

МЕТОДИ ВИМІРЮВАННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ГАЗІВ

У статті проаналізовано основні методи вимірювання концентрації газів та наведено їх переваги та недоліки. Представлено класифікацію основних методів визначення концентрації газу.

The main methods of measuring concentrations of gases and their advantages and disadvantages are analyzed in the article. Presented classification of the main methods of determining the concentration of gas.

Ключові слова: газ, концентрація, класифікація.

Вступ

Сенсори дозволяють отримувати, ресструвати, обробляти та передавати інформацію про стан різноманітних систем. Цією інформацією може бути відомості про фізичний стан, хімічний склад, форму, розташування, або динаміку системи, що досліджується. Існують різноманітні типи сенсорів, принципи дії яких базуються на певних фізичних, або хімічних властивостях чи явищах.

Сенсори, призначені для визначення хімічного складу газової суміші, отримали широке поширення, пов'язане насамперед з контролем за процесами горіння з метою економії енергії та зменшення забруднення атмосфери. Важливим також є контроль концентрації шкідливих газів на виробництві та в побуті. На практиці, при необхідності визначення концентрації газу виникає необхідність вибору методу, який найкраще би задовольняв поставлені вимоги та міг вирішити поставлену перед ним задачу. Тому постає необхідність у класифікації даних сенсорів, що описувала б найбільш застосовувані методи та сенсори на їх основі. При цьому також необхідно врахувати особливості окремих методів.

На даний час розроблена велика кількість методів визначення концентрації газів. В зв'язку з цим постає проблема побудови класифікації найпоширеніших методів аналізу газів, щоб можна було якомога легше обрати необхідний для даного випадку аналізу метод.

Класифікація методів вимірювання концентрації газів

Усі методи визначення концентрації газу можна розділити за процесами покладеними в основу їх роботи на : фізичні, фізико-хімічні та хімічні. Розглянемо більш детально найбільш застосовувані методи, що відносяться до даних класів та порівняємо їх на основі показників порогу чутливості, селективності та швидкодії.

В таблиці 1 наведена запропонована класифікація методів вимірювання концентрації газів.

Розглянемо фізичні методи, до яких віднесемо полум'яно-іонізаційні, мас-спектрометричні, термокондуктометричні та хроматографічні.

У полум'яно-іонізаційних методах виміри іонізації полум'я проводять для виявлення органічних речовин. В залежності від точності яку необхідно отримати в цьому методі проводяться або виміри рівня поглинання випромінювання полум'ям у випадку вимірювання низьких концентрацій, або інтенсивність випромінювання полум'я – для високих концентрацій. Основними недоліками систем створених на основі даного методу є те, що для них необхідна складна газова система та джерело водню. Також дані системи не можуть визначати концентрації неорганічних речовин, таких як CO та CO₂ [1].

