
300 лет Санкт-Петербургу
Материалы XXXII конференции СПбГИТМО(ТУ)

УДК 681.785.2; 531.715.1

© А. С. Найдёнов, Г. И. Лейбенгардт, В. Л. Шур

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЛАЗЕРНЫХ РЕФРАКТОМЕТРОВ ДЛЯ АНАЛИЗА ГАЗОВ

Описан лазерный интерференционный рефрактометр, предназначенный для аттестации газовых смесей в широком диапазоне измерения концентраций. Проведен анализ составляющих погрешности измерения концентрации и определены границы погрешностей для 14 наиболее применяемых двухкомпонентных газовых смесей. Сформулированы требования к погрешности при проведении поверки лазерного рефрактометра.

ВВЕДЕНИЕ

Основным средством, передающим размер единицы концентрации газовых компонентов, являются чистые газы и газовые смеси в баллонах под давлением. Газовые смеси аттестуют на специально отобранных рабочих газоанализаторах. Тщательная настройка и градуировка газоанализаторов позволяет достичь высокой точности измерений.

Как высокоточные газоанализаторы для аттестации газовых смесей, так и рабочие газоанализаторы, на основе которых они создаются, рассчитаны на измерение одного компонента на одном-двух пределах измерений. В связи с этим на газосмесительной станции необходимо сосредоточить десятки высокоточных газоанализаторов, что создает определенные трудности при их размещении, эксплуатации, поверке и ремонте. Наиболее эффективным решением данной проблемы является замена большого количества высокоточных газоанализаторов многофункциональной аналитической аппаратурой, позволяющей выполнить измерение большого количества компонентов в широком диапазоне измерения концентраций.

Анализ парка рабочих газоанализаторов позволил сформулировать требования к методу измерений с помощью многофункциональной аппаратуры и его приборной реализации. Это прежде всего возможность контроля наиболее распространенных промышленных газов и основных загрязнителей атмосферы (CO , CO_2 , CH_4 и C_3H_8). Обеспечение широкого диапазона измерений объемной доли компонентов ($10^{-5} \dots 10^2$ %). При этом результирующая относительная погрешность измерений должна быть 0,5...2 %, а случайная погрешность — 0,05...0,3 %. Кроме того, аппаратура должна обес-

печивать полную автоматизацию процесса измерения и иметь высокую степень унификации блоков и узлов.

Этим требованиям в немалой мере отвечают интерференционные рефрактометры типа ИТР-1, ЛИР-1, ЛИ-4М и др., которые нашли в последнее время применение для измерения показателя преломления чистых газов и для определения концентрации двухкомпонентных газовых смесей [1–3]. Эти несколько тысяч метрологически не обеспеченных интерференционных рефрактометров не поверяются по шкале показателей преломления, а аттестуются только по длине волны.

Процесс измерения на интерферометре состоит в совмещении двух систем интерференционных полос и определении "нуля" прибора. Совмещение производится по ахроматической полосе с погрешностью до 1 деления шкалы микрометрического винта ($1/30$ интерференционной полосы). При этом мертвый ход микрометрического винта составляет 1–2 деления, что вносит существенные погрешности в результат измерения. Другим источником погрешностей является колебание температуры. Изменение показателя преломления с температурой для разных веществ различно и составляет, например для азота и воздуха — $3 \cdot 10^{-4}$, бензола — $6,6 \cdot 10^{-4}$.

Это обстоятельство исключает возможность установить допустимые пределы изменения температуры для обеспечения требуемой точности измерения. Погрешности, вносимые в результаты измерений колебаниями температуры, давления, мертвым ходом микрометрического винта, ахроматическим сдвигом, а также другие погрешности, связанные с точностью совмещения интерференционных картин и снятия отсчета по барабану, должны рассматриваться и оцениваться исследо-

