

Міністерство освіти і науки України
Вінницький національний технічний університет

В. А. Іщенко, В. Г. Петрук

**ВИСОКОЧУТЛИВІ ЗАСОБИ
КОНТРОЛЮ МАЛИХ
КОНЦЕНТРАЦІЙ ГАЗІВ**

Монографія

Вінниця
ВНТУ
2010

УДК 681.542.32+543.27.08
ББК 34.9
І 80

Рекомендовано до друку Вченою радою Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України (протокол № ___ від 29.10.2009 р.)

Рецензенти:

В. Ю. Кучерук, доктор технічних наук, професор

В. М. Лисогор, доктор технічних наук, професор

Іщенко, В. А.

І 80 Високочутливі засоби контролю малих концентрацій газів : монографія / В. А. Іщенко, В. Г. Петрук. – Вінниця : ВНТУ, 2010. – 138 с.

ISBN

Монографію присвячено зниженню порогу чутливості та збільшенню точності вимірювань і підвищенню вірогідності контролю малих концентрацій газів на основі методу інтегровальної сфери та розробці відповідного високочутливого засобу контролю. У роботі проаналізовані існуючі методи та засоби контролю концентрації газів. Запропонована вдосконалена модель переносу випромінювання через газове середовище для проведення вимірювань в інфрачервоній ділянці спектру. Проаналізовані спектри поглинання інфрачервоного випромінювання основними забруднювальними та атмосферними газами.

УДК 681.542.32+543.27.08

ББК 34.9

ISBN

© В. Іщенко, В. Петрук, 2010

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
Розділ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ МЕТОДІВ ТА ЗАСОБІВ КОНТРОЛЮ КОНЦЕНТРАЦІЇ ГАЗІВ.....	6
1.1. Особливості газів як об'єктів контролю.....	6
1.2. Класифікація та аналіз методів визначення концентрації газів у повітрі.....	8
1.3. Аналіз схем оптичних приладів та первинних вимірювальних перетворювачів контролю малих концентрацій газів у повітрі.....	17
1.4. Аналіз характеристик існуючих приладів контролю концентрації газів у повітрі.....	22
1.5. Аналіз рівняння переносу випромінювання в газовому середовищі та методів його розв'язання.....	24
Висновки та обґрунтування напрямку досліджень.....	28
Розділ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ ІНФРАЧЕРВОНОЇ ДІЛЯНКИ СПЕКТРУ ПОГЛИНАННЯ ВИПРОМІНЮВАННЯ ДЛЯ РЕАЛІЗАЦІЇ МЕТОДУ ІНТЕГРУВАЛЬНОЇ СФЕРИ.....	30
2.1. Особливості застосування інфрачервоного випромінювання в абсорбційній спектроскопії.....	30
2.2. Обґрунтування та рекомендації щодо вибору характеристичних смуг поглинання газів.....	35
Розділ 3. МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПЕРЕНЕСЕННЯ ВИПРОМІНЮВАННЯ В ГАЗОНАПОВНЕНОМУ СФЕРИЧНОМУ ПЕРВИННОМУ ВИМІРЮВАЛЬНОМУ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ.....	44
3.1. Аналіз математичної моделі фізичних процесів поглинання випромінювання газами у інтегрувальній сфері.....	44
3.2. Удосконалення математичної моделі перенесення випромінювання у оптичному сферичному перетворювачі.....	46
3.3. Дослідження умов вимірювань малих концентрацій газів з використанням інтегрувальної сфери.....	54
3.4. Оцінювання похибок вимірювального перетворення.....	60
Висновки.....	66
Розділ 4. АНАЛІЗ СТАТИЧНИХ МЕТРОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВИСОКОЧУТЛИВОГО ЗАСОБУ КОНТРОЛЮ МАЛИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ ГАЗІВ.....	67
4.1. Аналіз структурної схеми та первинного вимірювального перетворювача високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів.....	67

4.2. Рівняння перетворення оптичного сигналу у вимірювальному каналі	72
4.3. Дослідження рівня шумів та порогової чутливості.....	75
4.4. Аналіз похибок вимірювань	80
Висновки.....	83
Розділ 5. РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО РОЗРОБЛЕННЯ ВИСОКОЧУТЛИВОГО ЗАСОБУ КОНТРОЛЮ МАЛИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ ГАЗІВ ТА АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	84
5.1. Аналіз функціональної схеми високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів.....	84
5.2. Методика та алгоритм роботи	86
5.3.Рекомендації щодо вибору джерела і приймача випромінювання.....	88
5.4. Аналіз експериментальних результатів та перевірка адекватності математичної моделі.....	99
5.5. Оцінювання невизначеності вимірювань малих концентрацій газів	101
5.6. Визначення вірогідності контролю та точності вимірювань малих концентрацій газів	105
Висновки.....	108
ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ.....	109
Додаток А. Алгоритм роботи засобу контролю концентрації газів.....	111
Додаток Б. Спектри поглинання основних атмосферних газів в інфрачервоній області.....	113
Додаток В. Спектри поглинання забруднювальних газів в інфрачервоній області.....	117
Додаток Д. Результати експериментальних досліджень.....	123
Додаток Е. Макетна установка високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів.....	125
ЛІТЕРАТУРА.....	126

ВСТУП

На сьогоднішній день проблема забезпечення чистого довкілля стає пріоритетною. У зв'язку із всезростаючим забрудненням навколишнього середовища, в тому числі повітря, постає завдання контролювати це забруднення з метою покращення умов проживання людини. Крім промисловості, значна доля у локальному погіршенні стану повітря належить і побутовій діяльності населення. Це пов'язано із широким використанням для власних потреб газових приладів – плит і котлів (за останні роки значно зросла кількість встановлених систем індивідуального опалення). Всі ці умови призводять до того, що у повітря надходять шкідливі забруднювальні гази – оксиди азоту, сірки, чадний газ, бензен, бенз(а)пірен та інші. Причому доволі часто їх вміст є незначним, але перевищує гранично допустимі концентрації (ГДК), що спричиняє негативний вплив на здоров'я людини. Саме тому контроль малих концентрацій газів у повітрі є дуже важливим.

У зв'язку з цим до методів визначення концентрації газів та приладів на їх основі висуваються високі вимоги щодо точності і чутливості вимірювань. Тому застосування приладів із необхідними метрологічними характеристиками дозволить точно визначати та достовірно контролювати концентрацію газів на рівні, нижчому за їх ГДК. Значний вклад у розробку методів і засобів контролю газів внесли наукові школи Й. І. Стенцеля, Є. П. Пістуна, О. А. Дашковського, Б. Г. Єрьоміної, В. Є. Зуєва, а також такі вчені як Г. Шиманський, К. Шефер, В. А. Порєв, З. М. Теплюх, В. Г. Петрук та інші.

Нині існує багато різноманітних методів визначення газоподібних речовин у повітрі: оптичні, електрохімічні, хроматографічні, каталітичні, термoxімічні та ін. Але в багатьох випадках вони не можуть забезпечити високу точність, чутливість і експресність вимірювань та вірогідність контролю, в тому числі у випадку малих концентрацій газів. Разом з тим, дані вимоги є головними, оскільки гранично допустимі концентрації більшості забруднювальних газів є занадто малими (на рівні 10^{-3} мг/м³ і менше). Застосування високочутливих методів є дорогим, а інколи і занадто складним завданням. Тому важливим напрямком роботи є розроблення нових та вдосконалення існуючих методів і засобів контролю концентрації газів та відповідних високочутливих засобів контролю, а також підвищення точності вимірювань і вірогідності контролю з одночасним зменшенням вартості та складності інструментальної бази.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ МЕТОДІВ ТА ЗАСОБІВ КОНТРОЛЮ КОНЦЕНТРАЦІЇ ГАЗІВ

Спочатку розглянемо особливості контролю малих концентрацій газів у повітрі. Під малими концентраціями будемо розуміти концентрації газів на рівні їх ГДК. Залежно від газу, який розглядається, – це діапазон концентрацій нижче 10^{-3} – 10^{-2} мг/м³. При таких низьких концентраціях висуваються жорсткі вимоги до точності, порогу чутливості вимірювань, вірогідності контролю, до умов проведення вимірювань. Зрозуміло, що поріг чутливості відповідних засобів контролю має знаходитись на рівні, нижчому за ГДК принаймні на порядок, тобто нижче 10^{-4} мг/м³. Точність вимірювань повинна характеризуватись відносною похибкою не більше 5 %. А вірогідність контролю концентрації газів має досягати значення 0,95 і вище.

1.1. Особливості газів як об'єктів контролю

Для спрощення уявлення про властивості газів було введено поняття ідеального газу. Молекули ідеального газу розглядаються при цьому як точкові маси з майже нульовим об'ємом [1].

Згідно закону Бойля–Маріотта для даної кількості газу добуток його тиску і об'єму при даній температурі залишається сталим:

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 = \text{const} , \quad (1.1)$$

де P_1, P_2 – тиски, що діють на дану кількість газу; V_1, V_2 – відповідні об'єми газу [2].

Якщо певну кількість газу розігріти від температури 0 °С до 1°С, то початковий об'єм V_0 при постійному тиску збільшиться на $1/273,1$. Це число називається коефіцієнтом теплового розширення газу Θ . Отже, можна записати:

$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273,1} \right), \quad (1.2)$$

де t – температура газу, °С.

Це вираз, що описує закон Гей-Люссака.

Із законів Бойля–Маріотта і Гей-Люссака виводяться й інші формули:

$$P_t V_t = P_0 V_0 (1 + \Theta \cdot t); \quad (1.3)$$

$$P_t = P_0 (1 + \Theta \cdot t); \quad (1.4)$$

$$P_t = P_0 \left(1 + \frac{t}{273,1} \right), \quad (1.5)$$

де P_t – тиск газу при температурі t °С; P_0 – тиск газу при 0°С.

Графічним представленням наведених двох законів є прямі лінії. Якщо в системі координат по осі абсцис відкласти температуру, а по осі ординат об'єм чи тиск, то пряма перетне вісь абсцис при значенні $t = -273,1$ °С, а це значить, що при такій температурі об'єм ідеального газу або його тиск будуть дорівнювати нулю. Це значення називається абсолютним нулем. Між температурою t °С і абсолютною температурою T °К існує співвідношення $T = 273,1 + t$.

Після підстановки абсолютної температури рівняння (1.2) і (1.5) спрощуються за формою:

$$V_{\ominus} = V_0 \frac{273,1+t}{273,1} = V_0 \frac{T}{T_0}; \quad (1.6)$$

$$P_{\ominus} = P_0 \frac{273,1+t}{273,1} = P_0 \frac{T}{T_0}. \quad (1.7)$$

З рівнянь випливає, що об'єм газів при сталому тиску прямо пропорційний абсолютній температурі:

$$V_{\ominus} T_0 = V_0 T. \quad (1.8)$$

Аналогічно і тиск газу при сталому об'ємі прямо пропорційний абсолютній температурі:

$$P_{\ominus} T_0 = P_0 T. \quad (1.9)$$

На основі попередніх формул і вводячи абсолютну температуру, закон Бойля–Маріотта–Гей-Люссака можна представити у виді

$$\frac{P_{\ominus} V_0}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0}. \quad (1.10)$$

Оскільки усі величини в правій частині рівняння є сталими, то можна записати:

$$R = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{1 \text{ атм} \cdot 22,414 \text{ л}}{273,1 \text{ °К}} = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / \text{°К}, \quad (1.11)$$

де R – універсальна газова стала; $V_0 = 22,414$ л – об'єм 1 моля ідеального газу при 0 °С і тиску 1 атм [3].

Підставляючи найбільш точні значення для температури і об'єму газу, а саме $T_0 = 273,16 \pm 0,01$ °К і $V_0 = 22,4140 \pm 0,0006$ л, отримуємо уточнене значення для R [4]:

$$R = 0,0820545 \pm 0,0000037 \frac{\text{атм} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{град}} = 1,98647 \pm 0,00021 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}.$$

Рівняння (1.11) можна записати у вигляді

$$PV = RT, \quad (1.12)$$

де V – об'єм 1 моля газу при тиску P і температурі T .

Це рівняння виражає залежність між об'ємом, тиском, температурою і називається рівнянням стану ідеального газу або законом Клапейрона–Менделєєва [5].

Для того щоб можна було застосовувати рівняння стану для довільної кількості газу, необхідно в нього внести значення числа молів n [6], тобто

$$PV = \mu RT. \quad (1.13)$$

Рівняння стану є найпростішим виразом залежності між тиском, температурою та об'ємом газу. І тому воно часто застосовується на практиці. При розрахунках звичайно передбачається так звана ідеальна поведінка всіх газів.

Рівняння ідеального стану дійсне також і для суміші газів за умови, що змішані гази хімічно не реагують один з одним, а кожен з них за своїми властивостями наближається до ідеального газу. Однак в дійсності всі гази виявляють більші чи менші відхилення від цього рівняння, і тому при точних розрахунках необхідно застосовувати різні модифіковані рівняння [3].

1.2. Класифікація та аналіз методів визначення концентрації газів у повітрі

Існує багато різноманітних методів визначення газоподібних речовин у повітрі. На рис. 1.1 наведена класифікація існуючих методів газового аналізу.

Слід зазначити, що механічні методи, незважаючи на універсальність, вибірковість і простоту, неприйнятні через низьку чутливість, невисоку точність і значну тривалість аналізу. Область застосування магнітних методів обмежується аналізом газів, які володіють парамагнітними властивостями (O_2 , NO , NO_2). До того ж вони вирізняються невисокою точністю і малою чутливістю. Теплові методи характерні безперервністю аналізу, необмеженістю діапазону вимірювань.

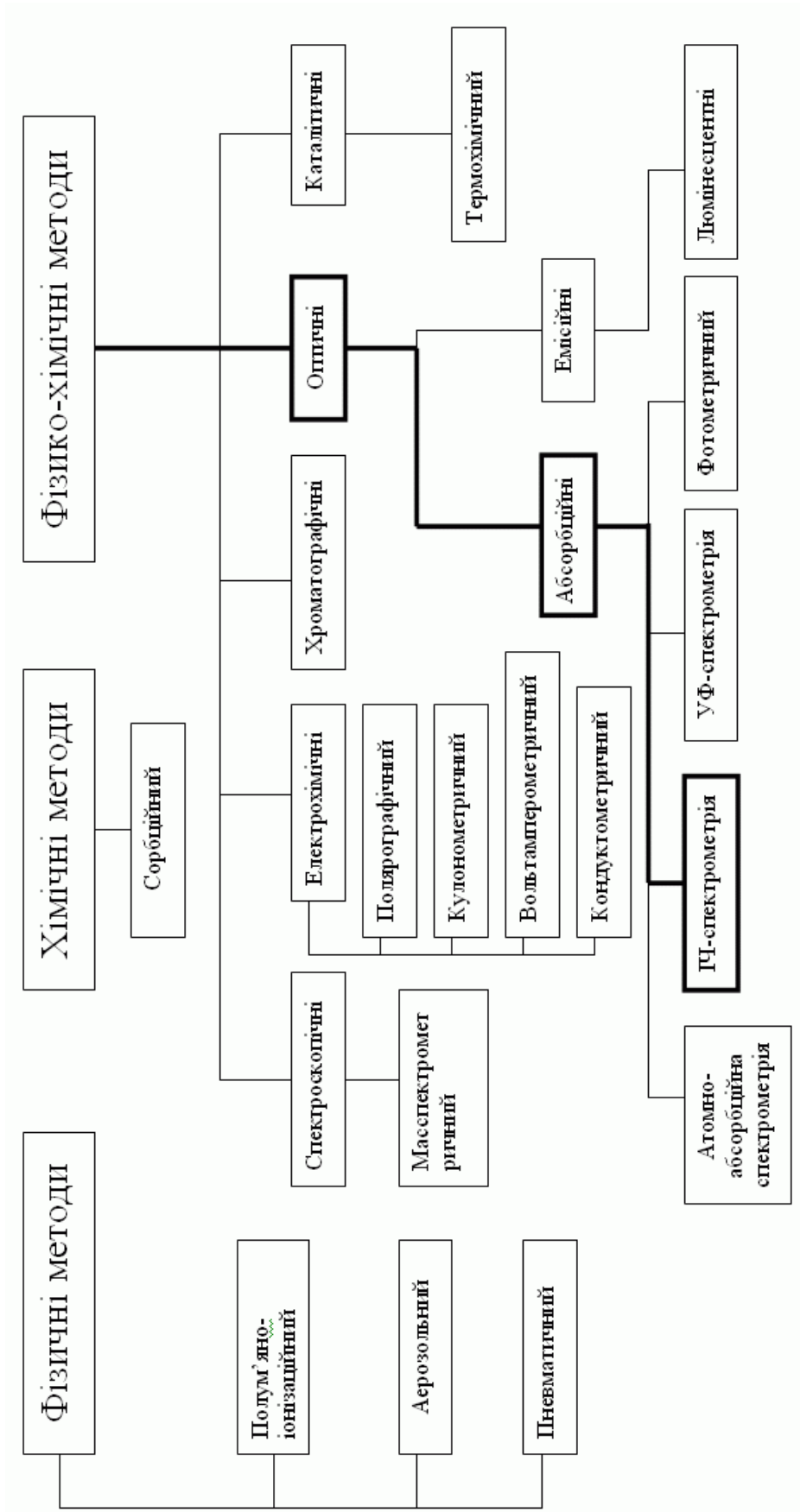


Рис. 1.1. Класифікація методів визначення і контролю концентрації газів

Разом з тим ці методи володіють і значними недоліками, які затрудняють їх застосування у автоматичних системах контролю: велика інерційність, нелінійність градувальної характеристики, електрична залежність коефіцієнта теплопровідності від оточуючих умов (коливання атмосферного тиску, швидкості газообміну, температури газового середовища, струму джерела живлення, вібрації та ін.). Дані методи також не забезпечують необхідної вибірковості і можуть бути використані лише при різкій відмінності теплопровідності визначуваного компонента від теплопровідності інших складників суміші [7]. Отже, вищенаведені методи недоцільно використовувати у газовому аналізі при визначенні малих концентрацій.

Нижче подано короткі описи методів, які найбільш часто застосовуються на практиці. Варто відзначити, що при аналізі методів в першу чергу увага зверталась на їх поріг чутливості, точність, а також на можливість визначати концентрацію як органічних, так і неорганічних речовин (особливо тих, які утворюються в результаті спалювання природного газу у побутових умовах) [8].

Сорбційний метод.

Сутність сорбційного методу газового аналізу зводиться до вибіркового поглинання того чи іншого компонента рідким, а іноді і твердим реагентом. В основу методу покладені хімічні реакції, при яких з даної газоподібної речовини і даної абсорбуючої речовини утворюється нова речовина, що практично не існує в газовій фазі. Складові частини газової суміші послідовно поглинаються різними поглиначами; кількість їх визначається по різниці об'ємів до і після абсорбції.

