прошедший слой анализируемого вещества; K_λ — показатель поглощения анализируемого вещества; C — концентрация анализируемого компонента в смеси; l — толщина слоя газа (длина рабочей кюветы).

Выражение (1) справедливо только для монохроматического потока, однако для большинства газов, имеющих полосы поглощения в ультрафиолетовой области спектра, оно может приблизительно описывать поглощение лучистой энергии [3, с. 128].

Из (1) концентрация определяемого компонента анализируемой смеси

$$C = - \frac{\ln \frac{\Phi_{раб}}{\Phi_{ср}}}{K_\lambda l} = K_1 \ln \frac{\Phi_{раб}}{\Phi_{ср}}, \quad (2)$$

где $K_1 = - \frac{1}{K_\lambda l}$; $\Phi_{раб} = \Phi$; $\Phi_{ср} = \Phi_0$.

Из (2) следует, что определение содержания анализируемого компонента в смеси сводится к вычислению логарифма отношения рабочего и сравнительного потоков. При этом получается линейная шкала при экспоненциальной зависимости поглощения. Электронно-отсчетное устройство предназначено для вычисления логарифма отношения электрических сигналов, пропорциональных рабочему и сравнительному потокам.

Импульсы сигналов, соответствующие рабочему и сравнительному потокам, после усиления поступают на вход логарифмирующего устройства [5] представляет собой логарифмический преобразователь напряжения, содержащий операционный усилитель, в обратную связь которого включен транзистор по схеме с заземленной базой. Применение вспомогательной схемы, включающей в себя операционный усилитель и такой же

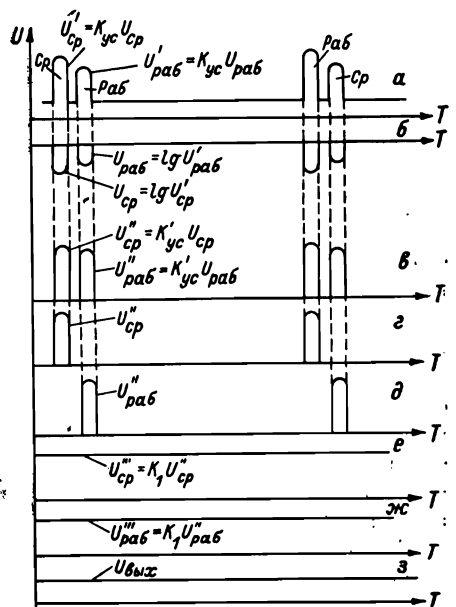


Рис. 4. Диаграммы прохождения сигналов в электронно-отсчетном устройстве.

Объяснение в тексте.

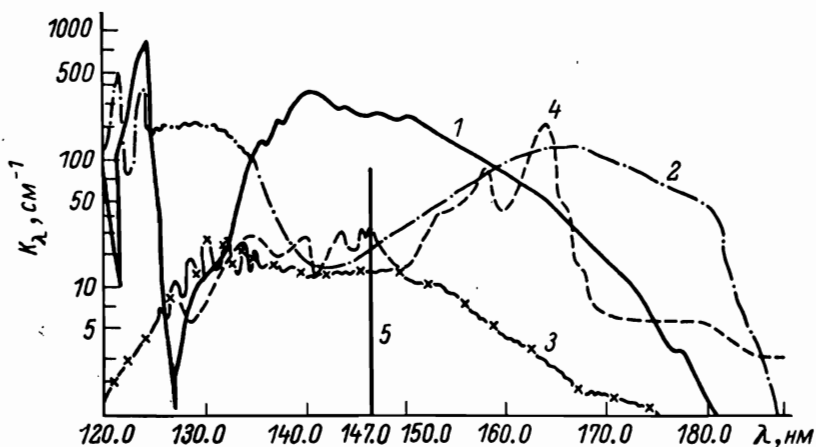


Рис. 5. Спектральные характеристики поглощения кислорода (1), водяных паров (2) и CO_2 (3) в ультрафиолетовой области спектра; характеристики водородного (4) и ксенонового источников (5).