вателями для каждого конкретного случая в отдельности. Для определения концентрации газов необходимо построение градуировочных характеристик, используя при этом поверочные газовые смеси с известным содержанием анализируемого компонента. Построение градуировочных характеристик по ряду газовых смесей известных концентраций представляет значительные трудности. Поэтому при работе с газами построение градуировочных характеристик сводится к нахождению связи между делениями шкалы и величиной смещения интерференционной картины, выраженной в интерференционных полосах. При этом отсчет по шкале прибора берется за вычетом "нуля" прибора и при известном значении ширины интерференционной полосы. Такая градуировочная характеристика может быть использована для анализа любых двухкомпонентных газовых смесей, если известны показатели преломления соответствующих компонентов. Переход от результатов измерений к определению процентного состава газовой смеси осуществляется расчетным путем, используя формулу

$$\chi = \frac{\lambda h}{L(n_1 - n_0)} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где

χ — процентное содержание компонента исследуемой газовой смеси;

n_1 — показатель преломления чистого компонента;

n_0 — показатель преломления газа сравнения;

h — величина смещения интерференционной картины;

L — длина рабочей кюветы, мкм;

λ — длина волны источника излучения, мкм.

Трудоемкость процесса построения градуировочной характеристики и необходимость ее выполнения для каждой новой исследуемой газовой смеси, а также другие отмеченные недостатки не позволяют получить высокую производительность анализов в практике газоаналитических лабораторий.

ЛАЗЕРНЫЙ РЕФРАКТОМЕТР НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ "ЛАЗИР"

Конструкция

Разработанный лазерный интерференционный рефрактометр ("ЛАЗИР"), являющийся прибором нового поколения, лишен отмеченных недостатков. "ЛАЗИР" является полностью автоматизированным прибором. Не требует построения градуировочных характеристик, т. к. имеет реверсивную систему счета числа интерференционных полос и монохроматический источник излучения. Прибор снабжен электронным цифровым термометром

для измерения температуры в рабочем пространстве рабочей кюветы, а также автономным газораспределительным блоком.

"ЛАЗИР" используется для определения процентного состава образцовых двухкомпонентных газовых смесей (в частности, CH_4 , C_3H_8 , паров C_6H_{14} , SO_2 , NO , NO_2 , CO_2 и др.) в азоте или воздухе. Эксплуатация прибора в заводских лабораториях на пятнадцати ведущих предприятиях нашей страны по выпуску стандартных образцов (СО) газовых смесей показала его более высокие точностные и эксплуатационные характеристики по сравнению с традиционно используемыми интерференционными рефрактометрами и газоанализаторами. Диапазон измеряемых концентраций с помощью "ЛАЗИР" составляет 0.1...99.9 % без перенастройки и смены фотоприемников. Объемный расход газа при однократном измерении не более 10^{-3} м³, а длительность цикла измерения не превышает 3 минут.

Конструктивно "ЛАЗИР" выполнен в виде 3 отдельных блоков:

— оптико-механического блока с встроенным цифровым электронным термометром,

— ПЭВМ с встроенной в системный блок цифровой электронной платой для управления процессом измерения и обработкой информации,

— газораспределительного блока,

соединенных между собой электрическими кабелями и хлорвиниловыми трубками для напуска газа из баллонов и подачи его в рабочую кювету рефрактометра.

Оптическая схема "ЛАЗИР" приведена на рис. 1 и представляет собой схему двухлучевого интерферометра. Источником монохроматического света является He—Ne-лазер типа ЛГН-207А с длиной волны излучения в вакууме $\lambda = 0.632991$ мкм. Излучение от лазера 1 направляется при помощи зеркала 2 в двухлучевой интерферометр, основу конструкции которого составляет моноблок из плавленого кварца 3 с просверленными в нем двумя каналами длиной около 0.5 м. На моноблоке на оптическом контакте закреплены светоделительная призма Кестерса 4 и отражательный блок 5 с зеркалами 7 и 8.

На выходе светоделительной призмы 4 образуются два световых пучка — опорный и измерительный. Опорный пучок направляется на зеркало 8, а измерительный — на зеркало 7, отражаясь от которых пучки вновь направляются на светоделительную призму Кестерса 4, смешиваются и образуют интерференционную картину, которая при помощи зеркала 9 направляется на фотоприемник 10. Таким образом, световые пучки дважды проходят каналы 3а и 3б моноблока 3 интерферометра. Если в измерительном канале плеча интерферометра идет процесс замещения одной газовой смеси с показателем преломления n_1 другой газовой