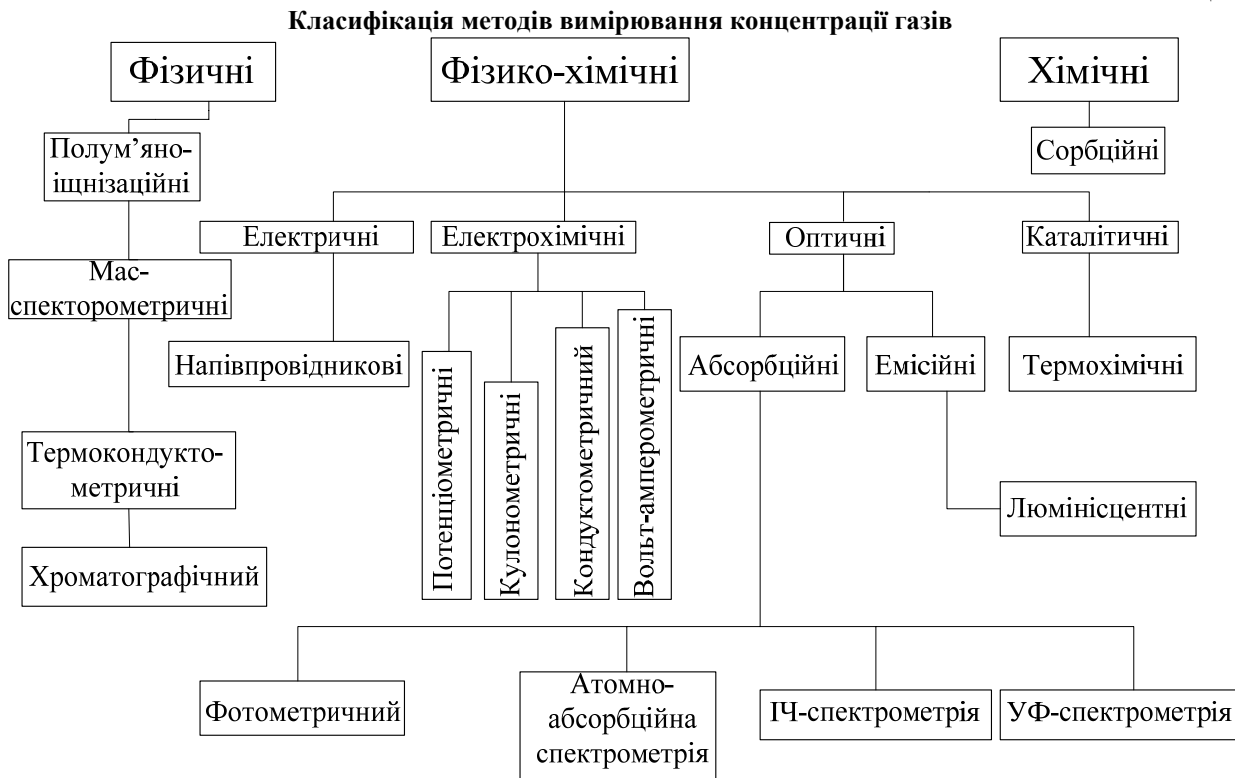
Мас-спектрометричний метод заснований на принципі розділення іонізованих атомів та молекул за відношенням маси до заряду іона та подальшому окремому аналізу. Кількість шуканого компоненту в повітрі визначається на основі пропорційної залежності інтенсивності ліній спектру кожного компоненту від парціального тиску даного компоненту. Він здатен забезпечити високий поріг чутливості, що складає приблизно 0,1 мг/м³ і похибкою до 5%. Але при цьому недоліками мас-спектрометрів є висока тривалість аналізу отриманих даних, неможливість створення компактних приладів та складність самого процесу іонізації [1, 2].

Хроматографічний метод в основному використовується для аналізу складних сумішей. Вимірювання у цьому методі засновані на розподілі компонентів між двома фазами: рухомою, в якості якої використовується газ та повітря, що піддається аналізу та змішується з газом-носієм, та нерухою – рідина, або твердий сорбент. Цей метод здатен забезпечити високу чутливість та високу точність, однак він має і істотні недоліки. Недоліками є те, що газ повинен задовольняти умовам інертності та термостабільності, що відсутні у більшості органічних газів, а також те, що установка є складною і громіздкою. Також даний метод не дає кількісної інформації про досліджувані компоненти суміші, хіба що будуть застосовані детектори засновані на інших методах газового аналізу.

Серед хімічних методів частіше за все зустрічається сорбційний метод. Він заснований на вибіркового поглинанні певного компоненту газової суміші реагентом. При цьому відбувається взаємодія компонентів аналізованого газу з компонентами поглинаючої речовини та утворення не газоподібних нових речовин. Під кожен частину газової суміші підбирається свій реагент для поглинання, та відбувається поступове поглинання. Кількісні характеристики поглинутих речовин визначаються по різниці об'ємів до і після абсорбції. Недоліком даного методу є те, що він володіє досить низькою чутливістю, приблизно

0,5 г/м³ [1], а також те, що під кожний окремий газ треба підбирати свій реагент, що при багатокомпонентних сумішах являє досить складну задачу.

Таблиця 1



Найбільш широкую групу методів представляють фізико-хімічні методи, серед основних груп яких можна виділити електричні, електрохімічні, оптичні та каталітичні.