транзистор, включенный навстречу, обеспечивает прохождение малых токов через первый транзистор (до 500 мкА), что является необходимым условием получения логарифмической обратной связи.

В логарифмическом преобразователе (рис. 4, б) $U_{\text{вых}} = \lg U_{\text{вх}}$. Прологарифмированные импульсы после усиления поступают на вход устройства синхронного разделения, где разделяются на два канала (рис. 4, в, г). Далее каждый сигнал, протестированный пиковым детектором, поступает на вход вычитающего устройства, вычисляющего разность протестированных сигналов. Вычитающее устройство представляет собой операционный усилитель, включенный по дифференциальной схеме.

Сигнал на выходе вычитающего устройства

$$U'_{\text{вых}} = K_2 (\lg U_{\text{раб}} - \lg U_{\text{ср}}) = K_2 \lg \frac{U_{\text{раб}}}{U_{\text{ср}}} \quad (3)$$

Сравнивая (2) и (3), получим $C = U'_{\text{вых}}$.

Рассмотренная схема сохраняет преимущества анализаторов [1, 2; 3, с. 128], так как в обоих случаях измеряется отношение сигналов. Анализаторы, построенные по рассмотренной схеме, обладают несколько большей инструментальной погрешностью измерения, связанной с необходимостью проведения операции логарифмирования, но этот недостаток компенсируется значительным упрощением конструкции.

Схема (рис. 1) была экспериментально проверена на макете газоанализатора УФ5502, предназначенного для определения объемных долей фтора или хлора в многокомпонентных газовых смесях. Экспериментальная проверка показала, что инструментальная погрешность измерений не превышает 2% от диапазона измерений, при этом сохраняется высокая стабильность показаний в течение 2000 ч работы без проведения операций по корректировке показаний. На основе одного из вариантов (рис. 1, б) разработан и изготовлен макет газоанализатора, предназначенного для определения содержания кислорода в многокомпонентных газовых смесях.

Выпускаемые в настоящее время газоанализаторы кислорода, основанные на электрохимическом и термомагнитном методах измерения, имеют ряд недостатков, присущих этим методам: ограниченный ресурс в первом случае и зависимость показаний от положения в пространстве во втором. Кроме того, эти газоанализаторы обладают сравнительно низким быстродействием. В настоящее время создание быстродействующего газоанализатора кислорода, имеющего большой ресурс и обеспечивающего избирательный анализ в многокомпонентных (в том числе и агрессивных) смесях, является актуальной задачей.

В этой связи представляет интерес исследование возможности создания газоанализатора, основанного на оптическом абсорбционном методе. На

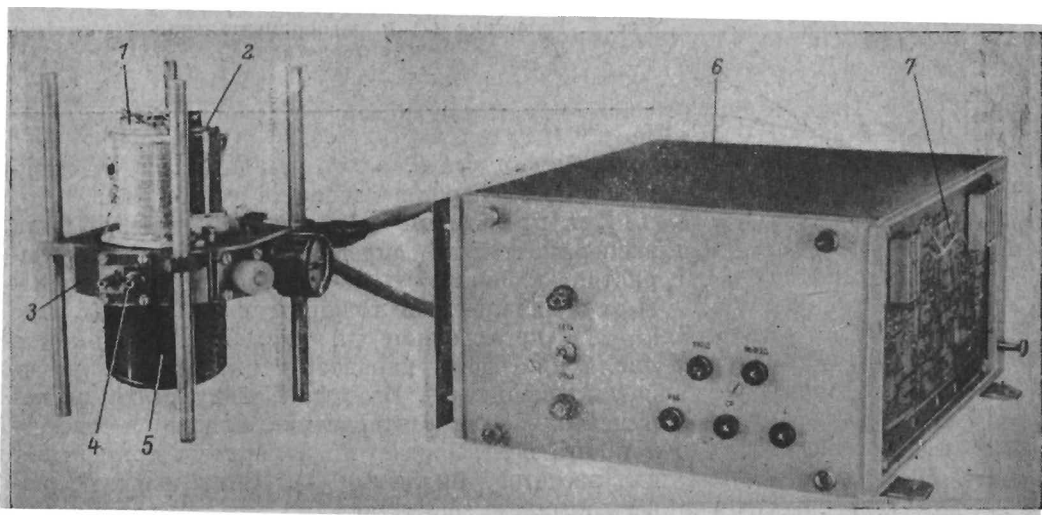


Рис. 6. Общий вид макета газоанализатора кислорода.