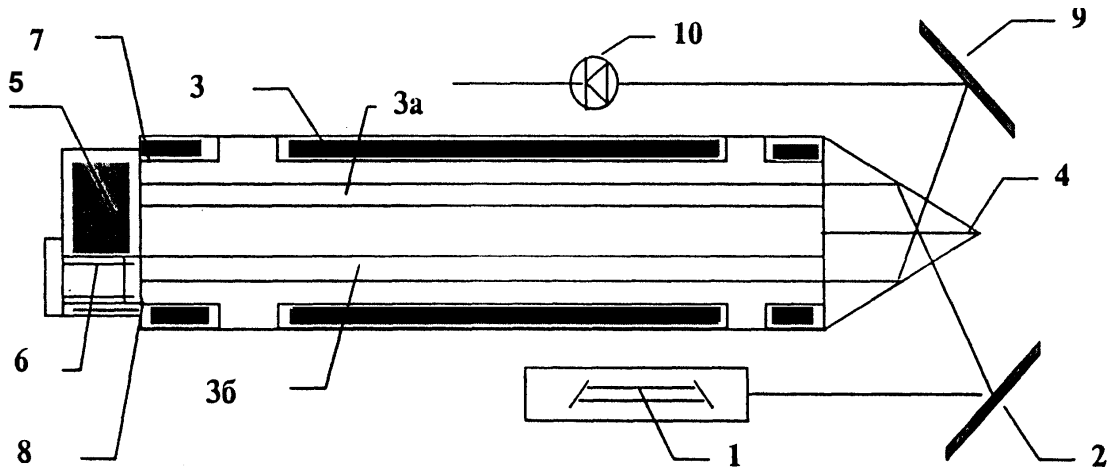


Рис. 1. Оптическая схема лазерного интерференционного рефрактометра "ЛАЗИР". 1 — лазер; 2 — зеркало; 3 — моноблок из плавяного кварца с каналами 3а и 3б; 4 — светоделительная призма Кестерса; 5, 6 — отражательные блоки; 7, 8, 9 — зеркала; 10 — фотоприемник

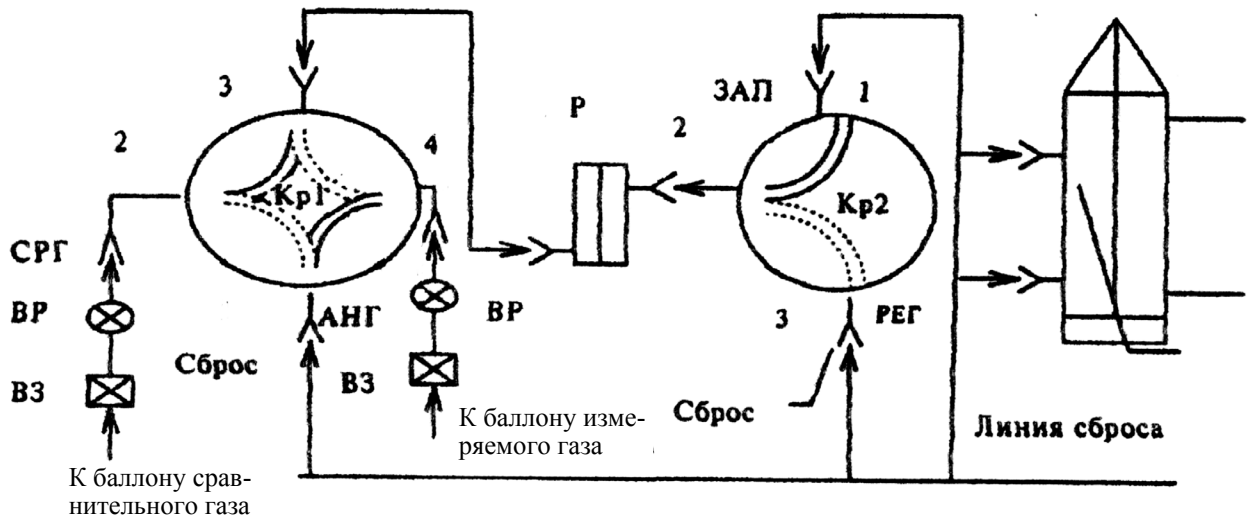


Рис. 2. Схема коммутации газораспределительного блока. Пояснение в тексте

смесь с показателем преломления n_2 , то в плоскости фотоприемного устройства 10 происходит перемещение интерференционных полос. Каналы 3а и 3б моноблока 3 образуют газовые кюветы, соединенные с газораспределительным блоком.