Серед електричних особливу увагу привертають напівпровідникові хімічні сенсори. Принцип роботи даного типу сенсорів заснований на зміні електропровідності напівпровідників під дією газів. Можна виділити два класи приладів даного типу – це прилади з поверхневою взаємодією та з об'ємною взаємодією. У сенсорів з поверхневою взаємодією, реакція з молекулами газу відбувається на поверхні напівпровідника, при цьому опір напівпровідника змінюється за рахунок адсорбції оксидів газів, або газів, що відновлюються, що в свою чергу призводить до зростання, або зменшення кількості носіїв струму. Прикладами оксидів газів можуть слугувати O_2 , NO_2 , Cl_2 , а тих що відновлюються - H_2 , CO , H_2S . Сенсори з об'ємною взаємодією працюють завдяки зміні об'ємного складу напівпровідникового з'єднання відповідно до парціального тиску досліджуваних компонентів газу. Даний тип сенсорів здатен забезпечити досить високу вибірковість, але тільки за умови використання не чистих напівпровідників, а з домішками каталітичних металів, таких як золото, паладій, платина та вибору відповідної робочої температури [3].

До напівпровідникових сенсорів також можна віднести сенсори в яких використовують МДН-структури, як газочутливі елементи – це МДН-конденсатори, МДН-транзистори, діод Шоткі [4].

Перспективним напрямком розробки напівпровідникових хімічних сенсорів є використання транзисторних структур з від'ємним опором [4]. Використання перетворення концентрації газу у частоту коливань на виході сенсору дає змогу позбутись аналого-цифрових перетворювачів у структурі системи контролю, а також значно підвищує точність вимірювання за рахунок використання емнісного характеру коливального контуру, що складається з двох транзисторів, в якому зміна емності контуру під дією газу перетворюється в зміну резонансної частоти.

Прикладом такого пристрою може слугувати схема з використанням біполярного та польового транзисторів, в якій концентрація газу впливає на чутливі елементи, якими є транзистор та резистор. На рис. 1 наведена схема напівпровідникового сенсора газу. Пристрій складається з двох джерел постійної напруги 1 та 8, резистора 2, що з'єднаний з біполярним транзистором 3 і польовим газочутливим транзистором 4, затвор якого через газочутливий резистор 5 з'єднаний з індуктивністю 6 і емністю 7, яка підключена паралельно другому джерелу постійної напруги. Вихід пристрою утворений колектором біполярного транзистора 3 і загальною шиною.

Принцип роботи даного пристрою можна представити наступним чином: першою дією необхідно вивести пристрій у робочий режим, щоб на електродах колектор-стік біполярного та польового транзисторів з'явився від'ємний опір, що має емнісний характер та призводить до виникнення електричних коливань у контурі. Це здійснюється за допомогою джерел живлення. При дії газу на польовий газочутливий транзистор та газочутливий резистор змінюється емнісна складова повного опору, що і викликає зміну

резонансної частоти коливального контуру.

В загальному випадку, напівпровідникові сенсори мають ряд переваг, серед яких : проста конструкція, невелика собівартість, компактність, та незначна потужність, що споживається сенсором. Однак значним недоліком їх є і досить висока робоча температура, що може впливати на точність вимірювання, а також низька селективність.

Принцип роботи даних методів ґрунтується на взаємодії газу, що аналізується з чутливим шаром, що розташовується на самому електроді, або в шарі розчину, що оточує електрод. Основними методами, що відносяться до електрохімічних є потенціометричні, амперометричні, кондуктометричні та кулонометричні.

Потенціометричні сенсори використовують іоноселективні електроди, які селективно дають сигнал у відповідь на присутність іонів або молекул контрольованої речовини у розчинах. Іони речовини, що знаходяться в розчині взаємодіють з електродом на поверхні його матеріалу та утворюють потенціал, який і є аналітичним сигналом.

Вольтамперометричний метод полягає у вимірюванні сили струму в електрохімічній комірці як функції прикладеного потенціалу. Багато речовин окислюються, або відновлюються при певному потенціалі, який характерний саме для даної речовини. Якщо виміряний потенціал відповідає потенціалу окиснення, або відновлення визначеної речовини, то сила струму при цьому буде пропорційна концентрації шуканої речовини.