Цим методом визначають вміст наступних компонентів: двоокису вуглецю разом із сірководнем, двоокисом сірки й іншими кислими газами; ненасичені вуглеводні, а також вуглеводні гомологічного ряду бензолу; кисню; оксиду вуглецю; водню; насичених вуглеводнів; азоту разом з аргоном та іншими одноатомними газами. Кожний з цих газів може бути з достатньою точністю визначений при вмісті в досліджуваній газовій суміші не менше 0,05–0,1 об'ємних %, що складає близько 0,5 г/м³ [4].

Зазначена вище чутливість методу не дозволяє віднести його до високочутливих і використовувати для розв'язання поставленої задачі. Недоліком є також те, що для кожного компонента складної газової системи застосовується особливий реагент, який специфічно діє на даний газ і який практично не діє на інші складові частини газової суміші. При досить складній суміші газів, які утворюються при горінні природного газу, підбір таких реагентів є дуже складною задачею.

Полум'яно-іонізаційний метод.

Вимірювання іонізації полум'я можна використовувати для виявлення органічних речовин. Цей метод дозволяє вимірювати концентрації від 10^{-4} мг/м³ до декількох об'ємних процентів. При контролі чистоти повітря вимірюють поглинання випромінювання полум'я, в той час як при вимірюванні високих концентрацій – інтенсивність випромінювання полум'я.

Полум'яно-іонізаційний метод заснований на вимірюванні іонного струму полум'я при згоранні в ньому вуглеводнів в електричному полі. Полум'я чистого водню має низьку електропровідність. Введення в полум'я газу, який містить вуглеводи, сильно її збільшує. Потік іонів при цьому змінюється приблизно пропорційно кількості атомів вуглецю в молекулах, які потрапляють у полум'я за одиницю часу [9].

Важливими проблемами при створенні портативних приладів є складність газової схеми та забезпечення приладів високоефективним джерелом водню [10].

Як видно, прилади на основі полум'яно-іонізаційного методу не можуть визначати концентрацію неорганічних речовин, в тому числі CO та CO₂. Також суттєвим недоліком є дуже низька вибірковість до окремих органічних компонентів газової суміші, що дуже ускладнює аналіз за наявності у повітрі різних органічних речовин.

Термохімічний метод.

Термохімічний метод, який заснований на властивості горючих газів і парів виділяти теплову енергію при окисленні, знайшов досить широке розповсюдження. Ця теплова енергія є мірою концентрації визначуваних газів.

Термохімічні газоаналізатори градууються по метану і мають діапазон вимірювання 0–1,2 CH₄ [9].

Низька чутливість і необхідність нагрівання до високих температур для окислення газів, що підвищує небезпеку використання приладів, ускладнюють застосування описаного методу в газовому аналізі. Існує також проблема постійного контролю за стабільністю метану як еталонного зразка, оскільки він може окислюватись.

Хроматографічний метод.

Як правило хроматографія використовується для аналізу складних сумішей. Для визначення концентрації газів застосовується газова хроматографія. Вона заснована на різному розподілі компонентів між двома фазами – нерухомою і рухомою, причому як рухлива фаза використовується газ. При цьому аналізоване повітря змішується із газом-носієм. На процес розділення в газовій хроматографії крім тем-

ператури впливають хімічна природа аналізу та природа нерухомої фази [9]. Тому важливим є правильний підбір сорбенту (газоадсорбційна хроматографія) чи рідини (газорідинна хроматографія). Незважаючи на високі чутливість і точність методу, він має певні обмеження. Наприклад, аналізовані гази повинні задовольняти багатьом вимогам, серед яких головними є термостабільність та інертність [11]. В основному цим вимогам відповідають органічні речовини, в той час як визначення концентрації неорганічних газів не завжди можливе.

Ще одним недоліком методу газової хроматографії є складність конструкції. Так, колонки хроматографа мають довжину більше 1 м і, до того ж, джерелом газу-носія переважно є балон, що також ускладнює прилад. Крім того, сам по собі метод хроматографії орієнтований насамперед на розділення багатокомпонентних сумішей, а для кількісного аналізу використовуються детектори, дія яких базується на інших методах газового аналізу.

Електрохімічні методи.

До найпоширеніших електрохімічних методів належать кулонометрія, потенціометрія, вольтамперометрія, кондуктометрія. Як приклад розглянемо кулонометричний метод аналізу газів. Він заснований на вимірюванні струму електродної реакції, в яку вступає вимірювальний компонент, який є деполяризатором і безперервно подається в електролітичну комірку з потоком аналізованої газової суміші. В залежності від характеру реакції кулонометричний метод може використовуватися для визначення відновників або окисників. Позитивною якістю цього методу є принципова можливість протікання електродної реакції із 100 %-им виходом за струмом. Це дозволяє визначати величину концентрації за законом Фарадея. Участь у реакції всього аналізованого компонента забезпечує високу чутливість, що робить метод особливо придатним для визначення малих концентрацій шкідливих домішок у повітрі. Особливо важливим є відсутність залежності вихідного сигналу від температури [9]. Для газового аналізу застосовуються електроди, частково занурені в розчин електроліту. Завдяки дії капілярних сил розчин електроліту утворює на електроді меніск і тонку плівку розчину електроліту над меніском. Завдяки їй потік електроактивного газу до поверхні електроду різко збільшується, зумовлюючи зростання струму [12].

Поріг чутливості усіх електрохімічних методів досить низький і складає до 10^{-6} об'ємних % [13], що відповідає концентрації близько 1 мкг/м^3 .

Слід зазначити, що електрохімічні сенсори, не володіють 100 %-ю селективністю по відношенню до основного вимірюваного компо-

ненту [14]. Особливо це стосується кондуктометрії. Дослідження показали взаємний вплив на сенсори таких газів, як NO_2 , NO , SO_2 , при визначенні концентрації одного з них. Це змушує використовувати спеціальні фільтри. Чутливість кожного сенсора залежить від значення потенціалу на робочому електроді сенсора по відношенню до електроду порівняння. Інший електрохімічний метод – іонометрія – характеризується ще одним недоліком – необхідністю пропускання досліджуваного газу через воду для розчинення.

Як відомо, для газоаналізаторів, побудованих на сенсорах з неповною селективністю, відмічається значне зниження точності визначення малих концентрацій окремих компонентів в присутності більших концентрацій „заважаючих» компонентів. При цьому із аналізу даних випливає, що використання селективних фільтрів не приводить до більшої точності вимірювань [15]. У [11] зазначається про складність аналізу органічних газоподібних речовин, пов'язану із специфікою електрохімічних перетворень органічних сполук. Також недоліком усіх електрохімічних методів аналізу є необхідність застосування окремого сенсора на кожний вимірюваний компонент, що збільшує і загальну вартість аналізу, і зменшує його експресність. До того ж строк дії сенсорів складає лише 2–3 роки.

Мас-спектрометричний метод.

Суть методу полягає в тому, що іонізовані атоми та молекули речовини розділяються за величиною відношення маси до заряду іона і визначаються окремо.

Кількісний мас-спектрометричний аналіз заснований на пропорційній залежності інтенсивності всіх ліній мас-спектру кожного компоненту вимірюваного середовища від парціального тиску в області іонізації.

Для іонізації аналізованої проби використовують наступні способи: електронний удар, фотоіонізацію, хімічну іонізацію, іонізацію в полум'ї, польову та поверхневу іонізацію. Іони, які утворилися в області іонізації, формуються оптичною системою джерела в іонний пучок або згусток. Одержані іонні пучки (згустки) направляються в електричне або магнітне поле, в якому вони розділяються в залежності від їх маси [9].

Найкращі прилади мас-спектрометричного газового аналізу дозволяють визначати домішки до основного газу в межах 1:10000000 (по масі) ($0,1 \text{ мг/м}^3$) з похибкою не більше 5 %. Для аналізу необхідна незначна кількість газу – 0,1 мл.

Однак, слід вказати, що разом із перевагами мас-спектрометричного газового аналізу, він має певні недоліки. Так, на-

приклад, при тривалості аналізу в півгодини на розшифровку мас-спектрограми потрібно близько 2 годин. Крім того, мас-спектрометр – складний і громіздкий прилад [4]. Також слід зазначити, що процес іонізації, який застосовується при мас-спектрометричному аналізі, є досить складним.

Оптичні методи.

Хемілюмінесцентний метод.

Принцип хемілюмінесцентного методу заснований на фотометруванні світлового потоку, який випромінюється в результаті хімічної взаємодії вимірювального компонента газової суміші з хемілюмінесцентними реагентами. Цей метод має високу чутливість та відрізняється відносною простотою. Він використовується для аналізу мікродомішок озону O_3 , оксидів азоту NO і NO_2 та оксиду сірки SO_2 в атмосферному повітрі [9].

Прилади на основі хемілюмінесцентного методу мають високу швидкодію (30–50 с) [13]. Межі виявлення аналізованих компонентів наступні: для SO_2 – $8,5 \cdot 10^{-4}$ мг/м³; для O_3 – $3,1 \cdot 10^{-3}$ мг/м³; для NO і NO_2 – $1,4 \cdot 10^{-2}$ мг/м³ [9].

Тобто цей метод є досить чутливим. Однак головним його недоліком є невисока селективність, оскільки спектри люмінесценції зазвичай являють собою широкі смуги і часто перекриваються. І лише деякі речовини володіють досить характерними спектрами люмінесценції [11].

Фотометричний метод.

Цей метод заснований на вимірюванні змін інтенсивності світлового потоку, який пройшов через розчин, за допомогою фотоелементу. Якщо між джерелом світла і фотоелементом помістити забарвлений чи мутний розчин, то частина світлової енергії поглинеться ним і фотоелемент дасть менший фотострум. Величина фотоструму, який виникає у фотоелементі, знаходиться в оберненій залежності від інтенсивності забарвлення чи помутніння досліджуваного розчину [4]. У порівнянні із електрохімічними методами, чутливість фотометрії значно нижча. Наприклад, мінімальна визначувана концентрації оксиду сірки SO_2 складає 0,03 мг/м³, оксиду азоту (II) NO – 0,065 мг/м³ [16].

Використання даного методу вимагає наявності окремого реагенту на кожен із забрудників повітря і часу, необхідного на його приготування, що значно ускладнює процес вимірювання і збільшує його тривалість. Крім того, визначенню багатьох газів активно заважає присутність інших газоподібних речовин. Так, визначенню SO_2 зава-

жає присутність NO_2 , визначенню формальдегіду – обидва вищевказаних гази, а визначенню бензолу – інші ароматичні вуглеводні [16].

Метод абсорбційної спектроскопії.

У даному методі використовуються три діапазони вимірювань – ультрафіолетовий (200–380 нм), видимий (380–760 нм) та інфрачервоний (ІЧ) (більше 760 нм). Цей метод ґрунтується на поглинанні частинками газу світлового випромінювання і реєстрації частки поглинутого випромінювання. При цьому кожен газ має свій унікальний спектр поглинання, і максимум цього поглинання приходить на різні довжини хвиль для різних газів. Отже, використовуючи випромінювання певної довжини хвилі, можна визначати з високою точністю концентрацію відповідного компонента.

В основі методу абсорбційної спектроскопії лежить явище вибіркового поглинання багатоатомними молекулами випромінювання при його проходженні через середовище. Вибіркове поглинання пояснюється тим, що воно відбувається на тих хвилях, частота яких є резонансною для відповідних молекул [17].

Поглинання випромінювання відбувається за законом Бугера-Ламберта-Бера. Розглянемо цей закон. Нехай шар однорідного середовища довжиною dl містить світлопоглинаючу речовину з концентрацією C . Через нього пропускають монохроматичний світловий потік інтенсивністю I_0 . Інтенсивність світла на виході із шару $I_l = I_0 + dI_0$, причому $dI_0 < 0$ (потік послаблюється). Експериментально встановлено, що частка поглинутого світла $-dI_0/I_0$ прямо пропорційна товщині шару і концентрації поглинаючої речовини. Тоді маємо:

$$-\frac{dI_0}{I_0} = k' \cdot C \cdot dl, \quad (1.14)$$

де k' – показник, який буде розглянуто нижче.

Інтегруючи цей вираз, отримаємо:

$$\lg \frac{I_l}{I_0} = k_n \cdot l \cdot C, \quad (1.15)$$

де k_n – показник поглинання, $k_n = 2,3k'$.

Величину I_l/I_0 називають пропусканням F ($0 \leq F \leq 1$). Величину

$$A = \lg \frac{I_l}{I_0} = -\lg T \quad (1.16)$$

називають оптичною густиною середовища [13].

Слід зазначити, що при виведенні закону Бугера-Ламберта-Бера не брались до уваги ні природа поглинаючого середовища, ні характер

випромінювання, яке при цьому поглинається. Тому цей закон універсальний і справедливий для всіх абсорбційних спектроскопічних методів. Оскільки зв'язок між концентрацією і оптичною густиною прямо пропорційний, то зі всіх можливих величин, які характеризують світлопоглинання, саме оптичну густину найзручніше використовувати в якості аналітичного сигналу [18].

Якщо концентрація поглинаючих частинок виражена в моль/л, а товщина шару – в сантиметрах, то показник поглинання позначається χ і називається молярним показником поглинання. Загальноприйнята форма запису основного закону світлопоглинання в спектроскопії виглядає як:

$$A = \chi \cdot l \cdot C. \quad (1.17)$$

Оскільки розмірність величини ε однозначно задана ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), то її зазвичай не вказують, а приводять тільки чисельне значення молярного показника поглинання [13]. В найпростішому випадку коефіцієнт χ для вибраної довжини хвилі визначається при однократному вимірюванні еталонного зразка з фіксованими значеннями C та l [19].

При практичному застосуванні закону Бугера–Ламберта–Бера слід враховувати наступні обмеження:

1) закон справедливий для монохроматичного світла незначної інтенсивності. Тому коректним буде запис його у наступній формі:

$$A_{\lambda} = \chi_{\lambda} \cdot l \cdot C. \quad (1.18)$$

2) пучок світла має бути паралельним;

3) температура при вимірюваннях повинна залишатись сталою, або хоча б коливатись в межах кількох градусів [11].

Метод абсорбційної спектроскопії володіє досить низьким порогом чутливості (10^{-6} – 10^{-8} об'ємних % або менше 1 мкг/м^3) і високою селективністю, що дозволяє широко використовувати його для газового аналізу. Цей метод чутливий, оскільки при малих концентраціях досліджуваної речовини поглинання можна збільшити за рахунок збільшення товщини l шару середовища, через яке проходить випромінювання [20]. До переваг також слід віднести універсальність методу, тобто загальність схем проведення аналізу будь-якого об'єкту, та швидкість визначень (0,15–0,3 с) і можливість їх автоматизації.

До основних недоліків методу можна віднести часткове накладання спектрів поглинання визначуваних компонентів, а також складність конструкції приладів. Перший недолік усувається за рахунок вибору найбільш підходящих спектральних максимумів поглинання визначуваних компонентів без їх накладання. Якщо ж таким чином задача не

вирішується, то використовують інтерференційні фільтри, як показано у [21].

Слід зазначити, що більшість методів характеризуються невисокою селективністю, тобто часто визначенню концентрації газу заважає присутність інших компонентів. В оптичних методах цей недолік відсутній.

Враховуючи вищенаведене найдоцільнішим є використання в основі принципу дії розроблюваного засобу контролю методу інфрачервоної абсорбційної спектроскопії. Це пояснюється високою чутливістю даного методу, а також можливістю визначати малі концентрації газів у присутності будь-яких інших газоподібних речовин.

1.3. Аналіз схем оптичних приладів та первинних вимірювальних перетворювачів контролю малих концентрацій газів у повітрі

Для аналізу схем оптичних приладів контролю малих концентрацій газів у повітрі та первинних вимірювальних перетворювачів, що у них використовуються, було здійснено огляд патентів. Огляд було проведено серед патентів на прилади, дія яких ґрунтується на методі інфрачервоної абсорбційної спектроскопії, оскільки саме цей метод покладений в основу розробленого високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів.

Патентний пошук показав, що існує чимало запатентованих приладів для визначення малих концентрацій газів у повітрі. Проте більшість із них у якості оптичного перетворювача використовують систему дзеркал як, наприклад, [22–25]. Схема одного із таких газоаналізаторів наведена на рис. 1.2.

Але такий тип оптичних перетворювачів вже давно застарів як морально, так і технічно. Це пояснюється і складною конструкцією приладів, які використовують систему дзеркал (оскільки для збільшення чутливості вимірювань потрібно збільшувати кількість дзеркал), і досить великими світловими втратами, що також позначається на чутливості і точності вимірювань. Додатковим ускладненням є також необхідність періодичної перевірки вищезгаданої системи дзеркал.

Тому, враховуючи вищенаведене, постала необхідність у переході до інших типів оптичних перетворювачів. Практика показує, що найдоцільніше використовувати оптичні перетворювачі у вигляді замкнутої ємності, де світловий пучок проходить через досліджуваний газ, багаторазово відбиваючись від стінок ємності (замість того, щоб багаторазово відбиватись від дзеркал).

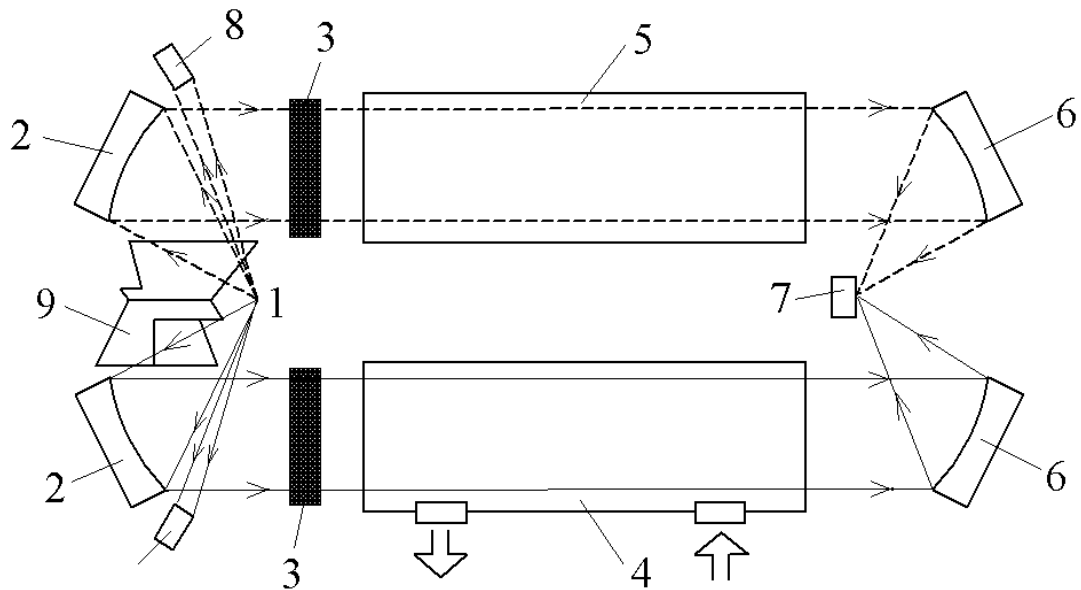


Рис. 1.2. Схема газоаналізатора за патентом [23]:

1 – джерело випромінювання; 2 – сферичні дзеркала; 3 – інфрачервоні фільтри; 4 – вимірювальна кювета; 5 – порівняльна кювета; 6 – фокусуєчі дзеркала; 7 – приймач випромінювання; 8 – фотодіоди пристрою синхронізації; 9 – модулятор

Розглянемо деякі патенти, найбільш близькі до розробленого засобу технічно. У більшості із них однаковий принцип дії, а відрізняються вони лише способом виконання вимірювальної кювети.