Успешная работа на приборе "ЛАЗИР" возможна при наличии газораспределительного блока (ГБ), обеспечивающего возможность поочередной

подачи сравнительного и анализируемого газов в измерительную кювету рефрактометра, контроля объемного расхода газа, подсоединения и отсоединения измерительной кюветы от линии сброса для уравнивания давления анализируемого газа с атмосферным.

Схема коммутации ГБ представлена на рис. 2, где даны возможные положения двухпозиционных

кранов с соответствующими обозначениями.

На рис. 2: Кр1 и Кр2 — двухпозиционные поворотные краны, ВР — вентиль тонкой регулировки, ВЗ — вентиль запорный, Р — ротаметр.

Порядок работы на рефрактометре "ЛАЗИР"

Порядок работы на приборе "ЛАЗИР" с помощью ГБ следующий. Устанавливают Кр1 в положение СРГ (анализ сравнительного газа), а Кр2 — в положение РЕГ (регистрация). Открывают вентиль ВЗ на линии сравнительного газа и с помощью ВР устанавливают требуемый расход газа по ротаметру Р. Далее устанавливают Кр1 в положение АНГ (анализируемый газ), открывают вентиль ВЗ на линии анализируемого газа и с помощью вентиля ВР устанавливают необходимый расход газа по ротаметру Р. Затем устанавливают Кр1 в положение СРГ, а Кр2 — в положение ЗАП, при этом происходит заполнение кюветы сравнительным газом. Убедившись, что показания числа интерференционных полос на дисплее ПЭВМ не меняются, переключают Кр2 в положение регистрация — РЕГ и регистрируют число интерференционных полос. Далее устанавливают Кр1 в положение АНГ, а Кр2 — в положение ЗАП. При этом происходит заполнение кюветы анализируемым газом, и после переключения в положение РЕГ регистрируют другое число интерференционных полос. Операции по заполнению измерительной кюветы повторяют необходимое число раз для набора статистики.

Вычисление концентрации газа по показаниям прибора

Следует отметить, что измерение концентрации компонентов в газовых смесях относится к косвенным измерениям. Измеряемая величина — молярная (объемная) доля компонента В в анализируемой газовой смеси, состоящей из компонентов А и В, связана с непосредственно наблюдаемыми величинами и параметрами "ЛАЗИР" согласно выражению

$$\chi_B^a = \chi_B^c \pm \frac{\lambda \cdot P_0 \cdot T(h^c - h^a)}{2L_{\text{и}} \cdot (n_B - n_A) \cdot P \cdot T_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где

χ_B^a и χ_B^c — молярные (объемные) доли компонента В в анализируемом и сравнительном газах в %;

$L_{\text{и}}$ — длина измерительной кюветы, мкм;

λ — длина волны излучения лазера, мкм;

P_0 — атмосферное давление при нормальных условиях, кПа ($P_0 = 101.3$ кПа);

P — атмосферное давление при проведении анализа, кПа;

T_0 — температура газа при нормальных условиях, К ($T_0 = 273.16$ К);

T — температура газа при проведении анализа, К;

n_B и n_A — коэффициенты преломления чистых газов В и А при λ , P_0 , T_0 (рассчитаны по формуле дисперсии показателя преломления [1]);

h^c и h^a — число интерференционных полос по показаниям на дисплее ПЭВМ.

Длина измерительной кюветы для конкретного экземпляра прибора измеряется с высокой точностью путем сравнения с концевой мерой длины 1-го разряда. Абсолютная погрешность измерения $L_{\text{и}}$ составляет 0.3 мкм, относительная погрешность не более $0.6 \cdot 10^{-5}$ %.

Длина волны излучения He—Ne-лазера также измеряется с высокой точностью и составляет для конкретного лазера типа ЛГН-207А $\lambda = 0.632991 \pm \pm 0.000001$ мкм. Относительная погрешность оценки расчетных значений показателей преломления чистых газов, рассчитанных по формуле дисперсии для лазерной длины волны, также низка и составляет менее $6 \cdot 10^{-3}$ %.