1 — источник излучения; 2 — двигатель; 3 — основание; 4 — рабочая кювета; 5 — приемник излучения; 6 — измерительный преобразователь; 7 — электронно-отсчетное устройство.

рис. 5 приведен спектр поглощения кислорода [6, 7]. Наличие полосы поглощения, лежащей в области спектра, расположенной ниже длины волны 200 нм, требует применения оптических элементов (источников излучения, оптических материалов), ранее в газоанализаторах не применявшихся и в ряде случаев серийно не выпускаемых. Широко применяемые в ультрафиолетовых газоанализаторах ртутно-кварцевые лампы в данном случае непригодны, так как их коротковолновая граница излучения лежит на длине волны 185 нм.

Область излучения водородных ламп, применяемых в спектрофотометрах, ограничена областью спектра 160 нм. Для выделения требуемой спектральной области необходимы специально созданные водородные или ксеноновые лампы, с окнами, пропускающими излучение в области спектра 140—160 нм. Выбор материалов окон весьма ограничен (кристаллы фтористого лития, фтористого магния, специально разработанный лейкосапфир). В связи с тем что в этой области имеются спектры поглощения паров воды и диоксида углерода (рис. 5), применение водородного источника нежелательно. Более целесообразным является применение ксенонового источника, излучающего резонансную линию на длине волны 147 нм. На этой длине волны показатель поглощения кислорода равен 480 см^{-1} , что более чем в 70 раз больше показателя поглощения хлора. Показатели поглощения CO_2 и паров воды в 100 раз меньше показателя поглощения кислорода. В макете газоанализатора выбран ксеноновый источник КсРМП, разработанный и изготовленный в ГОИ. Окна рабочей кюветы были изготовлены из фтористого магния. Люминесцентным преобразователем являлся силицилат натрия, а в качестве фильтра, выделяющего излучение λ_2 , использовалось цветное стекло СЗС-20 толщиной 2 мм.

Излучение источника пропускается пластиной из фтористого магния толщиной 0.5 мм. В связи с тем что источник излучает резонансную линию $\lambda_1 = 147 \text{ нм}$, а фильтр, выделяющий излучение λ_2 , совмещен с преобразователем, то необходимость в фильтрах $2'$ и $11'$ (рис. 1, б) отпала. Приемником излучения является фотоэлемент Ф-19, к выходу которого подключается операционный усилитель с полевым входом, обеспечивающий требуемое входное сопротивление (не менее 100 МОм). Источник излучения питается высокочастотным генератором.

На рис. 6 представлен общий вид макета (датчик со снятыми крышками). Источник излучения 1 помещен внутри катушки генератора; двигатель 2 предназначен для привода модулятора, расположенного в основании 3. Там же расположена рабочая кювета 4. С другой стороны основания расположен приемник излучения 5. Измерительный электронный преобразователь собран в от-

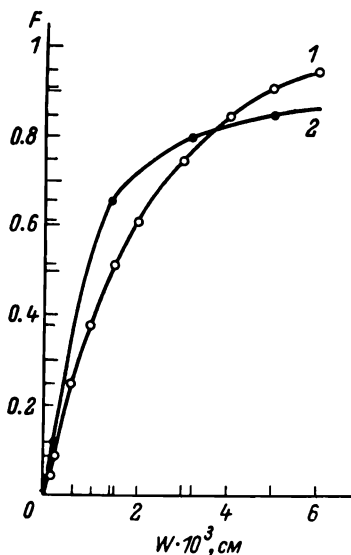


Рис. 7. Расчетная (1) и экспериментальная (2) газовые характеристики.

дельном корпусе 6, в котором на плате 7 смонтировано электронно-отсчетное устройство.