Так, наприклад, у [26] запропоновано газоаналізатор, що містить оптично зв'язані джерело випромінювання, кювету у вигляді інтегруючої ніпівсфери, світлофільтр та приймач випромінювання. У даному пристрої кювета виконана у вигляді напівеліпсоїда з внутрішнім дзеркальним покриттям, в одному з фокусів якого розташоване джерело випромінювання, а в іншому – приймач випромінювання.

Напівеліпсоїд, що пропонується, містить отвори для заповнення його внутрішньої порожнини газом, що аналізується, а також отвори для оптичного входу та виходу.

За рахунок виконання кювети у вигляді напівеліпсоїда забезпечується майже повне використання потоку випромінювання при строго визначеній довжині оптичного шляху в кюветі, що не залежить від нахилів джерела та приймача випромінювання, що призводить до підвищення чутливості та точності.

На рис. 1.3 представлена схема даного газоаналізатора.

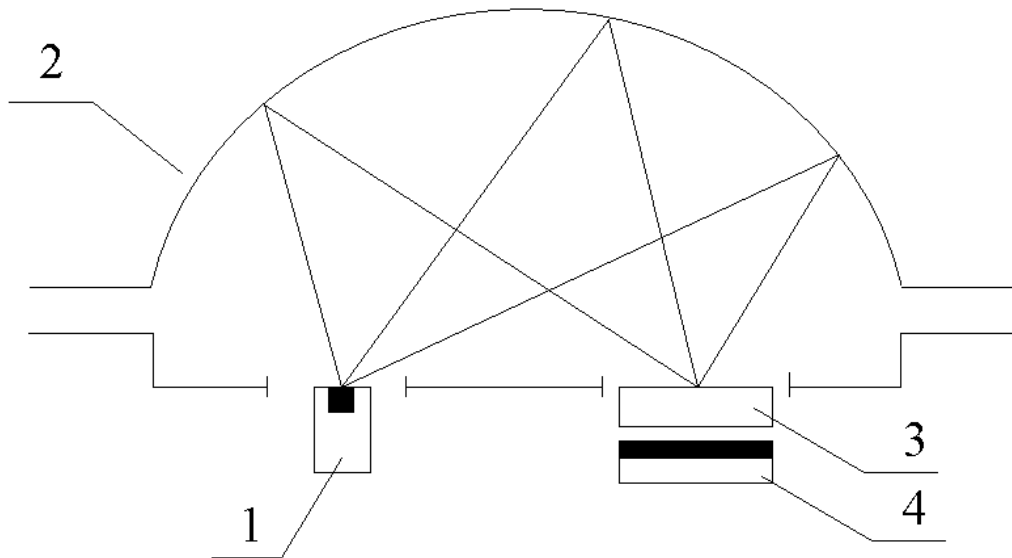


Рис. 1.3. Схема газоаналізатора за патентом [24]

Пристрій містить джерело випромінювання 1, кювету 2 у вигляді напівеліпсоїда, світлофільтр 3, приймач випромінювання 4.

Газоаналізатор працює наступним чином. Випромінювання від джерела 1, що розташоване в одному з фокусів напівеліпсоїда 2, спрямовується у його порожнину, де взаємодіє або з повітрям (при калібровці приймача 4), або з аналізованим газом (при вимірюванні його концентрації). Після відбиття від стінок напівеліпсоїда випромінювання, проходячи світлофільтр 4, що узгоджує спектральну смугу приймача зі смугою поглинання газу, випромінювання збирається на чутливій ділянці приймача 4, що розташований в другому фокусі напівеліпсоїда. Мірою концентрації газу, що аналізується, є зміна інтенсивності випромінювання при проходженні через газ, що призводить до відповідної зміни сигналу на виході приймача.

Втім, даний газоаналізатор має недоліки. У випадку виконання вимірювальної кювети у вигляді напівеліпсоїда стає досить складно визначити довжину шляху пучка випромінювання під час його проходження через досліджуваний газ, що досить добре видно із рис. 1.3. А оскільки концентрація аналізованого газу визначається із врахуванням вищезгаданої довжини шляху пучка випромінювання, то стає проблематичним точне визначення малих концентрацій газу.

У [27] пропонують інфрачервоний газоаналізатор (рис. 1.4), який містить замість багатоходової дзеркальної системи інтегровальну сферу, на внутрішню поверхню якої нанесений шар матеріалу, що максимально відбиває в інфрачервоній області спектру, наприклад, алюмінію або срібла.

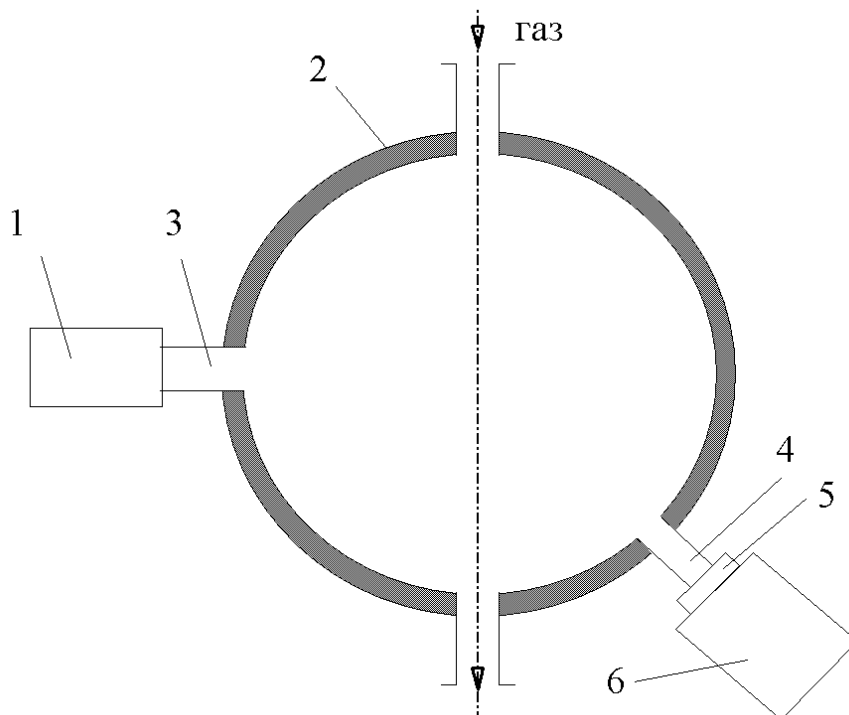


Рис. 1.4. Схема газоаналізатора за патентом [27]:

1 – джерело випромінювання; 2 – інтегрувальна сфера; 3 – оптичний вхід; 4 – оптичний вихід; 5 – інфрачервоний світлофільтр; 6 – приймач випромінювання

Газоаналізатор працює наступним чином. Випромінювання від джерела потрапляє в інтегрувальну порожнину сфери, де і взаємодіє із аналізованим газом. Відповідно, покази приймача випромінювання залежно від концентрації газу змінюються.

Звертаючи увагу на покриття внутрішніх стінок сфери, слід зазначити таке. Хоча коефіцієнти відбивання алюмінію та срібла в інфрачервоній області спектру і складають близько 97 % та 98 % відповідно (що є дуже значним показником, серед металів більший показник має лише золото), але при кожному відбиванні у цьому випадку втрачається 2–3 % світла, а тому і знижується чутливість вимірювання. До того ж, у даному патенті конструкція оптичного первинного перетворювача не передбачає стабілізації температури, що може внести значну похибку під час вимірювань, оскільки запатентований газоаналізатор працює у інфрачервоному діапазоні.

Газоаналізатор [28] відрізняється від попереднього тим, що внутрішні стінки інтегрувальної сфери покриті матеріалом, що розсіює світло, а перед приймачем випромінювання встановлений світлорозсіюючий екран (рис. 1.5).

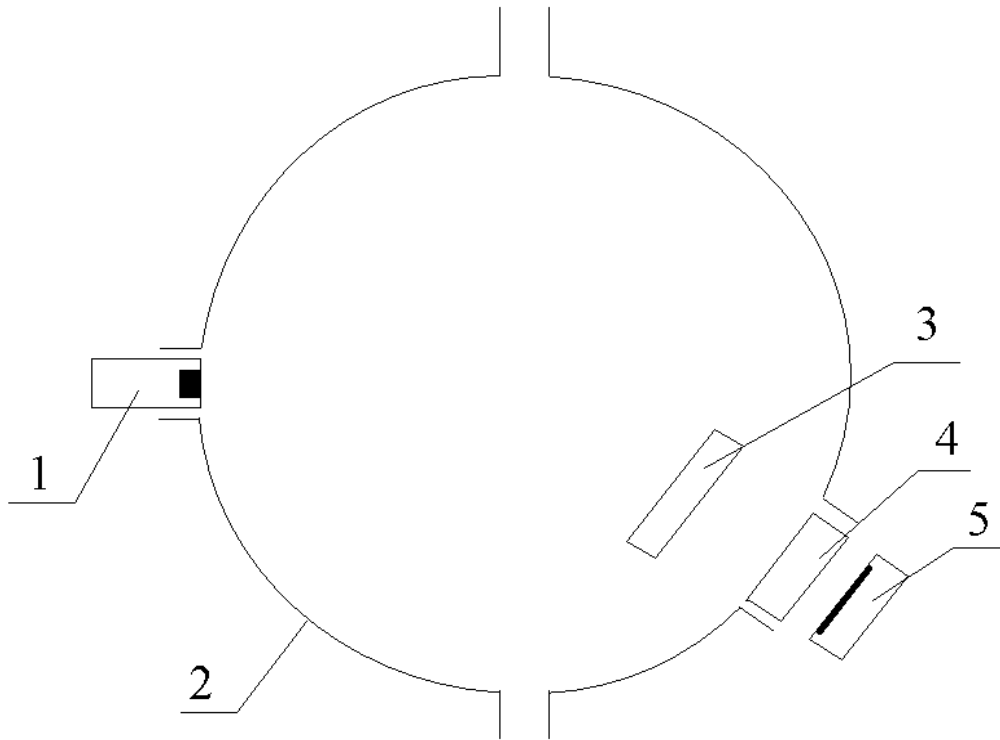


Рис. 1.5. Схема газоаналізатора за патентом [26]

Випромінювання від джерела 1 потрапляє в порожнину інтегруючої сфери 2, де відбиваючись та розсіюючись від стінок та світлорозсіюючого екрану, що попереджає потрапляння прямих променів від джерела випромінювання на приймач, взаємодіє або з повітрям (при калібровці приймача 5), або з газом, що аналізується (при вимірюванні його концентрації). При цьому на стінках сфери встановлюється певний рівень освітленості, що пропорційний послабленню випромінювання в газі, який аналізується. Після цього випромінювання, проходячи світлофільтр 4, що узгоджує смугу випромінювання приймача зі смугою поглинання газу, потрапляє на чутливу ділянку приймача випромінювання 5.

Сигнал на виході приймача випромінювання пропорційний величині падаючого на нього потоку випромінювання. Мірою концентрації газу, що аналізується, є зміна інтенсивності випромінювання при проходженні через газ, що призводить до відповідної зміни сигналу на виході приймача.

Недоліком цього газоаналізатора є те, що у разі використання в якості внутрішнього покриття сфери світлорозсіюючого матеріалу стає досить важко визначити довжину шляху пучка світла (оскільки світлорозсіюючі ефекти складні і їх врахування є проблематичним), яке проходить через досліджуваний газ.

Усі описані газоаналізатори не передбачають використання другого вимірювального каналу для вимірювання поглинання випромінювання чистим, незабрудненим повітрям. Через це вимірювання за допомогою цих газоаналізаторів не матимуть необхідної точності. Тому доцільно передбачити у розроблюваному високочутливому засобі контролю малих концентрацій газів вимірювальний канал порівняння.

1.4. Аналіз характеристик існуючих приладів контролю концентрації газів у повітрі

Сучасний ринок (особливо український та російський) приладів контролю концентрації газів у повітрі в основному представлений газоаналізаторами, які призначені для роботи у робочій зоні, тобто на підприємствах під час технологічних процесів. Зрозуміло, що вимоги по гранично допустимим концентраціям шкідливих газоподібних речовин у повітрі робочої зони значно «м'якші», ніж у повітрі житлової зони. Отже, переважна більшість найдоступніших газоаналізаторів мають недостатні поріг чутливості і точність для застосування їх при визначенні малих концентрацій газів у повітрі житлових приміщень. Відповідно, контролюючі служби в Україні не мають в своєму розпорядженні приладів, які могли б забезпечити якість і повноту вимірювань [29].

Тому при огляді газоаналізаторів в першу чергу увага зверталась на ті з них, які призначені для визначення концентрації газів в побутових умовах, тобто для контролю забруднення повітря в житловій зоні. На жаль, таких приладів небагато і у них є свої недоліки, які буде розглянуто нижче. Слід зазначити, що практично всі газоаналізатори (як для роботи на підприємстві, так і у житлових приміщеннях) працюють на основі 2 груп фізико-хімічних методів – оптичних і електрохімічних.

Так, газоаналізатори українських підприємств – ТОВ «Екотест» (м. Харків), ВАТ «Аналітприлад» (м. Київ), НПП «Оріон» (м. Харків), «Антекс», м. Сєвєродонецьк – призначені переважно для роботи на підприємствах, оскільки просто не забезпечують належний рівень чутливості і точності вимірювань. Наприклад, газоаналізатор ОКСИ дозволяє визначати концентрацію оксиду азоту в межах долей міліграму на 1 м^3 повітря при $\text{ГДК}_{\text{NO}} = 40 \text{ мкг/м}^3$ для житлових приміщень. До того ж, відносна похибка вимірювань деяких газоаналізаторів досягає 25 % [30, 31].

Таблиця 1.1

Характеристики приладів газового аналізу

Характеристика	КЕДР-1А («Антекс»)	Газоаналізатори серії Р-310 і С-310 («Оптэк»)	4000 Series Portable Gas Analyzer («Interscan Corporation»)	Multigas Purity Analyzer («MKS Instruments»)
Метод, покладений в основу роботи приладу	оптико-акустичний	хемілюмінесцентний	Вольтамперометрія	абсорбційна спектроскопія
Габаритні розміри, см	18x36x42	13x48x54	10x18x23	32x44x65
Маса, кг	12	12	2	57
Визначувані компоненти	CH ₄ , CO ₂ , CO, C ₂ H ₂ , SO ₂ , NO (по кожному окремо)	NO _x , SO ₂ , H ₂ S, NH ₃ (по кожному окремо)	CO, формальдегід, H ₂ S, NO _x , SO ₂ (по кожному окремо)	CO, NH ₃ , CH ₄ , N ₂ O
Поріг чутливості	60 мг/м ³	1 мкг/м ³	1 мкг/м ³	6 мкг/м ³
Відносна похибка, %	6–10	25	-	-
Точність	10–16	4	-	-
Ціна, грн.	30000	25000–30000	15000–20000	30000–40000
Додаткові можливості				Отримання графіків спектрів визначуваних газів

Прилади російського виробництва переважно мають такі ж недоліки. Так, наприклад, газоаналізатори фірми «Оптэк» мають нижчий поріг чутливості (1 мкг/м³, чого достатньо для визначення основних неорганічних газів в межах ГДК), однак похибка вимірювань їх складає 25 % [32], що є неприйнятним. Однак, ці прилади є однокомпонентними, а багатокомпонентні мають дуже високий поріг чутливості (порядку 10 мг/м³). Крім того, використання у даних приладах хемілюмінесцентного методу аналізу може спричинити складнощі при вимірюваннях, скільки встановлюються вимоги по пороговим значенням багатьох заважаючих компонентів. Інші провідні російські виробники – як наприклад, ЗАТ «Проманалитприбор» – виробляють прилади із практично такими ж показниками.

Серед приладів закордонного виробництва систем високої чутливості і точності значно більше (Enmet Corporation, Fuji Electric Systems, Yokogawa). Однак більшість із них дозволяють визначати

концентрацію лише одного компоненту (наприклад EnviroSense виробництва фірми Picarro дозволяє вимірювати малі концентрації формальдегіду, а портативні газоаналізатори фірми Inrescan Corporation – низькі концентрації CO, оксидів азоту, формальдегіду та багатьох інших газів, але при цьому використовуються окремі портативні прилади) [33–36]. Ті ж газоаналізатори, які можуть визначати малі концентрації кількох компонентів, є надзвичайно дорогими і часто досить масивними (до 20 кг). Наприклад газоаналізатор Multigas Purity Analyzer виробництва MKS Instruments [37] дозволяє визначати концентрацію CO на рівні 6 ppb, концентрацію N₂O – на рівні 3 ppb. Для систематизації наведеної інформації подана порівняльна таблиця різних приладів із основними їх характеристиками (табл. 1.1).

Отже, існуючі прилади є або недостатньо чутливими для виявлення малих концентрацій газів у повітрі, або недостатньо точними. Ті ж системи, які є високочутливими і високоточними, дорогі.

1.5. Аналіз рівняння перенесення випромінювання в газовому середовищі та методів його розв’язання

Розглянемо зміну інтенсивності променя I в напрямку l . Виділимо нескінченно малий циліндричний елемент об’єму висотою dl . На ділянці dl інтенсивність променя внаслідок розсіювання і поглинання зменшиться на величину $(k_n + k_p)I(l)dl$, де k_n та k_p – показники поглинання і розсіювання відповідно. Якщо розглянутий об’єм освітлюється іншим пучком променів інтенсивністю $I(l')$, що поширюються у тілесному куті $d\omega'$ і утворюють із першим променем кут θ' , то цей пучок, розсіюючись на елементарному об’ємі, дасть у напрямку, який характеризується кутом θ' , певну частину потоку [38–40].

Інтенсивність цього потоку дорівнює $\frac{k_p}{4\pi} f(\theta')I(l')d\omega' dl$, де $f(\theta')$ – індикатриса розсіювання, тобто відносний розподіл по кутах θ' світла, розсіяного елементарним об’ємом dl .