Подстановкой в формулу (2) постоянных значений она преобразуется к виду

$$\chi = K_{\text{ВА}} \frac{\Delta h \cdot T[\text{К}]}{\Delta \beta \cdot P[\text{кПа}]} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где

$K_{\text{ВА}}$ — постоянный коэффициент, зависящий от конструкции прибора;

$\Delta \beta = \beta_{\text{ОА}} - \beta_{\text{ОВ}}$ — разность преломляющих усилий чистых газов, составляющих газовую смесь;

Δh — разность числа интерференционных полос для анализируемого и сравнительного газов при их последовательном напуске в рабочую кювету.

Таким образом, погрешность измерения концентрации в основном определяется внешними условиями, т. е. погрешностью измерения температуры и давления.

Погрешности измерений на "ЛАЗИР"

Для измерения температуры в рабочем пространстве интерферометра в прибор встроен малогабаритный цифровой термометр с термопреобразователем типа ТСМ-50, аттестованным в диапазоне рабочих температур 0...50 °С с погрешностью 0.1 °С. Градуировка термометра осуществлялась в двух точках: тройной точке воды при 0 °С и точке плавления галлия — 29.76 °С.

Прибор "ЛАЗИР" работает при атмосферном давлении, т. е. при уравнивании давления в измерительной кювете с атмосферным. Измерение давления, например, с помощью образцового цифрового барометра типа БОП-1 возможно с предель-

ной погрешностью, не превышающей 10 Па (0.015 мм рт. ст.), относительная погрешность при этом составляет $1 \cdot 10^{-2} \%$.

При косвенных измерениях искомый результат y вычисляют по известной функциональной зависимости от аргументов x , которые определяют с помощью прямых измерений [4]:

$$y = f(x_1, \dots, x_n), \quad (4)$$

где i — номер аргумента, n — число аргументов.

Составляющие погрешности для этого вида измерений в случае, когда измерения можно считать независимыми, суммируют по формуле

$$\sigma_{y_i}^2 = \sum_{i=1}^n K_i^2 \left(\frac{df}{dx_i} \right)^2 \cdot \sigma_{x_i}^2, \quad (5)$$

где $\sigma_{x_i}^2$ — среднее квадратическое отклонение i -го аргумента; K_i — коэффициент, учитывающий вид распределения для i -го измеряемого аргумента.

Суммарную погрешность косвенных измерений находят по формуле

$$\Delta_{\Sigma} = k \cdot (\varepsilon(p) + \Theta \cdot y(p)), \quad (6)$$

где $\varepsilon(p) = t_p \cdot \sigma_y$ — оценка случайной

составляющей погрешности; $\Theta \cdot y(p) = R \sqrt{\sum \Theta_i^2}$ — оценка систематической составляющей погрешности; t_p , k и R — постоянные коэффициенты.

Для систематических составляющих погрешности обычно предполагается равномерный закон распределения и $k = 1.1$ при $P = 0.95$.

Проверка границ погрешности результата измерений показала, что случайными погрешностями по сравнению с систематическими можно пренебречь, и тогда границы погрешности результата измерения $\Delta = \Theta$.

Исходя из оценок составляющих погрешностей и анализа формулы (2) были определены границы абсолютной погрешности при аттестации стандартных образцов двухкомпонентных газовых смесей. Расчетные данные для наиболее применяемых газовых смесей приведены в табл.

Прибор "ЛАЗИР" внесен в госреестр и подлежит государственной периодической поверке. При поверке определяют случайную и систематическую составляющие погрешности для двух контрольных комбинаций чистых газов. В обоих случаях в качестве сравнительного газа используют азот.