Кондуктометричні сенсори визначають концентрацію газу за рахунок вимірювання електропровідності розчинів. Прикладом роботи даних сенсорів може слугувати вимірювання вуглекислого газу в повітрі. У цьому випадку вимірюється електропровідність водного розчину CO_2 , в якому, як правило, в результаті її дисоціації утворюються іони H^+ в кількостях, які залежать від парціального тиску CO_2 в повітрі. Різниця в електропровідності між розчином-зразком, в якому відсутній CO_2 і аналізованим розчином, що містить CO_2 фіксується і являє собою аналітичний сигнал [5].

В основі роботи кулонометричних електрохімічних сенсорів лежить залежність струму, що протікає через електрохімічну комірку при контрольованій витраті аналізованого газу, що подається на катод, від концентрації кисню при умові практично повного видалення кисню з потоку. Сенсори, що використовують даний метод є досить чутливими, через те, що участь у реакції приймає весь аналізований компонент.

Основними недоліками електрохімічних сенсорів є їх низька ефективність, малий строк служби та велика температурна залежність. Поріг чутливості усіх електрохімічних методів досить низький і складає приблизно 1 мкн/м^3 , що є перевагою, але також значним недоліком електрохімічних сенсорів є те, що вони не володіють повною селективністю. Найгірші показники селективності демонструє кондуктометрія.

Оптичні методи можна розділити на абсорбційні та емісійні. До емісійних методів належить Люмінесцентний метод, що працює на основі вимірювання світлового потоку, який випромінюється при взаємодії контрольованого компонента газової суміші та люмінесцентного реагенту. Даний метод є достатньо простим, та володіє досить високою чутливістю та швидкістю [1, 3]. Однак головним недоліком даного методу є його невисока селективність.

До абсорбційних методів відносять фотометричний метод та метод абсорбційної спектроскопії. Фотометричний метод заснований на вимірюванні зміни інтенсивності світлового потоку, що пройшов через розчин, за допомогою фотоелементу. Між джерелом випромінювання та фотоелементом розміщують розчин, який під дією контрольованого газу змінює свій колір або мутнішає. Через це частина світлового потоку від джерела світла поглинається розчином і фотоелемент видає менший фотострум. Отже спостерігається обернена залежність між величиною помутніння та фотострумом.

Даний метод має нижчий ніж у електрохімічних методів поріг чутливості, але недоліком його є те, що для кожного компоненту газової суміші, що необхідно контролювати, повинен бути окремий реагент, а також правильно приготований розчин [6].

Метод абсорбційної спектроскопії, що базується на явищі селективного поглинання газами випромінювання покладений в основу багатьох приладів. Селективне поглинання пояснюється тим, що частота випромінювання є резонансною для молекул заданого газу. При поглинанні світла атоми та молекули речовин переходять у новий збуджений стан. Залежно від виду і способу трансформування поглинутої енергії розрізняють атомно-абсорбційний та молекулярно-абсорбційний аналізи.

Останнім часом інтенсивно розвиваються методи контролю навколишнього середовища, які використовують лазерне випромінювання. Джерело лазерного випромінювання, частота випромінювання якого узгоджена зі смугою чутливості джерела поглинання та максимумом спектрального поглинання контрольованого газу дозволяє також позбутись світлофільтрів, що ще більше спрощує конструкцію газових сенсорів.

Адсорбційна спектроскопія використовує три області довжин хвиль для вимірювань – це ультрафіолетовий діапазон (200 – 380 нм), видимий (380 – 760 нм) та інфрачервоний (> 760 нм).