У загальному випадку, коли об’єм освітлений з усіх боків, збільшення інтенсивності визначається величиною $\frac{k_p dl}{4\pi} \int_{4\pi} f(\theta')I(l')d\omega'$.

Таким чином, зміна інтенсивності променя на елементі середовища dl набуде вигляду:

$$dI(l) = -(k_n + k_p)I(l)dl + \frac{k_p dl}{4\pi} \int_{4\pi} f(\theta')I(l')d\omega',$$

чи інакше

$$\frac{dI(l)}{d\tau} = -I(0) + \frac{\Lambda}{4\pi} \int_{4\pi} f(\theta') I(l') d\omega', \quad (1.19)$$

де Λ – ймовірність виживання фотона; $d\tau = \varepsilon dl$ – оптична товщина середовища; ε – показник послаблення випромінювання.

Рівняння (1.19) є інтегро-диференціальним рівнянням перенесення, за допомогою якого при відповідних граничних умовах здійснюється розв'язання більшості теоретичних задач, пов'язаних з поширенням випромінювання в квазіоднорідних, неоднорідних і нестационарних середовищах.

Формальним розв'язком цього рівняння є [38]:

$$I(l) = I_0 \cdot \exp\left(-\int_0^l \varepsilon(dl') dl'\right) + \int_0^l Q(l') \cdot \exp\left(-\int_0^l \varepsilon(dl'') dl''\right) dl', \quad (1.20)$$

де Q – функція джерела.

Проте ретельний і повний розв'язок такого рівняння практично неможливий. Тому розвиваються саме наближені методи розв'язків, досить гнучкі для застосування до будь-яких практичних задач [41, 42]. Такі методи поділяються на дві групи: теоретичні (непрямі) і експериментальні (прямі).

Найбільш поширеними серед теоретичних методів розв'язання рівняння перенесення випромінювання (РПВ) є метод послідовних наближень (базується на врахуванні розсіянь першого, другого і вищих порядків); метод заміни РПВ системою диференціальних рівнянь (без кутового розподілу розсіяного випромінювання для недифузного освітлення реальних середовищ цей метод може бути застосований тільки із значними припущеннями і як оціночний [43]); метод за принципом інваріантності Амбарцумяна (розглядається нескінченно тонкий шар, який є інваріантом всього об'єму досліджуваного зразка [44, 45]); методи статистичного моделювання; числові методи та інші.

Усі теоретичні методи є непрямими, оскільки використовують виміряні характеристики світлового поля, розсіяного дисперсним, в тому числі і газовим, середовищем [38]. Крім того, особливо два останні теоретичні методи передбачають широке застосування обчислювальної техніки.

Тому, навіть у максимально узагальнених і спрощених випадках, використання теоретичних методів розв'язку РПВ є ускладненим. Отже виникає необхідність застосування експериментальних (прямих) методів [46–48]. Головним з них, який застосовується в даній роботі, є метод інтегрувальної сфери.

В основі методу інтегрувальної сфери лежить принцип Сумпнера: «Якщо джерело випромінювання розташоване у центрі порожнинної

кулі з нанесеним всередині шаром дифузно-розсіювальної речовини, то променистий потік, відбитий будь-якою частиною сферичної поверхні, рівномірно розподіляється на всі її ділянки, тобто інтегрується» [49]. Даний метод реалізується трьома шляхами [50–52]:

1 – спосіб Тейлора, коли об'єкт вимірювального контролю встановлений у отворі на стінці кулі навпроти отвору, через який падає пучок проміння;

2 – спосіб Рвачова-Сахновського, коли зразок розташований у центрі порожнини кулі;

3 – зразок заповнює весь об'єм сфери (випадок, наприклад, газового середовища).

За способом Тейлора променистий потік I_0 падає через отвір S_1 на дослідний зразок S_2 із коефіцієнтом дифузного відбивання L , розташований на внутрішній поверхні сфери радіусом r з коефіцієнтом відбивання внутрішніх стінок ρ' , випромінювання реєструється приймачем S_3 , також встановлюється екран E , який унеможливає потрапляння на приймач прямого випромінювання після першого відбивання (рис. 1.6).

При цьому зразок характеризується довільною індикатрисою розсіювання $f(\theta)$. Припускається наявність на всій площі S сфери n робочих отворів площею S_i (вхідний, вихідний, для зразкового засобу тощо) з індикатрисою розсіювання $f(\theta_i)$ [43].

Повна опроміненість внутрішньої поверхні сфери дорівнює:

$$E_{cf} = \frac{L \cdot I_0 \cdot f(\theta)}{4\omega \cdot r^2 \cdot \cos \theta} + \frac{I_0 \cdot L}{4\pi r^2} \cdot \left[1 - \sum_{i=1}^n \frac{f(\theta_i) \cdot S_i}{4\omega \cdot r^2 \cdot \cos \theta_i} \right] \cdot \frac{1}{1 - \rho'} \quad (1.21)$$

де ω – тілесний кут зразка S_2 , зумовлений дифузним відбиванням.

За способом Рвачова-Сахновського досліджуваний зразок S_2 розташовується в центрі сфери (рис. 1.7).

При цьому опроміненість «нижньої» напівсфери [46]:

$$E_L^H = \frac{I_0 \cdot L}{4\pi r^2} \cdot \left[1 - \sum_{i=1}^n \frac{f(\theta_i) \cdot S_i}{\omega \cdot r^2} \right] \cdot \frac{1}{1 - \rho'} \quad (1.22)$$

і «верхньої» напівсфери:

$$E_L^B = \frac{I_0}{4\pi r^2} \cdot \left\{ \frac{\pi \cdot L \cdot f(\theta)}{\omega} + L \cdot \left[1 - \sum_{i=1}^n \frac{f(\theta_i) \cdot S_i}{\omega \cdot r^2} \right] \right\} \cdot \frac{1}{1 - \rho'} \quad (1.23)$$

У третьому випадку метод інтегрувальної сфери застосовується для речовин у газовій фазі, які рівномірно заповнюють весь об'єм сфери. Реалізація цього методу наведена на рис. 1.8.

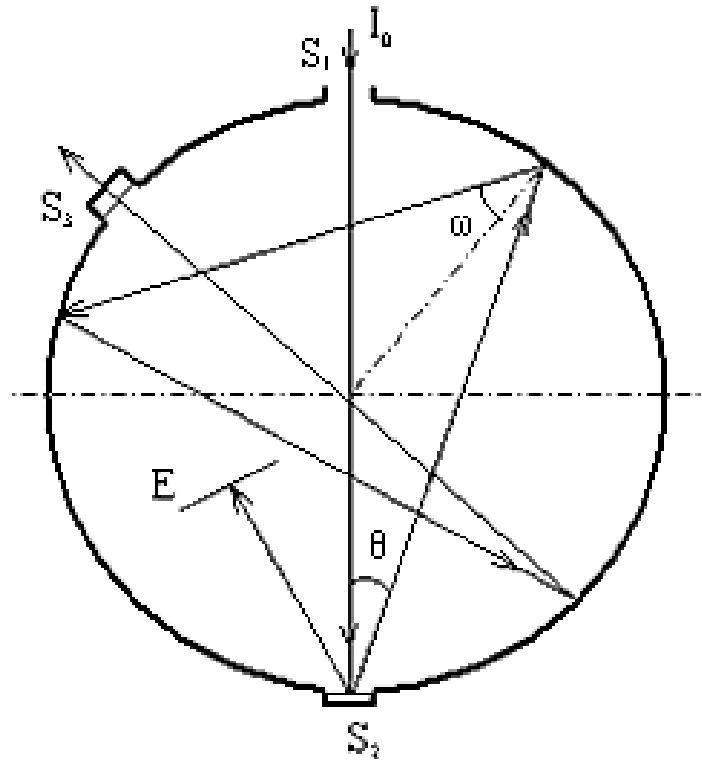


Рис. 1.6. Реалізація способу Тейлора

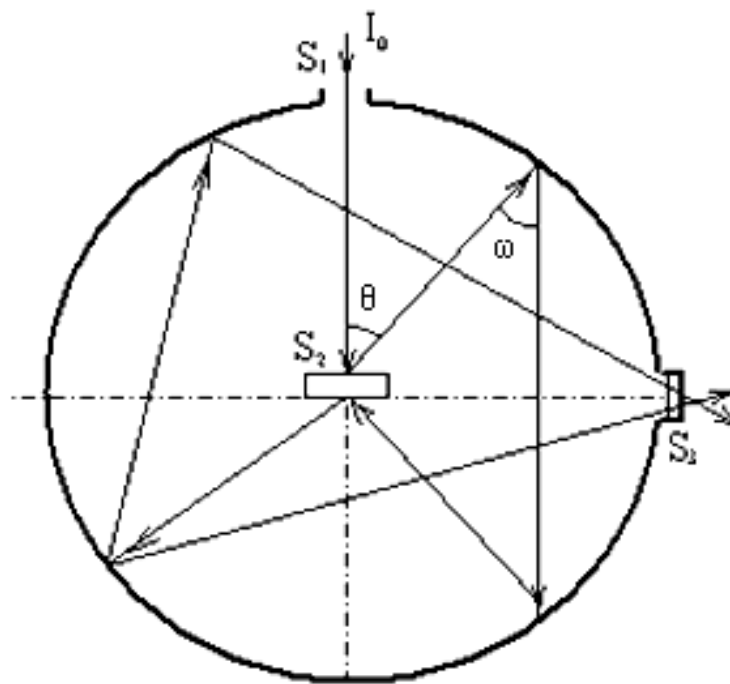


Рис. 1.7. Реалізація способу Рвачова-Сахновського

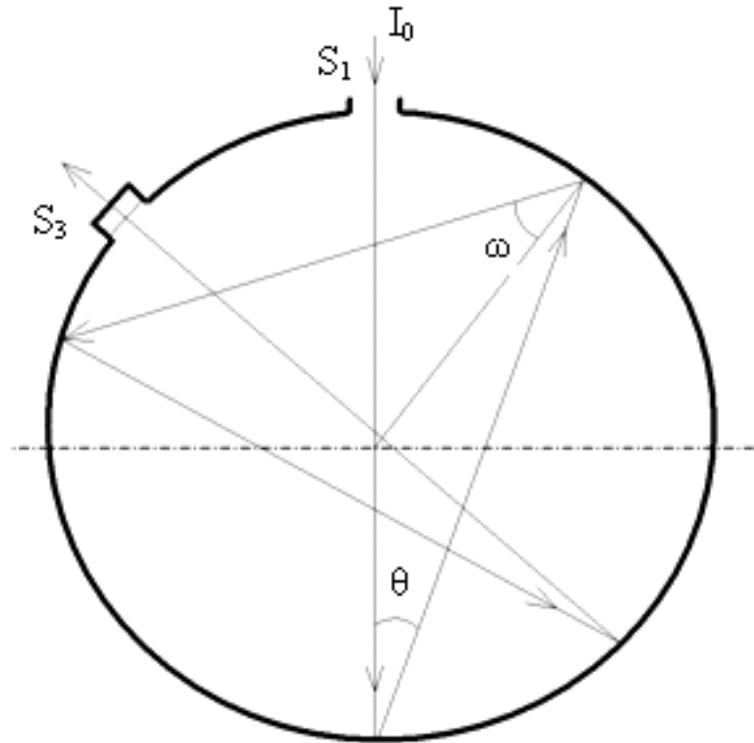


Рис. 1.8. Реалізація методу інтегральної сфери, коли досліджуваний газ рівномірно заповнюють весь об'єм сфери

А опроміненість сфери буде:

$$E_{сф} = \frac{I_0 \cdot f(\theta)}{4\pi \cdot r^2 \cdot \cos \theta} \cdot \left[1 - \sum_{i=1}^n \frac{f(\theta_i) \cdot S_i}{S} \right] \cdot \frac{1}{1 - \rho'} \quad (1.24)$$

Рівняння перенесення випромінювання за методом інтегральної сфери із врахуванням специфіки поставленої у роботі задачі буде розглянуте у другому розділі.

Висновки та обґрунтування напрямку досліджень

1) Розглянуто основні властивості газів, які визначають загальні закономірності їх взаємодії із випромінюванням під час аналізу. Отримані математичні залежності будуть далі використані для виведення рівняння перетворення та вдосконалення математичної моделі перенесення випромінювання у первинному вимірювальному перетворювачі високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів.

2) Здійснено огляд найбільш поширених методів газового аналізу, розглянуто їх переваги і недоліки, можливості застосування для розв'язання поставлених задач. Розповсюдженим недоліком більшості існуючих методів, за винятком оптичних, є їх невисока селективність, тобто часто визначенню концентрації газу заважає присутність інших

компонентів. А низький поріг чутливості, тобто можливість визначати малі концентрації газів, характерна лише для електрохімічних та оптичних методів газового аналізу. Здійснений огляд показав, що найдоцільнішим є використання оптичних методів, серед яких для розв'язання поставлених задач найкращим є метод абсорбційної спектроскопії. Це пояснюється високою чутливістю даного методу, а також можливістю визначати малі концентрації газів у присутності будь-яких інших газоподібних речовин. Тому постала задача дослідження особливостей застосування інфрачервоного випромінювання в абсорбційній спектроскопії, вирішення якої розглянуто у наступних розділах.

3) Проведено аналіз запатентованих та таких, що серійно випускаються, приладів для визначення концентрації газів у повітрі. В результаті встановлено, що існуючі прилади є або недостатньо чутливими для виявлення малих концентрацій газів у повітрі, або недостатньо точними. Ті ж системи, які є високочутливими і високоточними, – це системи закордонного виробництва і вони є дорогими.

4) В результаті аналізу первинних вимірювальних перетворювачів встановлено, що найдоцільнішим є використання двох інтегровальних сфер, одна з яких заповнюється повітрям із відомим складом, а інша – аналізованим повітрям.

5) Розглянуто основні теоретичні та експериментальні методи розв'язку рівняння перенесення випромінювання. Для існуючого методу інтегровальної сфери із досліджуванним зразком, який заповнює весь її об'єм, необхідно вивести рівняння перенесення випромінювання із врахуванням специфіки поставлених у роботі задач.

Таким чином, поставлені наступні задачі, які мають бути вирішені у дисертаційній роботі:

- вдосконалити математичну модель перенесення випромінювання через газове середовище у первинному вимірювальному перетворювачі, виконаному у вигляді інтегровальної сфери;

- оскільки є декілька факторів, від яких залежить процес розповсюдження і трансформації випромінювання у сфері, то необхідно дослідити їх вплив на поширення інфрачервоних променів у первинному вимірювальному перетворювачі;

- кожен газ має свій унікальний спектр поглинання інфрачервоного випромінювання. Тому для того, щоб вимірювати концентрацію того чи іншого газу, потрібно встановити оптимальні довжини хвиль, на яких визначенню вмісту цього газу не заважали б інші присутні у повітрі компоненти;

- виникає необхідність вдосконалення існуючих методів і розроблення високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів, які

б задовольняли такі вимоги, як низькі вартість і поріг чутливості, висока точність та покращені інші метрологічні характеристики;

- розробити функціональну і структурну схеми та алгоритм роботи високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів, в тому числі розглянути його основні структурні блоки;

- для перевірки математичної моделі перенесення випромінювання через газове середовище у первинному вимірювальному перетворювачі, виконаному у вигляді інтегрувальної сфери, здійснити експериментальні дослідження.

РОЗДІЛ 2

ДОСЛІДЖЕННЯ ІНФРАЧЕРВОНОЇ ДІЛЯНКИ СПЕКТРУ ПОГЛИНАННЯ ВИПРОМІНЮВАННЯ ДЛЯ РЕАЛІЗАЦІЇ МЕТОДУ ІНТЕГРУВАЛЬНОЇ СФЕРИ

2.1. Особливості застосування інфрачервоного випромінювання в абсорбційній спектроскопії

Інфрачервоний спектр поглинання – унікальна у своєму роді фізична властивість. Не існує двох сполук, за винятком оптичних ізомерів, із різними структурами, але однаковими інфрачервоними спектрами. В деяких випадках, таких, як полімери із близькою молекулярною масою, відмінності можуть бути практично непомітними, але вони завжди є. У більшості випадків інфрачервоний спектр являється «відбитком пальців» молекули, який легко можна відрізнити від спектрів інших молекул [53].

Найбільш інтенсивно для хімічного аналізу і спектроскопічного виявлення газів використовується середній інфрачервоний діапазон (2,5...20 мкм), де розташовані сильні смуги поглинання багатьох газів. В ближній інфрачервоній області (0,75...2,5 мкм) смуги поглинання слабші і даний діапазон, зазвичай, менш придатний для виявлення слідів газів.

В видимій області (0,38...0,76 мкм) лише декілька газів мають смуги поглинання. А в ультрафіолетовій області (0,2...0,38 мкм) лише двоатомні і невеликі багатоатомні молекули мають характерну структуру смуг [54].

Тому для проведення вимірювань як найбільш інформативний вибрано середній інфрачервоний діапазон.

Кожна речовина має свій набір енергетичних рівнів, відрізняючись від інших речовин числом рівнів і різницею їх енергій. Тому спектри різних речовин відрізняються між собою. За характером зміни внут-

рішньої енергії при поглинанні молекулами фотонів випромінювання є обертальні, коливальні та електронні спектри.

Через низьку енергію сигнал приймача не набагато вищий за рівень шуму, що виникає в результаті хаотичного теплового руху електронів в контурі приймача. Більше того, оскільки всі частини спектрометричних приладів теплі (у порівнянні з абсолютним нулем), вони випромінюють енергію в інфрачервоній області і на детектор потрапляє значна кількість паразитної енергії, яку потрібно відокремити від корисного сигналу.

Повна енергія молекули (з певним наближенням) представляється у вигляді суми поступальної, обертальної, коливальної і електронної енергій:

$$E = E_{\text{пост}} + E_{\text{об}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{ел}} \quad (2.1)$$

Поступальна енергія мало впливає на молекулярні спектри, тому її розглядати не будемо.

Молекули, які обертаються і знаходяться в газовій або паровій фазі, приймають тільки певні значення енергії, тому вони поглинають випромінювання тільки тих частот, які відповідають переходам між обертальними енергетичними рівнями. Оскільки ці енергії низькі, то обертальні лінії поглинання зазвичай розташовані в дальній інфрачервоній області.

Додаткова енергія, що отримується при поглинанні випромінювання, не зберігається в коливанні невизначено довго. Зіткнення між молекулами призводять до перерозподілу її, так що надмірна коливальна енергія однієї молекули перетворюється на обертальну і поступальну енергію, які розподіляються між багатьма молекулами. Таким чином, енергія, поглинута спочатку у вигляді коливальної енергії, швидко розподіляється рівномірно між коливальними, обертальними і поступальними рухами.