При проведении исследований макета была экспериментально определена газовая характеристика (зависимость коэффициента поглощения F от эквивалентной толщины слоя газа w , где $w=lC$), приведенная на рис. 7. На этом же рис. 7 приведена характеристика, рассчитанная по выражению (1). Из рис. 7 следует что экспериментальная характеристика близка к расчетной, что подтверждает правомерность применения для расчетов выражения (1). Длина рабочей кюветы в макете составляет 0.2 мм, что позволило при $F=0.55$ получить линейную шкалу в диапазоне измерения объемных долей кислорода от 0 до 5%.

Полученная газовая характеристика позволила оценить возможности газоанализатора. Так, например, для определения объемных долей кислорода в воздухе (до 25—30%) необходима рабочая кювета длиной 0.05 мм. При длине рабочей кюветы 1 м диапазон измерения объемных долей будет 0— $5 \cdot 10^{-6}\%$, а чувствительность газоанализатора — $5 \cdot 10^{-8}\%$. В связи с тем что в макете длина рабочей кюветы равна 0.2 мм, а суммарная величина зазоров составляет несколько миллиметров, то возникает необходимость в герметизации датчика и заполнении его внутренней полости азотом, содержащим объемные доли кислорода не более $10^{-3}\%$. Ниже приведена градуировочная характеристика макета:

Объемные доли кислорода, %:										
по данным химического анализа	Азот	4.78	3.96	2.41	0.9	4.78	3.96	2.41	0.9	Азот
показания макета	0	4.775	4.1	2.7	0.85	4.8	4.15	2.75	0.9	0
Приведенная погрешность, %:										
от диапазона измерения	—	—0.1	+2.8	+5.8	—1	+0.4	+3.8	+6.8	0	—

При проведении исследований определено быстрдействие макета. При диффузионном обмене постоянная времени не превысила 10 с. Создание принудительного расхода $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ позволяет снизить постоянную времени до 0.5 с и менее.

В течение 3 мес проверялась стабильность показаний макета без операций по регулировке. При проведении испытаний изменение показаний не превышало 2% от диапазона измерения.

Проведенные исследования подтвердили возможность создания ультрафиолетового газоанализатора кислорода. Основным препятствием для реализации этой возможности является отсутствие серийно выпускаемого резонансного ксенонового источника, который был разработан в ГОИ и выпускается единичными экземплярами.

Исследования, проведенные на макетах газоанализаторов, предназначенных для анализа фтора и хлора (УФ5502) и кислорода в многокомпонентных газовых смесях, подтвердили возможность создания базовой схемы ультрафиолетового газоанализатора, который, кроме указанных веществ, мог бы производить анализ озона, паров ртути, бензола и других веществ, имеющих характерные полосы поглощения в ультрафиолетовой области спектра. Следует отметить, что при анализе микроконцентраций веществ, когда длина рабочих кювет может достигать 1 м и более, целесообразно выбирать значения $F=0.05-0.1$. При этом выражение (1) принимает вид

$$\frac{\Phi_{\text{раб}}}{\Phi_{\text{ор}}} = -K\lambda Cl. \quad (4)$$

Из (4) следует, что операция логарифмирования теряет смысл. В этом случае более целесообразным является вычисление отношения двух сигналов.

Ультрафиолетовый газоанализатор, рассмотренный в настоящей статье, может найти применение при решении аналитических задач, возникающих при проведении научных исследований, при контроле технологических процессов, при анализе окружающей среды и в других областях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бреслер П. И., Семенова М. В., Штилерман Г. А. — Опт.-мех. пром-сть, 1971, № 10, с. 32.
2. Бреслер П. И., Штилерман Г. А. — Опт.-мех. пром-сть, 1973, № 7, с. 36.
3. Бреслер П. И. Оптические абсорбционные газоанализаторы и их применение. Л., 1980.
4. Бреслер П. И., Штилерман Г. А. Авт. свид. СССР № 368532. — Бюл. изобр., 1973, № 9, с. 148.
5. Dobkin R. — IEEE Spectrom., 1969, v. 6, N 11, p. 69.
6. Белозерова В. П. — Опт.-мех. пром-сть, 1967, № 3, с. 50.
7. Prugger G., Ulmer W. — Z. angew. Phys., 1959, Bd 11, N 12, S. 467.