Расчетные значения погрешности измерения концентрации газов на приборе "ЛАЗИР"

Компонентный состав анализируемой газовой смеси	Молярная доля определяемого компонента, %	Сравнительный газ	Границы абс. погрешности ($n = 5$, $P = 0.95$), %	Допустимый размах наблюдений, %
1	2	3	4	5
Н ₂ / N ₂	0.3–1,0	Азот	0.02	0.02
	1.1–4.0	“	0.03	0.03
	4.1–6.0	“	0.05	0.04
	6.1–10	“	0.08	0.06
	11–20	“	0.20	0.16
	21–50	“	0.3	0.20
	51–90,0	Водород	0.3	0.20
	90.1–95.0	“	0.08	0.05
95.1–99.2	“	0.04	0.04	
Н ₂ / воздух	0.2–2.0	Воздух	0.03	0.03
Н ₂ / Аг	1.1–3.0	Аргон	0.03	0.03
	3.1–5.0	“	0.05	0.04

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5
H ₂ / He	2.0–4.0	Гелий	0.05	0.04
	7.0–20	“	0.20	0.16
CH ₄ / N ₂	1.1–5.0	Азот	0.04	0.04
	5.1–10	“	0.08	0.06
	11–20	“	0.2	0.16
	21–50	“	0.3	0.20
	51–99	Метан	0.3	0.20
CH ₄ / воздух	0.1–2,5	Воздух	0.04	0.04
CH ₄ / Ar	4–10	Аргон	0.15	0.10
	11–20	“	0.3	0.20
C ₃ H ₈ / N ₂	0.2–1.0	Азот	0.02	0.02
	1.1–3.0	“	0.04	0.04
	3.1–5.0	“	0.05	0.04
C ₃ H ₈ / He	0.2–1.0	Гелий	0.02	0.02
	1.1–2.1	“	0.04	0.04
	21–5.0	“	0.08	0.06
C ₃ H ₈ / Ar	0.5–1.0	Аргон	0.03	0.03
	1.1–3.0	“	0.05	0.04
	1.0–16	“	0.20	0.16
Ar / N ₂	2.5–20	Азот	0.20	0.16
	21–50	“	0.4	0.3
	51–80	Аргон	0.4	0.3
	81–98	“	0.20	0.16
He / N ₂	0.2–5.0	Азот	0.04	0.04
	5.1–10	“	0.8	0.06
	11–50	“	0.20	0.16
	51–90	“	0.20	0.16
	91–95	Гелий	0.08	0.06
He / воздух	2.0–5.0	Воздух	0.05	0.04
	5.1–10.0	“	0.08	0.06
	90.0–95.0	Гелий	0.08	0.06
	95.1–98.0	“	0.06	0.05
C ₄ H ₁₀ / воздух	0.2–1.0	Воздух	0.02	0.02

В качестве анализируемых газов в первой комбинации используют метан, во второй — гелий. Выполняют 10 пар измерений. Вычисляют значения концентрации по формулам (2), (3). Находят среднее арифметическое значение и среднее квадратическое отклонение случайной составляющей погрешности.

Испытания прибора "ЛАЗИР" показывают его высокие эксплуатационные и метрологические характеристики. Внедрение разработанного прибора в практику заводских лабораторий позволило сократить количество высокоточных газоанализаторов, применяемых для аттестации вторичных стандартных образцов газовых смесей, автоматизировать процесс измерения и расширить диапазон измеряемых концентраций.

2. Конопелько Л.А., Лейбенгардт Г.И., Найдёнов А.С., Шур В.Л. и др. Рефрактометр. Авторское свидетельство № 1665795 от 22 марта 1991 г.
3. Лейбенгардт Г.И., Найдёнов А.С., Шур В.Л. и др. Высокоточный двухволновый лазерный рефрактометр // Измерительная техника. 1991. № 7. С. 14.
4. РД 50-555-85. Методические указания. Измерения косвенные. Определение результатов измерений и оценивание их погрешностей. М.: Изд-во стандартов, 1985.

*ГНЦ ФГУП "ВНИИ метрологии
им. Д.И. Менделеева", Санкт-Петербург*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1983. 352 с.
- Материал поступил в редакцию 3.07.2003.

PROSPECTIVE USES OF LASER REFRACTOMETERS FOR GAS ANALYSIS

A. S. Naydenov, G. I. Leybengardt, V. L. Shur

D.I. Mendeleev Metrology Institute, Saint-Petersburg

A laser interference refractometer intended for certification of gas mixtures in a wide concentration measurement range is described. An analytical treatment of the concentration measurement error components is given, and the limits of errors are determined for fourteen most commonly used binary gas mixtures. Requirements on the errors in verifying the laser refractometer are stated.