У випадку коливальних спектрів парів і газів смуги поглинання мають обертальну структуру, яка утворюється в результаті накладання обертальних енергетичних рівнів на коливальні енергетичні рівні. У рідинах обертальна структура зникає, оскільки обертання сильно ускладнене. У порівнянні із вузькими лініями всі смуги поглинання мають контури, симетричні щодо центрального максимуму із слабкими крилами в обидві сторони. Чинниками, що здійснюють вплив на розподіл інтенсивностей в газах, є природна ширина лінії, що виникає через затухання випромінювання, ефект Доплера, ударне розширення і специфічні міжмолекулярні взаємодії. У конденсованих фазах контури смуг обумовлені головним чином зіткненнями найближчих молекул і специфічними взаємодіями.

Інфрачервоне випромінювання середнього діапазону дає коливальні спектри, які відображають зміну коливальної енергії молекул речовини.

Коливання в багатоатомних молекулах мають досить складний характер. Від числа активних коливань, тобто від числа коливань, які супроводжуються зміною дипольного моменту молекули, залежить кількість смуг поглинання в інфрачервоному спектрі [55]. Так, наприклад, у молекулі води їх 3 (основні) із частотами 1595; 3651,7; 3755,8 см^{-1} (відповідно довжини хвиль – 6,27; 2,74; 2,66 мкм) [56]. У спектрі деяких двоатомних молекул основна смуга відсутня. Тоді такий спектр не містить ніяких слідів поглинання в області коливального руху. Але навіть коли основна смуга спектрально активна, її інтенсивність змінюється від молекули до молекули без будь-якого очевидного зв'язку з хімічною будовою.

Внаслідок ангармонічності коливань, крім основних частот спостерігаються і слабкі смуги [57]. Слід зазначити, що на довжинах хвиль, близьких до вищезгаданих, молекули води будуть активно заважати визначенню інших газів, перекриваючи їх спектри своїм. Окрім того, є ще й менш інтенсивні смуги поглинання молекул води, що теж частково може впливати на результат. Через велику просторову розділеність молекули парів води можуть здійснювати вільні поступальні і обертові рухи. Останні, взаємодіючи із коливальними рівнями молекули, призводять до їх розщеплення [58, 59]. В результаті цього спектр парів води замість широких (декілька десятків обернених сантиметрів) коливальних смуг, характерних для речовин у конденсованому стані, складається із великої серії ліній з на півшириною 0,05–0,5 см^{-1} [60]. Тому при виборі характеристичних довжин хвиль для вимірювань слід намагатись потрапити у так звані «вікна прозорості», вільні від сильного поглинання основними атмосферними поглиначами (молекул водяного пару, діоксиду вуглецю та ін.). Слід також зазначити, що, зазвичай, спектри органічних сполук (які теж будуть визначатись) не містять занадто вузьких смуг поглинання, оскільки одночасно зі зміною коливальної енергії молекул може відбуватись зміна і обертальної енергії [61].

Якщо енергетичний перехід молекули складається тільки з чисто коливального переходу, то можна очікувати в спектрі одиночний вузький пік. Дійсно, речовини, які знаходяться в конденсованому стані, дають інфрачервоні смуги такого типу. У газовій фазі до коливального переходу додаються обертальні переходи, і ці сумісні зміни станів заповнюють область значної ширини [62].

Кожному активному коливанню в інфрачервоному спектрі відповідають свої смуги поглинання. Але не всі смуги в спектрі складної

молекули можна віднести до певного коливання. Крім основних смуг коливань в спектрі з'являються обертони і смуги так званих складових (додаткових) частот, які являють собою суму чи різницю частот основних смуг. Можуть з'являтися інтенсивні смуги, які утворюються в результаті перекривання основної смуги з обертоном іншої смуги [55].

До зовнішніх чинників, які впливають на вигляд спектру включають фізичний стан (газ, рідина, тверда речовина, розчин), концентрацію і температуру. Кожен із цих змінних параметрів здійснює помітний вплив на вигляд спектральних кривих.

Фізичний стан. Ніде вплив молекулярного середовища на вигляд інфрачервоного поглинання хімічних сполук не виявляється так сильно, як при переході від газу або пари до конденсованого стану. У газовій фазі молекули чинять незначний взаємний вплив на коливання і обертання одна одної. Результируючий спектр є рядом смуг поглинання, кожна з яких складається з багатьох вузьких ліній, які відповідають окремим коливально-обертальним переходам, і перекриває широку область довжин хвиль.

Концентрація. Інфрачервоний спектр поглинання газу при низькому тиску складається з великого числа дуже вузьких, гострих ліній, які відповідають переходам між окремими коливально-обертальними енергетичними рівнями. Оскільки більшість із цих ліній лежать за межами роздільної здатності звичайного інфрачервоного спектрометра, то у спектрі поглинання зазвичай спостерігається деяка усереднена огинаюча, а окремі переходи видно тільки у молекул із обертальними рівнями, розташованими далеко один від одного. По мірі підвищення загального тиску (при додаванні прозорого стороннього газу) число зіткнень із поглинаючими молекулами зростає. Під час таких зіткнень молекула вже не може вільно обертатися, і якщо її обертальна енергія змінюється при поглинанні випромінювання, то один або обидва розглянутих енергетичних рівня будуть, ймовірно, безладно зміщуватися. Отже, усереднена смуга поглинання розшириться, і спектрометр буде розрізняти її в більшій мірі, що призведе до уявного збільшення інтенсивності. Таким чином, за сьогоденної наявності у повітрі багатьох новоутворених газоподібних речовин (за рахунок діяльності людини), для яких ще не досліджений або досліджений в незначній мірі вплив на спектр поглинання досліджуваних газів, виникає проблема коректного визначення інтенсивності поглинання випромінювання, а, відтак, і концентрації досліджуваних газів.

Ефективність ударного розширення смуг поглинання молекулами стороннього газу залежить в деякій мірі від фізичного розміру – чим більша молекула, тим більший вплив. Проте правила, згідно якого молекули можна розташувати за їх ефективністю, немає. Наприклад,

було показано, що смуга поглинання метану (7,65 мкм) реагує на сторонні гази в наступній послідовності: $\text{He} < \text{Ar} < \text{H}_2 = \text{O}_2 < \text{CO}_2 < \text{C}_2\text{H}_6 < \text{C}_3\text{H}_6$. Крім того, різні смуги поглинання одного і того ж газу можуть по-різному реагувати на ударне розширення.

З практичної точки зору запис спектрів всіх газів, як «розчинів» в азоті при атмосферному тиску, має значну перевагу. При такому способі зводяться до мінімуму зміни інтенсивності за рахунок тиску, а для середовищ із слабким поглинанням підвищується чутливість.

Температура. У газах розподіл молекул по різних обертальних (і коливальних) енергетичних рівнях відповідає розподілу Больцмана, який залежить від температури. При її підвищенні частка молекул у вищих енергетичних станах збільшується і контури огинаючих колиально-обертальних смуг змінюються.

При температурах вище навколишнього середовища інтенсивності поглинання в максимумі зменшуються, а ширина смуг збільшується за рахунок частіших зіткнень молекул. У газах спостерігаються зміни контурів смуг. Навіть незначні зміни температури можуть здійснювати помітний вплив на спектри молекул. Якщо можливі поворотні ізомери, то зміна температури може призвести до зсуву рівноваги між ними, що викликає відповідні зміни в спектрах. [53]

Слід зазначити, що характер взаємодії випромінювання з речовиною змінюється в залежності від довжини хвилі. Наприклад, поглинання довгохвильового інфрачервоного випромінювання проявляється, головним чином, у нагріванні поглинаючої речовини [63]. Тому вимірювання у цьому діапазоні будуть супроводжуватись певними неточностями в результаті змін фізичного стану досліджуваної речовини, що потребуватиме додаткових досліджень і розрахунків.

Також особливістю роботи в інфрачервоній області спектру є мала інтенсивність джерел випромінювання із суцільним спектром, які працюють при порівняно низькій температурі випромінювання. Підвищення температури у відповідності із законом зміщення Віна призвело б до зміщення максимуму випромінювання у короткохвильову область спектру [64]. До того ж у цьому випадку порушився б закон Бугера-Ламберта-Бера, дійсний в межах лінійної оптики, тобто в межах таких інтенсивностей випромінювання, при яких воно не змінює властивостей середовища [65].

2.2. Обґрунтування та рекомендації щодо вибору характеристичних смуг поглинання газів

Одним із напрямків використання високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів на основі методу інтегрувальної сфери є його застосування в промисловій зоні та у житлових приміщеннях. Головним джерелом забруднювальних газів у таких приміщеннях є газове обладнання (газові плити, котли та ін.). При цьому найпоширенішими та найбільш шкідливими продуктами горіння природного газу в побутових умовах у житлових приміщеннях є бензен, бенз(а)пірен, формальдегід, моно- та діоксид Нітрогену, монооксид Карбону, оксиди (IV, VI) Сульфуру [66-68]. Тому розроблюваний засіб передбачено для контролю малих концентрацій саме цих газів.

Оскільки дія цього засобу ґрунтується на методі інфрачервоної абсорбційної спектроскопії, то постає задача дослідження спектрів поглинання забрудників повітря, а також спектрів атмосферних газів, які активно поглинають випромінювання у інфрачервоній ділянці спектру. Таке дослідження необхідне для визначення характеристичних довжин хвиль, на яких доцільно проводити визначення концентрації того чи іншого забрудника таким чином, щоб інші гази (як атмосферні, так і інші забрудники) не заважали цьому визначенню.

Дослідженням спектрів поглинання різних газів займалися багато вчених, серед них – Г. Шиманський, В. Зуєв, К. Шефер, В. Ельзасер, Л. Криксунов та інші [69, 70, 71-73]. Видано значну кількість атласів спектрів поглинання газів та інших подібних матеріалів. Однак специфічність проблеми забруднення повітря продуктами горіння природного газу потребує додаткового аналізу спектрів, оскільки питання виділення довжин хвиль, на яких можливе вимірювання інтенсивності поглинання саме продуктів горіння природного газу у побутових умовах (багато інтенсивних смуг поглинання цих газів співпадають) недостатньо вивчено.

Таблиця 2.1

Смуги поглинання основних атмосферних газів

Газ	Сильні смуги, мкм	Середні смуги, мкм	Слабкі смуги, мкм
Пари води	2,66; 2,73; 6,27; 8,8	2–4,3	
CO ₂	2,688; 2,765; 4,267; 14,98; 9,13–11,67	2,7; 7,44; 13,9	4,82; 5,18; 9,425; 10,41
O ₃	5,75; 9,58; 9,7	3,94 (3,45–4,35), 9; 14,08	3,28; 3,57; 4,75 (4,6–5,0), 8,2–10,5
N ₂ O	4,5; 7,78	2,87; 3,87; 4,06; 4,39; 7,69	2,97; 3,57; 5,36; 8,57
CH ₄	3,31		2,15; 5,8; 6,45; 7,54

Спершу розглянемо, на яких довжинах хвиль λ у ближньому і середньому інфрачервоному діапазонах спостерігається інтенсивне поглинання випромінювання основними атмосферними газами. Ці гази завжди присутні у повітрі і на першому етапі задача полягає у визначенні смуг їх поглинання для отримання «вікон прозорості».

Пари води найбільше поглинають на хвилях 8,8; 6,27; 2,74; 2,66 мкм. Крім того, виділяють інший діапазон 2–4,3 мкм. Важливо врахувати також максимуми поглинання озону O_3 , оксиду азоту (I) N_2O , метану CH_4 та ін. Дані по максимумам поглинання основних атмосферних газів для зручності зібрані із використанням [62, 71, 74, 75, 76-78] у таблиці 2.1. Поглинання інфрачервоного випромінювання парами води змінюється залежно від температури і тиску атмосфери. Збільшення тиску і температури супроводжується розширенням смуг поглинання і, як наслідок, збільшенням поглинання в цілому. Вплив температури незначний і може не враховуватися.

Наступним після парів води сильним поглиначем інфрачервоного випромінювання в атмосфері є вуглекислий газ. Вміст вуглекислого газу в атмосфері складає за об'ємом 0,029 %, причому встановлено, що ця концентрація залишається незмінною до значних висот. З цієї причини, а також тому, що вміст вуглекислого газу повільно змінюється з часом, послаблення інфрачервоного випромінювання за рахунок поглинання вуглекислим газом практично не залежить від метеоумов. Основні смуги поглинання знаходяться на довжинах хвиль 2,7, 4,3 і 15 мкм. [79]

Середня концентрація N_2O у атмосфері складає $0,28 \cdot 10^{-6}$ об.%, CH_4 – $1,6 \cdot 10^{-6}$ об.% [70].

Для вибору «вікон прозорості» скористаємося рис. 2.1–2.2 [79].

На рис. 2.1 заштрихованими ділянками позначені смуги поглинання випромінювання парами води, вуглекислим газом і озоном, а чисті поля графіків відповідають вікнам пропускання в області від 1 до 15 мкм. Смуги поглинання певного атмосферного газу можуть частково заповнити вікна пропускання іншого газу. Сумарна крива спектрального пропускання атмосфери зображена на нижньому графіку (г).

Крім того, більш детальні спектри поглинання вищезгаданих атмосферних газів в інфрачервоній області наведені у додатку Б.

У [80] пропонують найбільш зручні для вимірювань інтервали у середньому інфрачервоному діапазоні: 3–4 мкм, 4,5–5,5 мкм, 8–12 мкм. Однак, як видно із рисунків, ці діапазони не зовсім підходять для вимірювального контролю газів. А практично весь атмосферний озон знаходиться в одному шарі на висоті приблизно 25 км і його вплив на інфрачервоне випромінювання нижче цієї висоти можна не враховувати. Тому коректнішими є інтервали 3,5–4,2 мкм, 8–9,4 мкм,

10–12 мкм [81]. Проте, у випадку використання лазерного джерела випромінювання, можна також використовувати «мікрівікна» прозорості у всій середній ділянці інфрачервоного спектру, оскільки при цьому забезпечується точна настройка довжини хвилі випромінювання джерела.

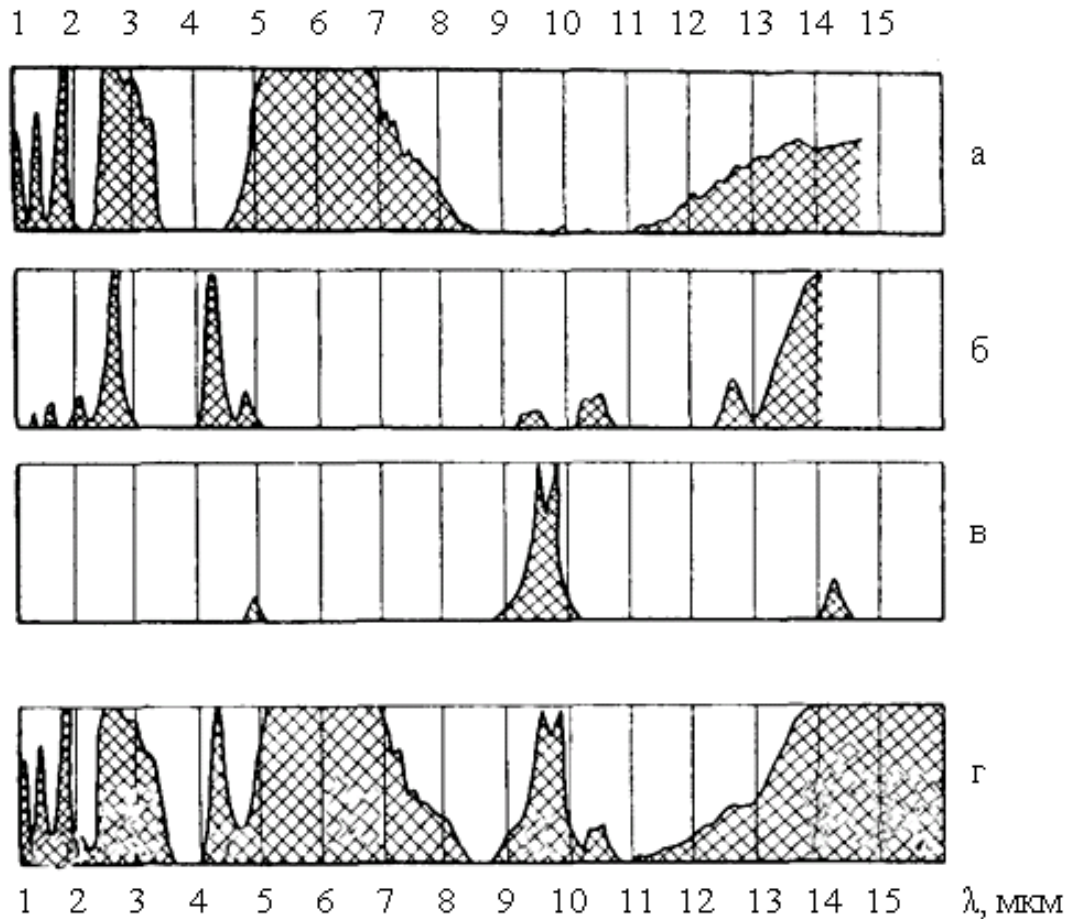


Рис. 2.1. Смуги поглинання випромінювання основними компонентами атмосфери: а – пари води, б – вуглекислий газ, в – озон, г – сумарна картина

Для точного розрахунку пропускання чи поглинання атмосфери на конкретній довжині хвилі використовують складні методи. Вони полягають у використанні наближеної математичної моделі смугової структури спектру. При цьому вважається, що положення та інтенсивність ліній і смуг можуть бути представлені простою математичною моделлю. Найчастіше використовуються наступні моделі:

1. Модель Ельзассера [73], побудована на припущенні, що лінії різної інтенсивності розміщені на однакових відстанях одна від одної і мають однакову напівширину. Функція пропускання усереднюється по інтервалам, рівним відстані між центрами ліній;

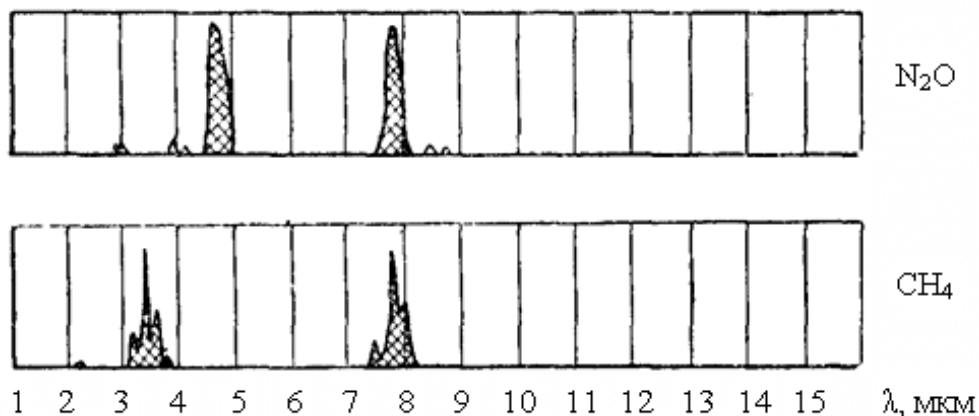


Рис. 2.2. Смуги поглинання другорядними газами атмосфери

2. Статистична модель (модель Гуді) [82, 83] була спершу запропонована для парів води. В ній припускається, що положення та інтенсивність ліній описуються ймовірнісною функцією;

3. Модель випадкового накладання смуг Ельзассера [84] представляє узагальнення моделі Ельзассера і статистичної моделі. Вважається, що деяка кількість смуг Ельзассера із різними інтенсивностями та значеннями напівширини і відстані між смугами накладаються одна на одну випадковим чином;

4. Найточніша квазівипадкова модель [85], в якій інтервал усереднення можна зробити досить малим. Ця модель у порівнянні з іншими потребує найбільшого об'єму обчислень.

