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

УДК 543.272.1

© В. В. Козлов

ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР КИСЛОРОДА

Люминесцентно-кинетический метод анализа кислорода основан на изменении уровня люминесценции красителей под действием кислорода. Это не химический процесс, поэтому характеристики метода не зависят от числа циклов измерения. Исследования позволили создать на основе этого метода приборы для измерения концентрации кислорода с быстродействием лучше 1 секунды, сроком службы более 3 лет и погрешностью измерения не хуже 2.5 % относительных.

ВВЕДЕНИЕ

Определение концентрации газообразного кислорода в смесях является распространенной задачей газового анализа. К настоящему времени предложено много различных способов ее решения. Наиболее известными являются разновидности электрохимических методов. Анализаторы кислорода на их основе обладают хорошими характеристиками, недороги. При этом особенности технологии изготовления электрохимических сенсоров не позволяют достичь быстродействия приборов лучше 5–8 секунд, избавиться от чувствительности к другим газам. Однако для обеспечения некоторых технологических процессов, например в ракетно-космической технике, требуется проводить анализ кислорода с высоким быстродействием — за единицы секунд и высокой надежностью его определения. В связи с этим не исчезла необходимость разработки анализаторов кислорода достаточной избирательности и высокого быстродействия.

Давно известен эффект и предложенный на его основе метод люминесцентно-кинетического анализа кислорода [1, 2]. Он заключается в снижении уровня люминесценции красителей в присутствии кислорода, так называемом динамическом тушении. Были изучены основные характеристики процесса, однако в объеме, недостаточном для практического использования. Известно, что в первом приближении уровень люминесценции уменьшается прямо пропорционально содержанию молекул кислорода. Чувствительность метода не уступает лучшим электрохимическим методам. Тушение наблюдается практически только с кислородом, что позволяет получить высокоизбирательный метод анализа, который по данному параметру превосходит другие методы. Процесс тушения не носит характера химического взаимодействия, поэтому его характеристики не зависят от числа

циклов измерения. Излучательная реакция люминесценции практически безынерционна, и быстродействие метода анализа определяется транспортным запаздыванием поступления молекул кислорода к молекулам красителя. Влияющие воздействия влажности, температуры незначительны.

ОПИСАНИЕ РАЗРАБОТАННОГО АНАЛИЗАТОРА КИСЛОРОДА

Для подтверждения перспективности практического использования метода динамического тушения для анализа кислорода была проведена разработка законченной конструкции анализатора диапазона 1–30 % объемных (об.) кислорода с погрешностью измерения 2.5 % относительных (отн.) и быстродействием лучше 1 секунды [3, 4].

В качестве основной использована схема измерения уровня люминесценции "на просвет". В этом случае источник оптического излучения, возбуждающий люминесценцию, находится с одной стороны чувствительного элемента, а фотоприемник, измеряющий уровень люминесценции, — с другой. Для устранения прямой засветки, формирования желаемых полос пропускания излучения применяются наборы из стандартных стеклянных светофильтров.

Чувствительный элемент (ЧЭ) представляет из себя основу, на которую осажден краситель трипафлавин. Максимум поглощения трипафлавина около 460 нм, люминесценции — около 580 нм. Спектр поглощения и спектр излучения трипафлавина хорошо подчиняются закону зеркальной симметрии. Отработанная технология изготовления оптимального ЧЭ проста и не требует сложного оборудования. Смесь из силикагеля и угля подвергается штамповке в виде таблетки диаметром 10 мм и толщиной около 0.4 мм, затем уголь выжигается. В результате образуется пористое тело из силикагеля, которое пропитывается красителем

и сушится. Вторичные поры, которые образуются в процессе отжига угля, являются основными путями проникновения молекул внешней анализируемой среды к молекулам красителя, нанесенным на основу — силикагель.

Реально степень пропорциональности тушения люминесценции в зависимости от концентрации кислорода определяется технологией изготовления чувствительного элемента и имеет отклонение от линейности. С целью оптимизации свойств ЧЭ проводились эксперименты с различными марками силикагеля и пористых стекол.

Получение максимального сигнала люминесценции при постоянном уровне возбуждения связано с оптимизацией как концентрации красителя на основе, так и толщины ЧЭ. Рост сигнала люминесценции с ростом концентрации красителя на поверхности основы имеет ограничение (насыщение), т. к. начинают сказываться процессы взаимодействия молекул красителя между собой. Эта концентрация была определена экспериментально.

Существование оптимальной толщины чувствительного элемента вытекает из следующего. При толщине элемента, стремящейся к нулю, величина сигнала люминесценции также снижается до нуля из-за уменьшения объема люминесцирующего вещества, а при стремлении толщины элемента к бесконечности сигнал люминесценции стремится к нулю из-за затухания сигналов возбуждения и люминесценции в объеме элемента. Из рассмотрения распространения излучения в ЧЭ в соответствии с моделью распространения излучения в мутных люминесцирующих слоях была рассчитана оптимальная толщина ЧЭ.