Основні гази, концентрації яких можна визначати оптичним методом та оптимальні довжини хвиль на яких відбувається їх поглинання для різних областей інфрачервоного діапазону наведені в таблиці 2 [7]:

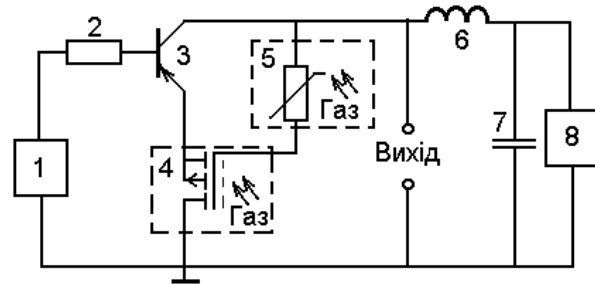


Рис. 1. Схема напівпровідникового вимірювача газу

Молекула	Середній ІЧ		Ближній ІЧ	
	(ppb)	λ (мкм)	(ppb)	λ (мкм)
H ₂ O	2.0	5,94	60	1,39
CO ₂	0.13	4,23	700	2,04
CO	0.75	4,6	5500	1,57
			30000	1,57
NO	5.8	5,25	500	2,33
			60000	1,8
NO ₂	3.0	6,14	1000	2,65
			340	0,68
N ₂ O	0.44	4,47	1000	2,26
SO ₂	14	7,28		
CH ₄	1.7	3,26	600	1,65
C ₂ H ₂	3.5	7,4	80	1,52
HF			10	1,31
HCl	0.83	3,4	150	1,79
HBr	7.2	3,82	600	1,96
HI			2100	1,54
HCN	12	6,91	290	1,54
H ₂ S			20000	1,57
NH ₃	0.8	10,3	800	1,5
H ₂ CO	8.4	3,55	50000	1,93
PH ₃	6.2	10,1	1000	2,15
O ₂			78000	0,76
O ₃	11	9,5		

Метод адсорбційної спектроскопії володіє низьким порогом чутливості ($< 1 \text{ мкг/м}^3$) та високою селективністю. У випадку малих концентрацій контрольованих речовин чутливість можна збільшити за рахунок збільшення товщини шару середовища, в якому відбувається поглинання. Також до переваг можна віднести універсальність даного методу, високу швидкість вимірювань та простоту у реалізації автоматизованих систем.

До недоліків методу можна віднести часткове перекриття спектрів поглинання певних речовин та відносну складність конструкції окремих елементів системи. При цьому перший недолік можна усунути шляхом попереднього вибору спектральних максимумів поглинання аналізованої речовини без їх накладання.

Висновки

В роботі проаналізовано найбільш поширені існуючі методи визначення концентрації газу. Запропоновано їх класифікацію. Описано особливості методів та фізичні процеси на основі яких вони працюють. Наведено основні переваги та недоліки методів. Розроблена класифікація найбільш повно охоплює всі методи та сенсори на їх основі, що найбільш широко застосовуються на даний час при визначенні концентрації газу.

Література

1. Стенцель Й.І. Метрологія та технологічні вимірювання в хімічній промисловості / Й.І. Стенцель, В.В. Тишук. – Луганськ : Східноукраїнський держ. ун-т, Сєверодонецький технологічний ін-т, 2000. – Ч. 2. – 263 с.
2. Еремина Б.Г. Газовый анализ / Еремина Б.Г. – Л. : Гос. науч.-техн. из-во хим. литературы, 1955. – 380 с.
3. Васильев В.П. Теоретические основы физико-химических методов / Васильев В.П. – М. : Высш. шк., 1979. –184 с.
4. Осадчук В.С. Напівпровідникові прилади з від'ємним опором: навч. посіб. / В.С. Осадчук, О.В. Осадчук. – Вінниця : ВНТУ, 2006. – 162 с.
5. Агасян П.К. Кулонометрический метод анализа / П.К. Агасян, Т.К. Хамракулов. – М. : Химия, 1984. –168 с.
6. Паламарюк В.О. Фотометрія і спектрофотометрія / Паламарюк В.О. – Чернівці : ЧДУ, 1981. – 108 с.
7. Werle P. Near- and mid-infrared laser-optical sensors for gas analysis / P. Werle, F. Slemr, K. Maurer, R. Kormann, R. Muecke, B. Jaenker. – Optics and Lasers in Engineering 37, 2002. – P. 101–114.

Надійшла 13.7.2011 р.

Рецензент: д.т.н., проф. С.В. Павлов