Далі розглянемо максимуми поглинання для газів, концентрацію яких планується визначати (рис. 2.3).

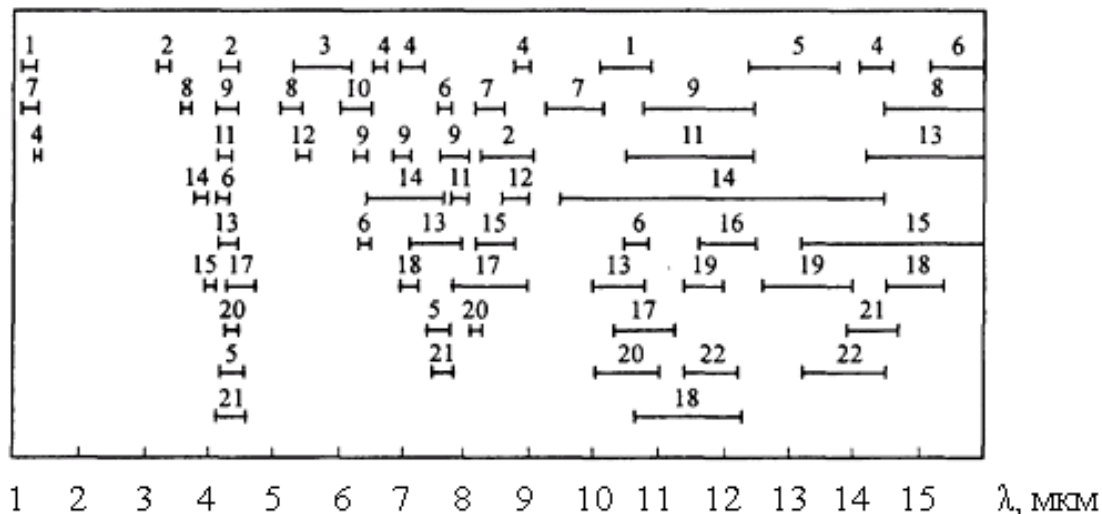


Рис. 2.3. Смуги поглинання деяких газів у спектральному діапазоні 0,25...15 мкм [39].

1 – O₃; 2 – CH₄; 3 – CO; 4 – NO₂; 5 – C₂H₆; 6 – C₆H₆; 7 – SO₂; 8 – CO₂; 9 – C₃H₈; 10 – NO; 11 – C₂H₄; 12 – N₂O; 13 – C₇H₈; 14 – NH₃; 15 – C₂H₂; 16 – C₄H₆; 17 – CH₃OH; 18 – C₂H₃Cl; 19 – C₂HCl₃; 20 – C₂H₅OH; 21 – C₃H₈; 22 – C₂Cl₄

Здійснено також аналіз спектрів поглинання випромінювання окремими газами у ближній та середній інфрачервоній області (рис. 2.4–2.20). На рисунках спектри представляють собою залежності площі перерізу поглинання q_n і пропускання F від довжини хвилі λ .