ВРЕМЕННЫЕ И ТОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗРАБОТАННОГО ПРИБОРА

Как уже отмечалось, процесс изменения интенсивности люминесценции под действием кислорода малоинерционен, и время измерения концентрации кислорода определяется динамикой установления распределения концентрации по объему элемента. Расчет динамики установления в ЧЭ оптимальной толщины для наиболее медленного процесса — выравнивания концентрационного поля только за счет процесса диффузии без учета конвекции или принудительного перемешивания — дал время установления менее 0.01 секунды.

Таким образом, ЧЭ оптимальных размеров потенциально позволяет обеспечить время измерения концентрации кислорода значительно быстрее, чем за одну секунду.

Экспериментальные исследования относительной ошибки определения концентрации кислорода

за счет влияния температуры показали, что она растет с понижением температуры и измеряемой концентрации. Однако расчеты по характеристикам ЧЭ системы силикагель—триафлавин показывают, что максимальная относительная ошибка измерения за счет влияния температуры не превышает 2.0 % на 1 °С и может быть скомпенсирована.

Потенциальные возможности прибора в части погрешности измерения определяются отношением полезного сигнала к шуму. Для приемника сигнала люминесценции на основе кремниевых фотодиодов при работе в полосе пропускания электрического сигнала в 1 кГц, при мощности возбуждения люминесценции от лампы накаливания в 2 Вт, при применении всех оптимизированных узлов: светофильтров, ЧЭ, фотоприемника — расчет дает значение полезного сигнала к шуму порядка $4 \cdot 10^4$. Однако на данном этапе работ из-за желания упростить конструкцию фотоприемника и светофильтров цель достичь такого значения не ставилась.

Представляет интерес возможность создания одноканального анализатора кислорода с подстройкой шкалы. Поток излучения люминесценции при прочих равных условиях пропорционален объему взаимодействующего с кислородом красителя. Со временем начальный объем красителя изменяется за счет процесса его выцветания. Аналогично, изменение со временем структуры основы, например закрытие пор силикагеля, меняет объем взаимодействующего с анализируемой газовой смесью красителя, что также изменяет уровень потока излучения люминесценции. Однако эксперименты показали, что со временем эти процессы стабилизируются. Можно определить, через какой момент времени после изготовления ЧЭ дрейф его люминесценции будет соответствовать требованиям ухода шкалы прибора за время, равное одному месяцу, на величину, равную погрешности измерения — 5 % отн. Расчет для случая эксплуатации в нормальных условиях дает значение этого времени порядка 2500 часов. Это слишком большой временной период, и была разработана методика искусственного старения ЧЭ, позволяющая достичь точки стабилизации характеристик (в части скорости изменения уровня люминесценции за счет старения) за несколько десятков часов. Более того, градуировочные характеристики люминесцентно-кинетического метода анализа таковы, что для многих практических применений можно подстраивать одноканальный анализатор только по одной стабильной точке — содержанию кислорода в атмосфере.

Общий подтвержденный срок службы ЧЭ составляет не менее 3 лет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенная разработка показала возможность создания анализатора кислорода, не уступающего по основным характеристикам электрохимическим анализаторам кислорода, а по быстродействию, избирательности превосходящего их. Применение в качестве источника возбуждения серийно выпускаемых синих светодиодов позволяет конструировать дешевые малогабаритные анализаторы кислорода.

Перспективы развития люминесцентно-кинетического метода анализа кислорода связаны, как представляется, с отходом от схемы измерения уровня люминесценции и переходом к измерениям временных параметров люминесценции. При этой схеме работы люминесценция возбуждается кратковременными импульсами оптического излучения, и анализируется характер послесвечения. Предполагается, что эта схема регистрации люминесценции даст возможность реализовать в одном приборе диапазон измерения концентрации кислорода от 10^{-8} до 100 % об. кислорода (при нормальном давлении).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Захаров И.А., Алесковский В.Б.* Фосфоресценция триафлавина на кремнеземе и тушение ее кислородом // Журн. прикл. спектр. 1964. Т. 1, № 4. С. 348–351.
2. *Левшин В.Л.* Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. М.—Л.: Техничко-теоретическая литература, 1951. 456 с.
3. *Картавцева О.Н., Козлов В.В.* Исследование долговременной стабильности чувствительного элемента люминесцентного кислородоанализатора. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1987. Деп. в Информприбор, № 4093-88 пр. 3 с.
4. *Ишанин Г.Г., Козлов В.В.* Исследование люминесцентно-кинетического метода анализа содержания кислорода в газовых смесях // Изв. ВУЗов: Приборостроение. 2002. № 6. С. 27—30.

ОАО "Ком", Санкт-Петербург

Материал поступил в редакцию 3.07.2003.

LUMINESCENT-KINETIC OXYGEN ANALYZER

V. V. Kozlov

Open Joint-Stock Company "KOT", Saint-Petersburg

The luminescent-kinetic method of oxygen analysis is based on the estimation of luminescence changes in dyes caused by oxygen. It is not a chemical process, therefore characteristics of the method do not depend on the number of measurement cycles. The studies make it possible to create an analyzer with a potential response time of 0.01 seconds, service life more than 3 years, and relative measuring error better than 2.5 %.