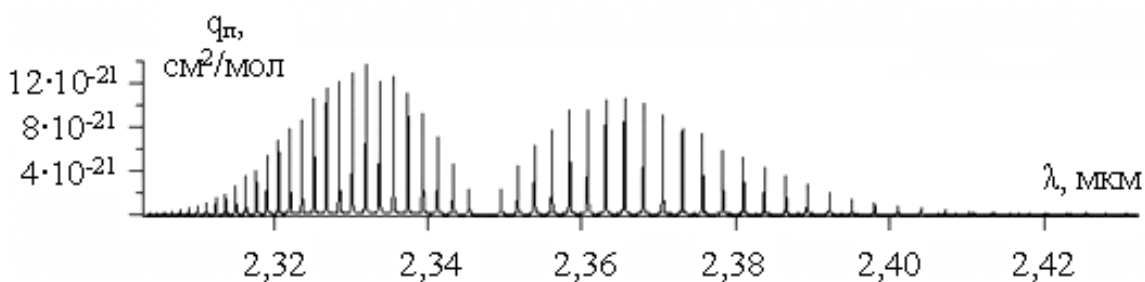


Рис. 2.4. Спектр поглинання CO в діапазоні 2,32–2,42 мкм

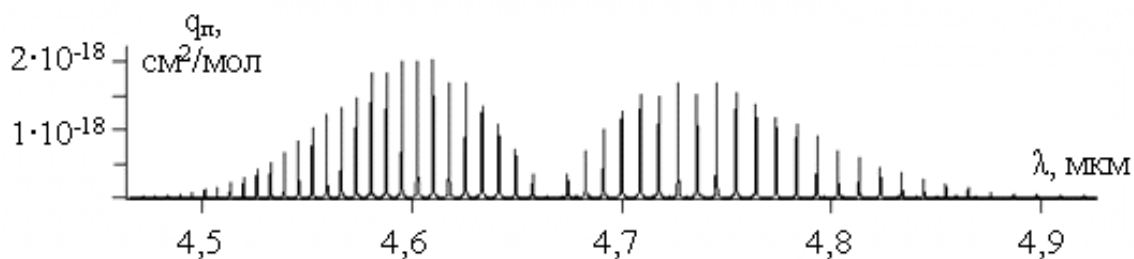


Рис. 2.5. Спектр поглинання CO в діапазоні 4,5–4,9 мкм

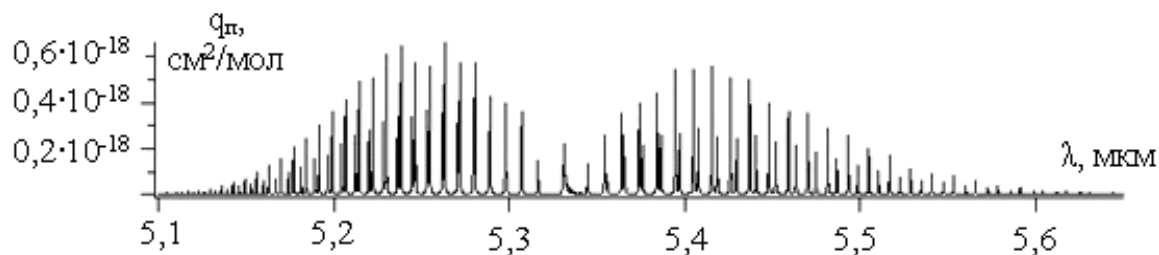


Рис. 2.6. Спектр поглинання NO в діапазоні 5,1–5,6 мкм

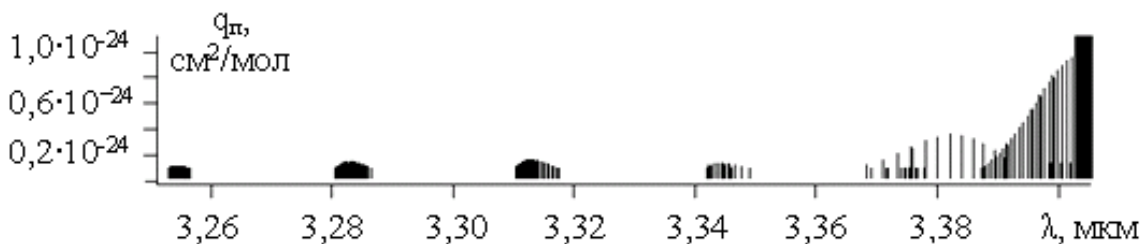


Рис. 2.7. Спектр поглинання NO₂ в діапазоні 3,26–3,4 мкм

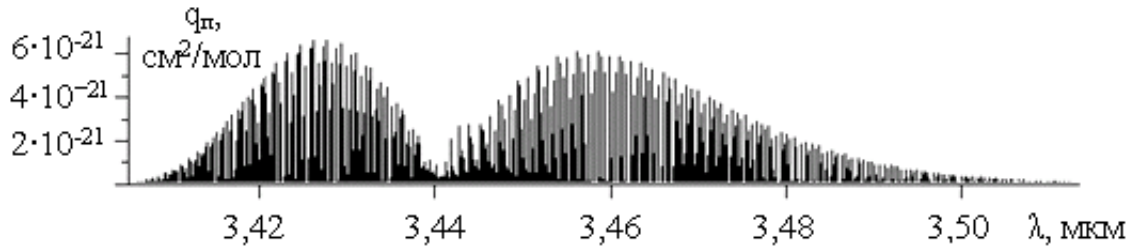


Рис. 2.8. Спектр поглинання NO_2 в діапазоні 3,4–3,5 мкм

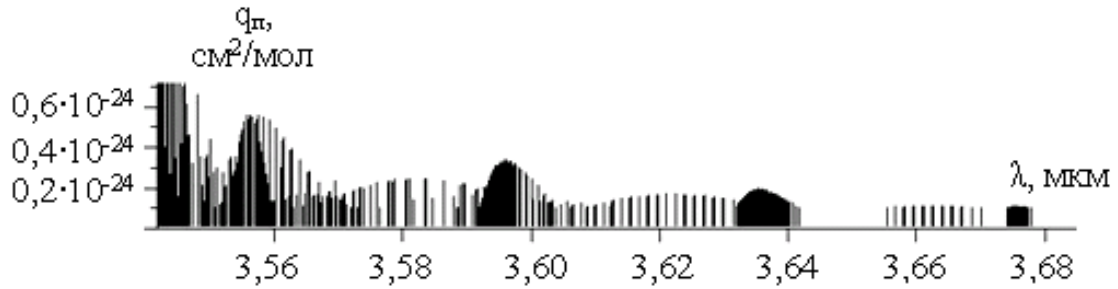


Рис 2.9. Спектр поглинання NO_2 в діапазоні 3,54–3,68 мкм

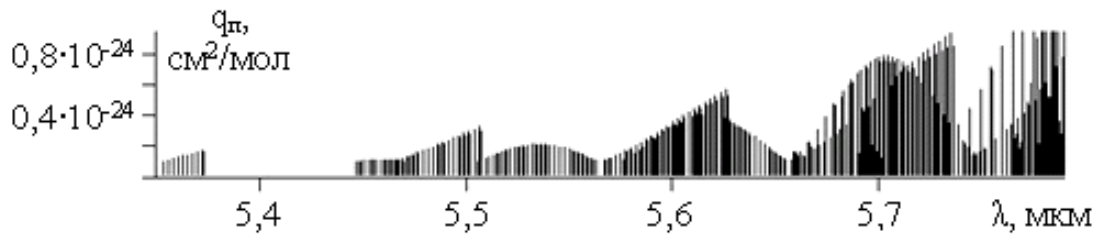


Рис 2.10. Спектр поглинання NO_2 в діапазоні 5,4–5,7 мкм

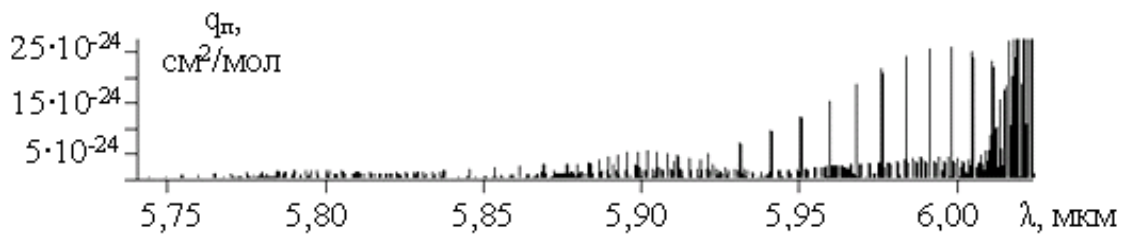


Рис. 2.11. Спектр поглинання NO_2 в діапазоні 5,75–6,0 мкм

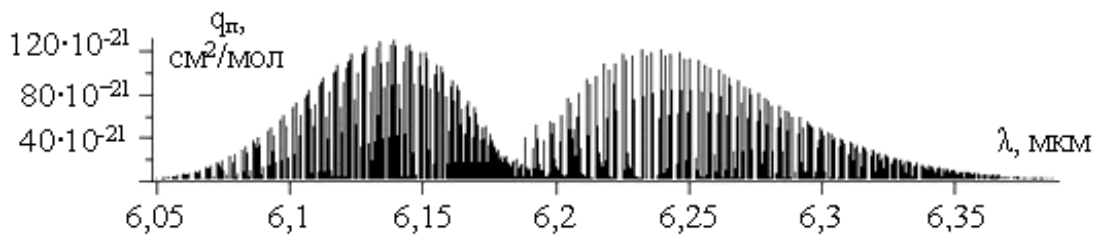


Рис 2.12. Спектр поглинання NO_2 в діапазоні 6,05–6,35 мкм

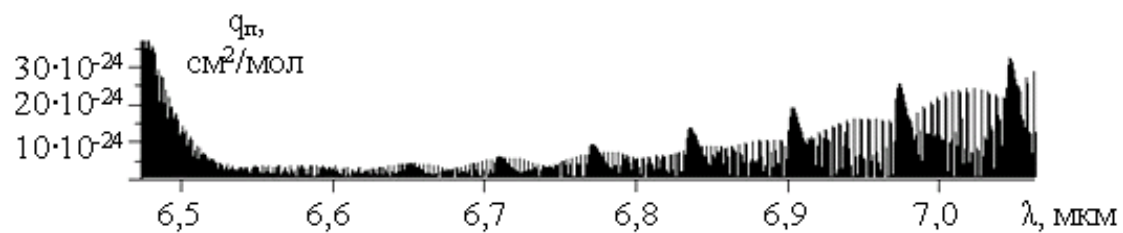


Рис. 2.13. Спектр поглинання NO_2 в діапазоні 6,5–7,0 мкм

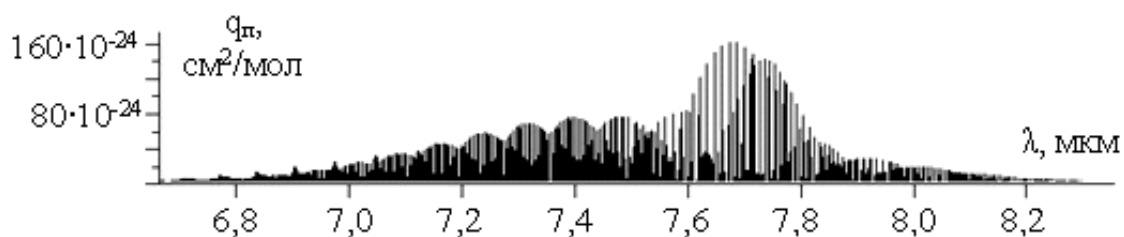


Рис. 2.14. Спектр поглинання NO_2 в діапазоні 6,8–8,2 мкм

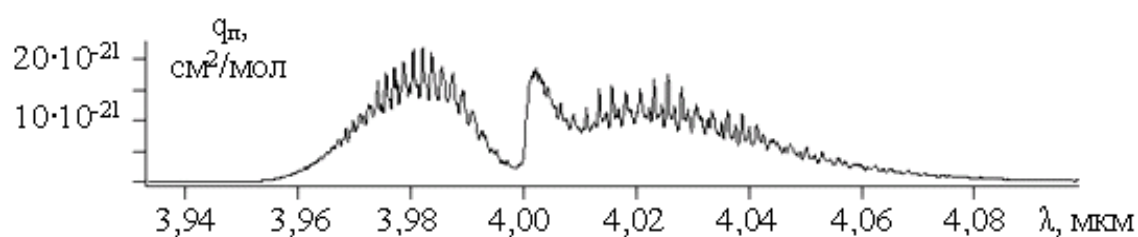


Рис. 2.15. Спектр поглинання SO_2 в діапазоні 3,94–4,08 мкм

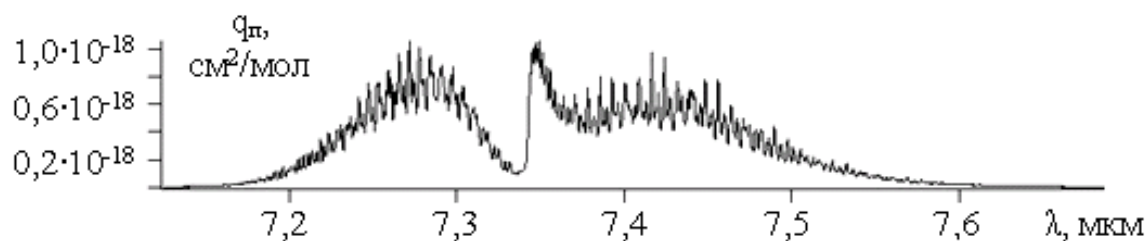


Рис. 2.16. Спектр поглинання SO_2 в діапазоні 7,2–7,6 мкм

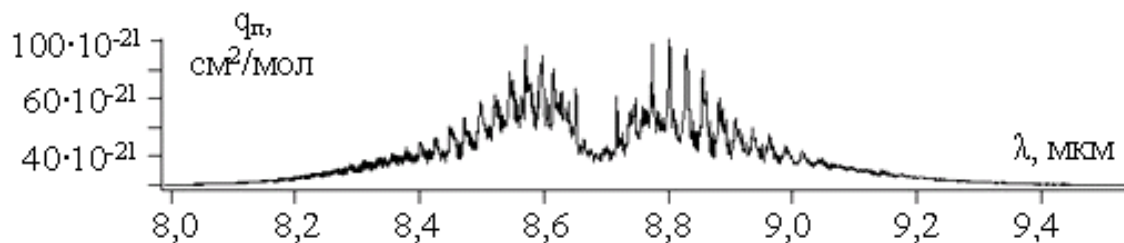


Рис. 2.17. Спектр поглинання SO_2 в діапазоні 8,0–9,4 мкм

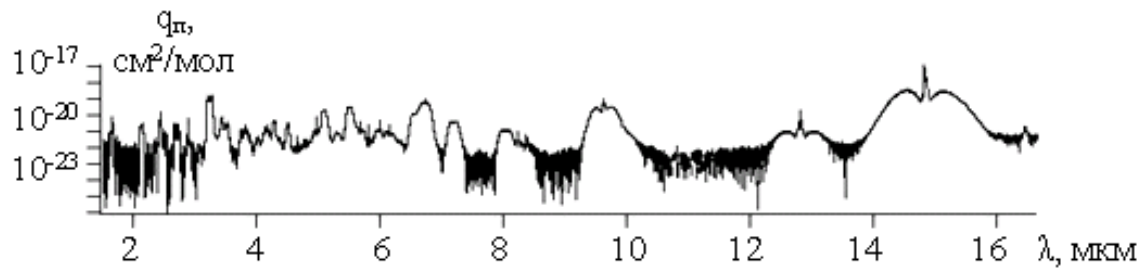


Рис. 2.18. Спектр поглинання бензену в діапазоні 2–16 мкм

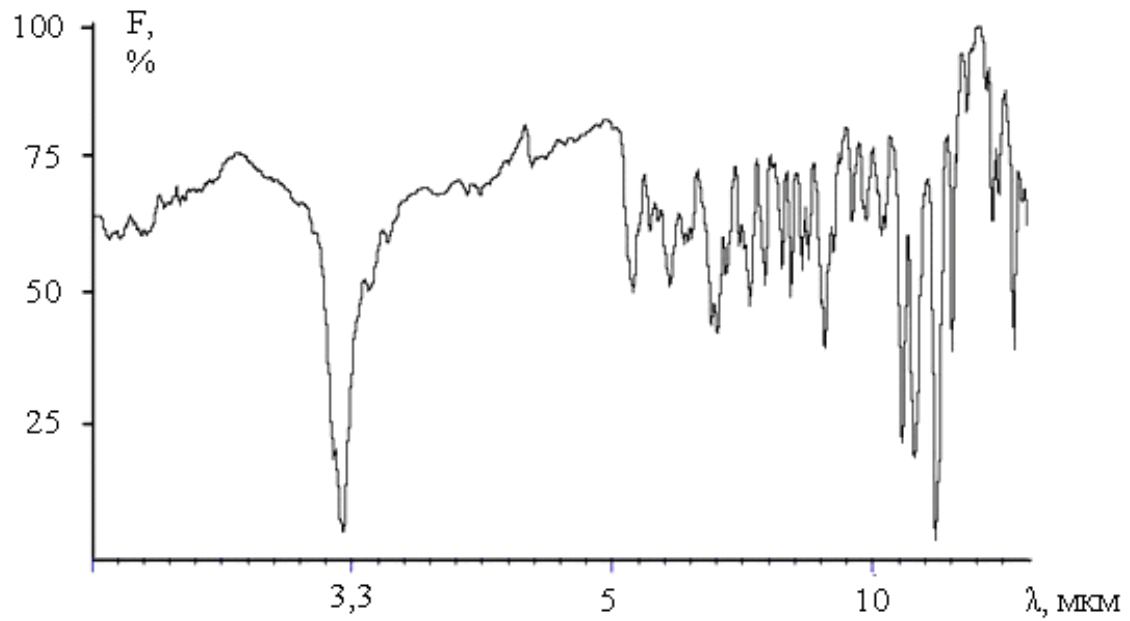


Рис. 2.19. Спектр поглинання бенз(а)пірену в діапазоні 2,5–20 мкм

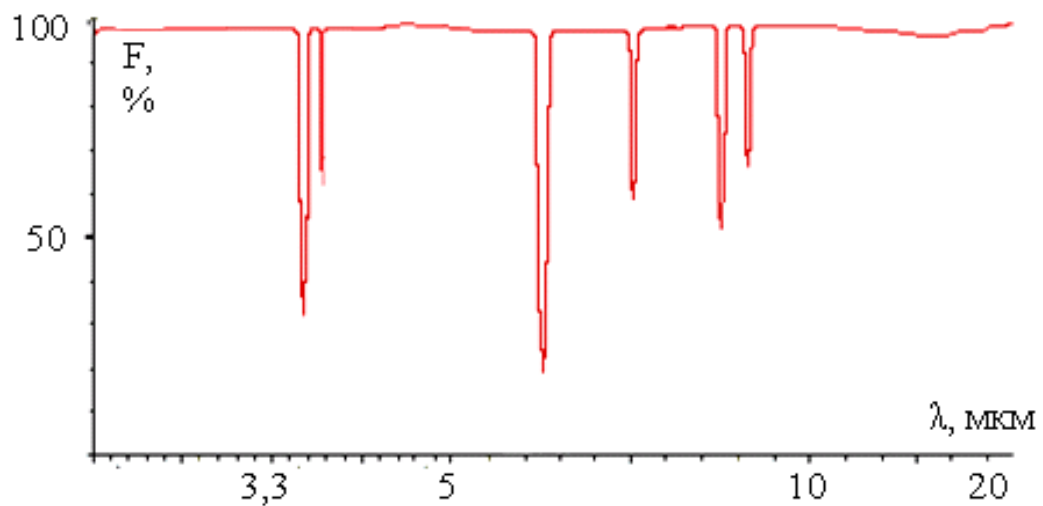


Рис. 2.20. Спектр поглинання формальдегіду в діапазоні 2,5–20 мкм

Використовуючи вищенаведені спектри, додаток В та дані [41, 74, 71, 72, 86–94], визначаємо найбільш інтенсивні смуги поглинання для визначуваних газів (табл. 2.2).

Таблиця 2.2

Смуги поглинання деяких газів

Газ	Сильні смуги, мкм	Середні смуги, мкм	Слабкі смуги, мкм
CO	4,67		2,35
NO	5,24 (5,21–5,68)		
NO ₂	6,17; 6,24; 7,58	4,51; 16,98	2,55; 2,78; 2,90; 3,09; 3,44; 3,75; 3,85; 4,05; 6,34; 7,28; 10,00
SO ₂	7,35; 8,77; 8,91		3,18; 3,90; 3,98; 4,34; 5,35; 5,68; 7,49
бензен	3,23; 6,73; 9,64; 14,90	5,09; 5,53	3,25; 3,50; 4,37; 5,25; 6,18; 7,26; 8,07; 8,75; 10,40
формальдегід	3,48; 3,60; 5,74; 6,65; 7,81; 8,57	3,36	4,81
бенз(а)пірен	3,28; 12,99; 4,9		

Отже, для чадного газу CO найкращою для вимірювань є довжина хвилі 4,67 мкм. Але слід враховувати, що поряд знаходиться слабка лінія поглинання парів води (4,63 мкм).

Оксид азоту NO найдоцільніше визначати на довжині хвилі 5,24 мкм. Хоча у цьому випадку сильно заважають лінії поглинання парів H₂O (5,21 мкм) та N₂O (5,32 мкм).

Діоксид азоту NO₂ має перспективну для вимірювань лінію поглинання 6,24 мкм. Недалеко знаходяться лінії поглинання парів води (6,14 і 6,18 мкм).

У діоксиду сірки SO₂ є кілька довжин хвиль, на яких відсутні заважаючі впливи інших газів. Це лінії 3,98 мкм, 7,35 мкм, 8,77 мкм. Біля них близько знаходяться смуги поглинання N₂O та CH₄, але вони на порядок менш інтенсивні). Враховуючи, що лінія 8,77 мкм є найінтенсивнішою, варто вибір зупинити саме на ній.

Для органічних забрудників найкраще підходять наступні лінії: бензен – 9,64 мкм; формальдегід – 3,62 мкм (поряд заходяться лінії поглинання метану – 3,56 мкм і 3,62 мкм, які мають у декілька разів меншу інтенсивність); без(а)пірен – 4,9 мкм (в районі цієї довжини хвилі також спостерігається слабе поглинання випромінювання парами води).

Як видно із вищенаведеного, у багатьох випадках характеристичні лінії поглинання визначуваних газів перекриваються або знаходяться досить близько біля ліній поглинання парів води. Тому для забезпечення відповідної точності вимірювань необхідно обладнати розроблену систему спеціальним поглиначем парів води (наприклад, CaF_2), а також високоточним джерелом випромінювання із якомога вужчою шириною спектру випромінювання.

РОЗДІЛ 3 МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПЕРЕНЕСЕННЯ ВИПРОМІНЮВАННЯ В ГАЗОНАПОВНЕНОМУ СФЕРИЧНОМУ ПЕРВИННОМУ ВИМІРЮВАЛЬНОМУ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ

3.1. Аналіз математичної моделі фізичних процесів поглинання випромінювання газами у інтегрувальній сфері

Під час поглинання випромінювання молекулами газу у них відбуваються енергетичні переходи. Такі переходи бувають самовільні і вимушені. При самовільних переходах молекули газу випромінюють незалежно одна від одної, тобто проміння, яке виділяє молекула газу внаслідок такого переходу є некогерентним. А при вимушених енергетичних переходах випромінювання молекул є когерентним.

Розглянемо взаємодію молекул газу та зовнішнього випромінювання як сукупність процесів поглинання та випромінювання енергії газом. При цьому ці два процеси характеризуються станами термодинамічної і променистої рівноваги, тобто між молекулами і випромінюванням відбувається постійний енергетичний обмін, а розподіл частинок за енергіями описується законом Больцмана:

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{h\nu_{21}}{kT}}, \quad (3.1)$$

де q_2 і q_1 – заселеності станів 2 і 1 відповідно (рис. 3.1); g_1 і g_2 – статистичні ймовірності перебування молекул газу у станах 1 і 2 відповідно; h – стала Планка; ν_{21} – частота переходу молекули газу із стану 2 в стан 1; k – стала Больцмана; T – температура.

На рис. 3.1 N_{21} , J_{21} і J_{12} – коефіцієнти Ейнштейна: N_{21} – ймовірність самовільного переходу молекул із стану 2 у стан 1 під дією падаючого випромінювання з інтенсивністю I_0 ; J_{12} – ймовірність того, що молекула, яка поглинула квант $h\nu$ ізотропного випромінювання з інтенсивністю $I_0 d\nu$ перейде у стан 2; J_{21} – ймовірність того, що моле-

кула, яка поглинула квант світла і перейшла у стан 2, повернеться у стан 1.

Ці коефіцієнти залежать тільки від частоти переходу ν_{21} .

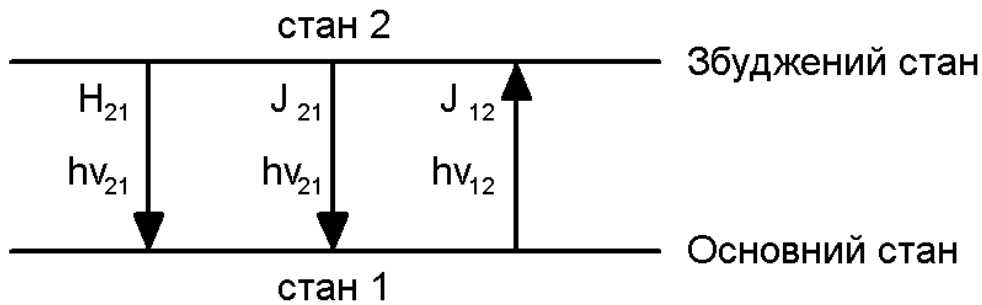


Рис. 3.1. До процесу взаємодії молекул газу із випромінюванням

Коефіцієнти знаходяться між собою у співвідношенні:

$$\left. \begin{aligned} \frac{H_{21}}{J_{12}} &= \frac{2h\nu_{21}^3 g_1}{c^2 g_2} \\ H_{21} &= J_{21} \frac{8\pi h \nu_{21}^3}{c^3} \\ \frac{J_{21}}{J_{12}} &= \frac{g_1}{g_2} \end{aligned} \right\} \quad (3.2)$$

При цьому

$$k_n \Delta\nu = J_{12} \frac{h\nu_{12}}{4\pi}, \quad (2.3)$$

де k_n – спектральний коефіцієнт поглинання; $\Delta\nu$ – ширина спектральної лінії.

Тоді підсилення і послаблення випромінювання на шляху dl у газі можна представити виразом:

$$\Delta\nu \frac{dI_\nu}{dl} = [q_2 (H_{21} + J_{21} I_\nu) - q_1 J_{12} I_\nu] \cdot \frac{h\nu_{21}}{4\pi}. \quad (3.4)$$

Поділивши (3.4) на $J_{12} \frac{h\nu_{21}}{4\pi}$ і використавши (3.1–3.3), отримаємо:

$$\frac{dI_\nu}{k_n dl} = - \left(q_1 - q_2 \frac{g_1}{g_2} \right) \cdot I_\nu + \frac{2h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{g_1}{g_2} \cdot q_2. \quad (3.5)$$

Перший доданок характеризує процес поглинання під час взаємодії молекул газу із зовнішнім випромінюванням, а другий – процес випромінювання.

Різниця між числом поглинань і випромінювань повинна дорівнювати швидкості зростання числа молекул у збудженому стані 2:

$$\left(q_1 - q_2 \frac{g_1}{g_2} \right) \cdot I_\nu - \frac{2h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{g_1}{g_2} \cdot q_2 = \frac{2h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{g_1}{g_2} \cdot \frac{dq_2}{H_{21} dt}, \quad (3.6)$$

де

$$I_\nu = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{g_1}{g_2} \frac{1}{q_1} \left(q_2 + \frac{dq_2}{H_{21} dt} \right) - \quad (3.7)$$

– середня інтенсивність випромінювання за час t .

Якщо $q_1 = \text{const}$, то вираз (3.4) можна представити у вигляді:

$$\frac{dI_\nu}{q_1 k_n dl} = -I_\nu + \frac{2h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{g_1}{g_2} \cdot \frac{q_2}{q_1}, \quad (3.8)$$

де

$$\frac{2h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{g_1}{g_2} \cdot \frac{q_2}{q_1} = N_\nu. \quad (3.9)$$

Тоді співвідношення (3.7–3.8) із врахуванням (3.9) після незначних перетворень набудуть вигляду:

$$\left. \begin{aligned} j_\nu(t, \tau) &= N_\nu(t, \tau) + \frac{dN_\nu(t, \tau)}{dt} \\ \zeta \cdot \frac{dI_\nu(t, \tau, \zeta)}{d\tau} &= I_\nu(t, \tau, \mu) - N_\nu(t, \tau) \end{aligned} \right\}, \quad (3.10)$$

де $t \square \frac{1}{H_{21}}$ – середній час існування молекул у збудженому стані; τ –

оптична товщина шару газу; $\mu = \cos \alpha$ – напрямок розсіяного потоку.

Отже, задача перенесення випромінювання крізь газ зводиться до спільного розв'язку системи рівнянь (3.10) перенесення випромінювання і променистої рівноваги.

3.2. Удосконалення математичної моделі перенесення випромінювання у оптичному сферичному перетворювачі

Для вдосконалення математичної моделі за основу візьмемо метод інтегральної сфери (випадок, коли досліджуваний зразок – газ – за-

повнює об'єм сфери). Враховуючи те, що в основі розроблюваного високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів буде лежати сферичний первинний вимірювальний перетворювач, то хоч ефект розсіювання і буде присутнім, однак він не буде інформативним. Розсіяне випромінювання знову буде відбиватись від стінок сфери і знову частково поглинатись газом, а частково розсіюватись і т. д. Тому другий член в правій частині рівняння (1.19) буде близько до нуля, а саме рівняння перетворюється у звичайний закон Бугера у диференційній формі:

$$\frac{dI_l}{d\tau} = -I_l, \quad (3.11)$$

де I_0 та I_l – відповідно інтенсивність падаючого випромінювання та випромінювання, яке пройшло шлях l в газовому середовищі (см).

Із закону Бугера, при введенні концентрації C (у нашому випадку газу), отримується закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$I_l = I_0 \cdot e^{-\varepsilon Cl}. \quad (3.12)$$

Показник послаблення ε являє собою суму двох складових:

$$\varepsilon = k_n + k_p, \quad (3.13)$$

де k_n та k_p – показники поглинання і розсіювання відповідно.

Завдяки врахованості сферою показника розсіювання другий доданок у формулі (3.13) зникає. Отже, (3.12) можна переписати у вигляді:

$$I_l = I_0 \cdot e^{-k_n Cl}. \quad (3.14)$$

Тепер, якщо концентрація виражається у моль/л, то показник поглинання k_n замінюється на молярний питомий показник поглинання χ (одиниці вимірювання – [л/(моль·см)]):

$$I_l = I_0 \cdot e^{-\chi Cl}. \quad (3.15)$$

Розглянемо основні фактори, які впливають на процес перенесення випромінювання і, відповідно, на вигляд математичної моделі.

1. Ефективний коефіцієнт відбивання внутрішніх стінок сфери буде мати вигляд [38]:

$$\rho = \rho' \cdot \frac{S_{роб}}{S}, \quad (3.16)$$

де ρ' – коефіцієнт відбиття шару нанесеного на внутрішню поверхню сфери матеріалу; $S_{роб}$ і S – робоча і повна поверхні сфери відповідно. Площа робочої поверхні визначається як

$$S_{роб} = S - S_{отв}, \quad (3.17)$$

де $S_{отв}$ – площа отворів.

Зрозуміло, що чим більше відношення $S_{роб}/S$, тим більше ρ і тим менші втрати випромінювання при перенесенні випромінювання та, відповідно, тим менша похибка вимірювань. Тому необхідно або зменшувати площу отворів до мінімуму, або збільшувати розмір сфери, а задача зводиться до вибору оптимального співвідношення $S_{роб}/S$.

Враховавши поправку на втрати випромінювання через неповне відбивання від внутрішніх стінок сфери, отримаємо вираз:

$$I_l = I_0 \cdot \exp \left(\frac{-C \cdot \chi \cdot l}{\rho' \cdot \frac{S - S_{отв}}{S}} \right). \quad (3.18)$$

2. Значення довжини шляху пучка випромінювання l , яке проходить через досліджуване середовище, визначається через кількість відбивань n пучка випромінювання від внутрішніх стінок сфери радіусом r . При цьому вважаємо досліджуване середовище однорідним, тому енергія у ньому поширюється по прямій лінії (променю) [95–97]. При цьому n являє собою число відбивань, після яких інтенсивність пучка випромінювання буде дорівнювати порогу чутливості приймача (рис. 3.2).

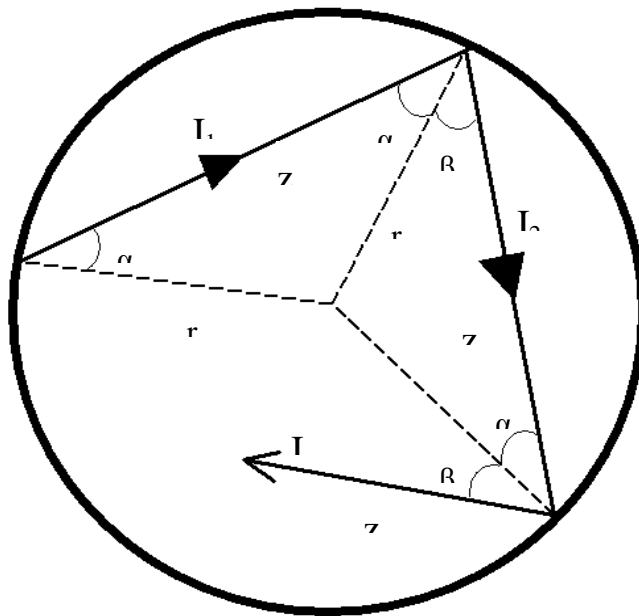


Рис. 3.2. До визначення довжини шляху пучка випромінювання через газове середовище у сферичному вимірювальному перетворювачі

Якщо припустити, що приймач може надійно зареєструвати 0,01 % від початкової інтенсивності випромінювання (це число може коливатись залежно від типу приймача і джерела випромінювання), то $I_n = 0,0001 \cdot I_1$, а також $I_n = I_1 \cdot (\rho')^n$. Останній вираз легко отримується, враховуючи, що $I_2 = I_1 \cdot \rho'$, $I_3 = I_2 \cdot (\rho')^2$ і т.д. Отже, можна записати наступне:

$$0,0001 = (\rho')^n, \quad (3.19)$$

звідки

$$n = -\frac{4}{\lg \rho'}. \quad (3.20)$$

Шукана довжина шляху l буде сумою шляхів пучка випромінювання від одного відбивання до наступного, тобто сумою відрізків z_1, z_2, \dots, z_n . Беручи до уваги, що кут падіння α пучка випромінювання на стінки сфери дорівнює куту відбивання β , неважко зрозуміти, що $z_1 = z_2 = \dots = z_n$.

Звідси отримуємо вираз:

$$l = z_n \cdot (n + 1). \quad (3.21)$$

Із рисунка визначаємо суму відрізків

$$z_n = 2r \cos \alpha. \quad (3.22)$$

Підставляючи у (2.21) формули (2.20) та (2.22), отримаємо:

$$l = 2r \cos \alpha \cdot \left(1 - \frac{4}{\lg \rho'}\right). \quad (3.23)$$

Отже, довжина пучка випромінювання, яке проходить через досліджуване середовище, буде змінюватись в залежності від значення ефективного коефіцієнта відбивання внутрішніх стінок сфери. При цьому математична модель перенесення випромінювання набуде вигляду:

$$I_l = I_0 \cdot \exp \left(\frac{-C \cdot \chi \cdot D \cdot \cos \alpha \cdot \left(1 - \frac{4}{\lg \rho'}\right)}{\rho' \cdot \frac{S - S_{\text{оме}}}{S}} \right), \quad (3.24)$$

де D – діаметр сфери ($D = 2r$).

3. Тиск P і температура T досліджуваного середовища впливають на процес поширення випромінювання за рахунок того, що при їх змі-

ні змінюється і значення показника поглинання χ . При цьому в інфрачервоній спектrophотометрії вплив тиску і температури враховується наступним чином: від тиску і, в меншій мірі, від зміни температури сильно залежить напівширина спектральної лінії поглинання, огинаюча спектру смуги теж прямо пропорційна зміні тиску і обернено пропорційна квадратному кореню зміни температури [74, 98, 99]. В свою чергу, форма контуру спектральних ліній (а з нею і їх напівширина) визначається головним чином дією наступних трьох ефектів:

- 1) радіаційним затуханням (природна ширина лінії);
- 2) ефектом Доплера;
- 3) зіткненням молекул.

Природна ширина настільки мала ($3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-1}$ [100]) у порівнянні із доплерівською, що нею можна знехтувати. Ефект Доплера полягає у тому, що частота випромінювання атома, який рухається в напрямку променя зору, зміщена відносно частоти випромінювання нерухомого атома на величину, яка називається доплерівським розширенням. Для контуру спектральної лінії, розширення в якій викликане тільки ефектом Доплера, отримуємо наступний вираз:

$$k_n(\nu) = \frac{s}{\sqrt{\pi} \gamma_D} e^{\left[-\left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D} \right)^2 \right]}, \quad (3.25)$$

де $k_n(\nu)$ – спектральний коефіцієнт поглинання на довжин хвилі із частотою ν ; s – інтенсивність лінії (стала для даної молекули газу на певній довжині хвилі), см^{-2} ; ν_0 – частота центру лінії поглинання, см^{-1} ; γ_D – доплерівська напівширина лінії, см^{-1} , яка визначається за формулою:

$$\gamma_D = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2wT \ln 2}{M}}, \quad (3.26)$$

де T – температура газу, К; M – молярна маса газу, розширення спектральної лінії якого визначається, г; c – швидкість світла, $\text{см}/\text{с}$; w – стала Больцмана ($1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}/\text{К}$) [98, 101].

Як видно із формули (3.26), γ_D не залежить від тиску і майже не залежить від температури.

Розширення ліній, зумовлене зіткненням молекул, описується рядом теорій. У даному випадку також мають місце впливи сил Ван-дер-Ваальса та міжатомних електричних полів. Найпростіший і найпоширеніший вираз для коефіцієнта поглинання у випадку, коли розширення спектральних ліній поглинання зумовлене лише зіткненням молекул, дає теорія Лоренца [68]:

$$k_n(\nu) = \frac{s}{\pi} \cdot \frac{\gamma_L}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma_L^2}, \quad (3.27)$$

де γ_L – лоренцівська напівширина лінії.

Цей параметр напряму обумовлений тиском: із ростом тиску зростає інтенсивність зіткнень і, відповідно, тим більше розширення лінії.

Напівширина лінії:

$$\gamma_L = \frac{1}{2\pi t}, \quad (3.28)$$

де t – час життя у збудженому стані поглинаючої молекули.

Із кінетичної теорії газів отримується вираз:

$$\gamma_L = \sum_i C_i \cdot \sigma_i^2 \left[\frac{2wT}{\pi} \cdot \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{M_i} \right) \right]^{1/2}, \quad (3.29)$$

де C_i – концентрація молекул i -го типу; σ_i – ефективна відстань між збудженою молекулою і молекулою i -го типу; M і M_i – маси вказаних молекул [102].

У [103] дається дещо інший вираз для напівширини лінії при зіткненнях різнорідних частинок:

$$\gamma_L \approx 7,5 \cdot 10^{19} \frac{P \delta^2}{\sqrt{MT}}, \quad (3.30)$$

де δ^2 – ефективний переріз співудару, см^2 ; P – тиск в одиницях вимірювання [бар].

Для багатьох задач в інфрачервоній області спектру P можна визначити як повний тиск. Однак, у деяких випадках [104] беруть ефективний тиск P_e , який дорівнює повному тиску плюс деяка константа, помножена на парціальний тиск поглинаючого газу:

$$P_e = P + (G - 1) \cdot P_a, \quad (3.31)$$

де P_a – парціальний тиск поглинаючого газу; P – повний тиск; G – коефіцієнт власного розширення газу.

Як видно, лоренцівська ширина лінії пропорційна тиску і перерізу співудару.

У більш простій формі лоренцівська напівширина лінії для суміші двох газів записується наступним виразом:

$$\gamma_L = \gamma_L^0 \cdot \frac{P}{P_0} \sqrt{\frac{T_0}{T}}, \quad (3.32)$$

де γ_L^0 – напівширина лінії при нормальних умовах ($P_0 = 1$ атм, $T_0 = 273,16$ К). Найбільш ймовірне для атмосферних газів значення $\gamma_L^0 = 0,08$ см⁻¹ [75].

В багатьох практично важливих випадках необхідно враховувати розширення ліній за рахунок обох ефектів одночасно. В цьому випадку вираз для спектрального коефіцієнта поглинання має вигляд [99]:

$$k_n(\nu) = \frac{p \cdot y}{\pi} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{y^2 + (x-t)^2} dt, \quad (3.33)$$

де p , y , x – параметри, які визначаються за формулами:

$$p = \frac{s}{\gamma_D} \cdot \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}; \quad y = \frac{\gamma_L}{\gamma_D} \cdot \sqrt{\ln 2}; \quad x = \frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D} \cdot \sqrt{\ln 2}. \quad (3.34)$$

Втім, сумісна дія доплерівського та лоренцівського розширень проявляється практично лише на певній відстані від поверхні землі. У приземному повітрі впливом доплерівського розширення можна знехтувати. Тому в умовах, при яких будуть проводитись наші вимірювання, для визначення коефіцієнта поглинання будемо користуватись формулою (3.27).

Тепер врахуємо вираз для значення $k_n(\nu)$ у нашій моделі (3.24). Для цього слід перейти до молярного показника поглинання χ .

При цьому молярний і спектральний показники поглинання знаходяться між собою у наступній залежності:

$$\chi = k_n(\nu) \cdot \frac{V}{\mu}, \quad (3.35)$$

де V – об'єм газу, л; μ – кількість молів газу:

$$\mu = \frac{V_0}{V_m}, \quad (3.36)$$

де $V_m = 22,4$ л/моль – об'єм 1 моля газу за нормальних умов (молярний об'єм); V_0 – об'єм, який займає аналізований газ за нормальних умов, л.

Використовуючи закон Клапейрона–Менделєєва, маємо:

$$PV = \mu RT, \quad (3.37)$$

де R – універсальна газова стала, і розв'язуючи систему рівнянь

$$\begin{cases} PV = \mu RT; \\ P_0 V_0 = \mu RT_0, \end{cases} \quad (3.38)$$

де P_0 і T_0 – тиск і температура газу за нормальних умов, отримаємо:

$$V_0 = \frac{PVT_0}{TP_0}. \quad (3.39)$$

Підставляючи (3.39) у (3.36), а також беручи до уваги, що $P_0 = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$, а $T_0 = 273 \text{ К}$, визначаємо:

$$\mu = 1,202 \cdot 10^{-4} \frac{PV}{T}. \quad (3.40)$$

Отриманий вираз підставляємо у (3.35):

$$\chi = k_n(\nu) \cdot \frac{8319,4675 \cdot T}{P}. \quad (3.41)$$

Тоді загальний вигляд моделі буде наступним:

$$I_l = I_0 \cdot \exp \left(\frac{-C \cdot k_n(\nu) \cdot \frac{8319,4675 \cdot T}{P} \cdot D \cdot \cos \alpha \cdot \left(1 - \frac{4}{\lg \rho'}\right)}{\rho' \cdot \frac{S - S_{омс}}{S}} \right). \quad (3.42)$$

Оскільки у формулі (3.42) концентрація газу C виражена у моль/л, а стандартизованою одиницею вимірювання концентрації є мг/м^3 , то необхідно у дану формулу ввести поправочний коефіцієнт:

$$C' = C \cdot M \cdot 10^6, \quad (3.43)$$

де C' – концентрація газу, виражена у мг/м^3 ; M – молярна маса досліджуваного газу, г/моль .

Тоді модель набуде наступного вигляду:

$$I_l = I_0 \cdot \exp \left(\frac{-C' \cdot k_n(\nu) \cdot \frac{8319,4675 \cdot T}{P} \cdot D \cdot \cos \alpha \cdot \left(1 - \frac{4}{\lg \rho'}\right)}{M \cdot 10^6 \cdot \rho' \cdot \frac{S - S_{омс}}{S}} \right). \quad (3.44)$$

Результати моделювання представлені на рис. 3.3.

Таким чином, отримана математична модель перенесення випромінювання у сферичному первинному перетворювачі високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів [104], яка враховує основні фактори, що впливають на точність значення вимірюваної величини, а, відповідно, на коректність визначення концентрації газу як основного інформативного параметра.

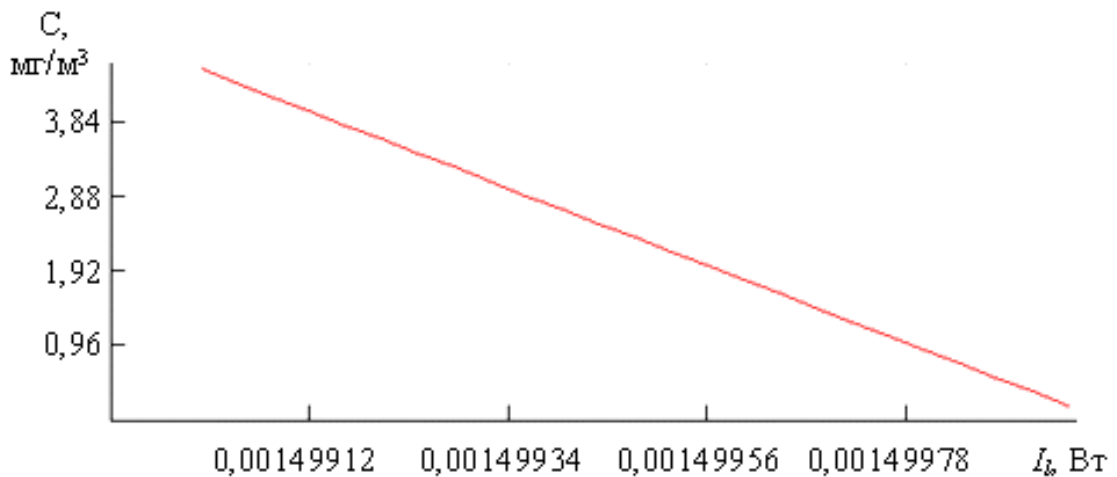


Рис. 3.3. Моделювання залежності концентрації газу від інтенсивності випромінювання, яке пройшло через інтегровальну сферу

3.3. Дослідження умов вимірювань малих концентрацій газів з використанням інтегровальної сфери

Однією із основних характеристик будь-якої вимірювальної системи, безперечно, є її точність. Як відомо, для забезпечення високої точності вимірювань необхідне врахування впливу усіх можливих факторів на сам процес вимірювання. Але так як дослідження усіх факторів на практиці виявляється часто дуже складним, а часом і неможливим завданням, то, зазвичай, проводять аналіз лише головних, найбільш суттєвих впливових величин.

Отримавши модель перенесення випромінювання у сферичному первинному перетворювачі, розглянемо, яким чином умови проведення вимірювань із використанням інтегровальної сфери можуть впливати на інформативний параметр, на інші складові математичної моделі та на процес вимірювання взагалі.

Виходячи із рівнянь (3.17, 3.32), величину інтенсивності випромінювання I_l , що потрапляє на приймач, можна представити у вигляді функції $I_l = f(C, T, P, D, \alpha, \rho', S_{ome})$. Тому проаналізуємо внесок кожної із впливових величин. Для зручності замість параметра I_l будемо використовувати $I_n = I - I_l$ – частину інтенсивності випромінювання, поглинутого досліджуванним газом, якщо початкове випромінювання прийняти за 1. У всіх випадках для моделювання буде використовуватись газ діоксид сірки SO_2 із концентрацією 10^{-6} моль/л (64 мг/м^3).

По-перше, очевидно, що із збільшенням діаметру сфери зростає і довжина шляху пучка випромінювання і, відповідно, тим більше молекул визначуваного газу поглинають випромінювання і виявляють себе. Таким чином можна досягти нижчого порогу чутливості. Як ви-

дно із рис. 3.4, максимальне поглинання спостерігається при якомога більшому діаметрі сфери та якнайменшій площі робочих отворів. Втім, нескінченно зменшувати розміри отворів неможливо, а найреальнішим на сьогодні значенням є розмір радіусу одного отвору порядку 5 мм. Що ж стосується діаметру сфери, то тут слід вибирати між зниженням порогу чутливості засобу контролю і його мінімізацією та шукати найоптимальніший баланс.

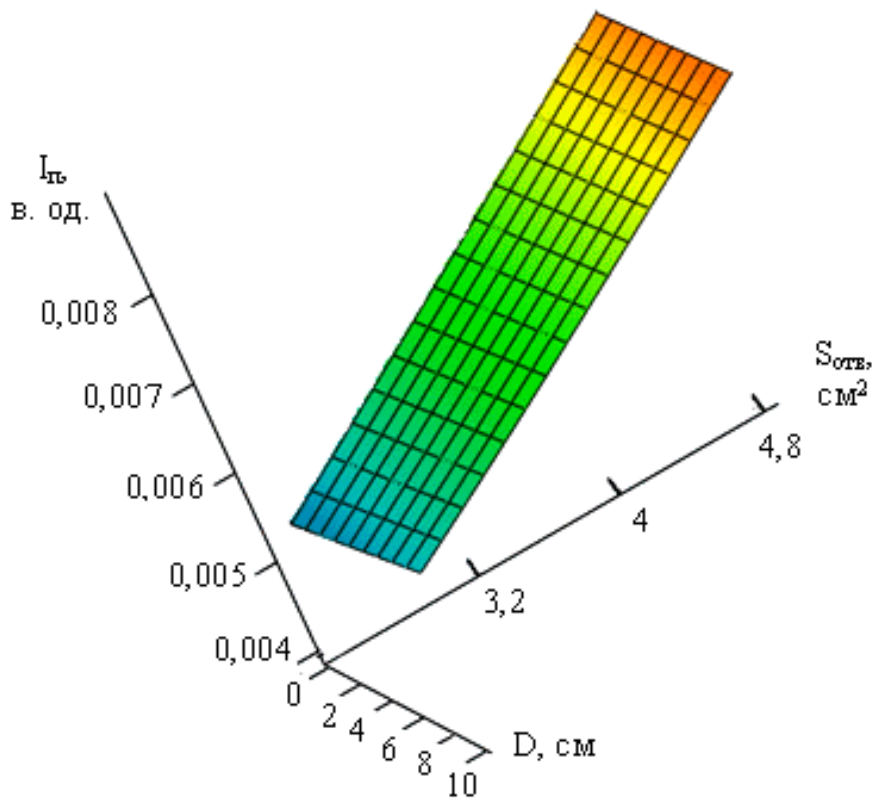


Рис. 3.4. Залежність частки інтенсивності поглинутого випромінювання I_n (тут і далі у відносних одиницях) від діаметра сфери D і площі робочих отворів $S_{отв}$

По-друге, виявлено залежність результату вимірювань від кута α , під яким випромінювання входить до сферичного перетворювача (рис. 3.5). Із його збільшенням зменшується довжина шляху пучка випромінювання всередині сфери. І тому випромінювання буде менше поглинатись молекулами досліджуваного газу. А, отже, й інтенсивність випромінювання, яке попадає на приймач, буде більшою. У нашому випадку це небажано, оскільки буде зменшуватись частка поглинутого випромінювання (різниця між початковою інтенсивністю і тою, яка потрапляє на приймач). А це призведе до зниження чутливості у 1,5–2 рази. Тому при вимірюваннях краще забезпечувати якомога менший кут падіння α на стінки сфери.

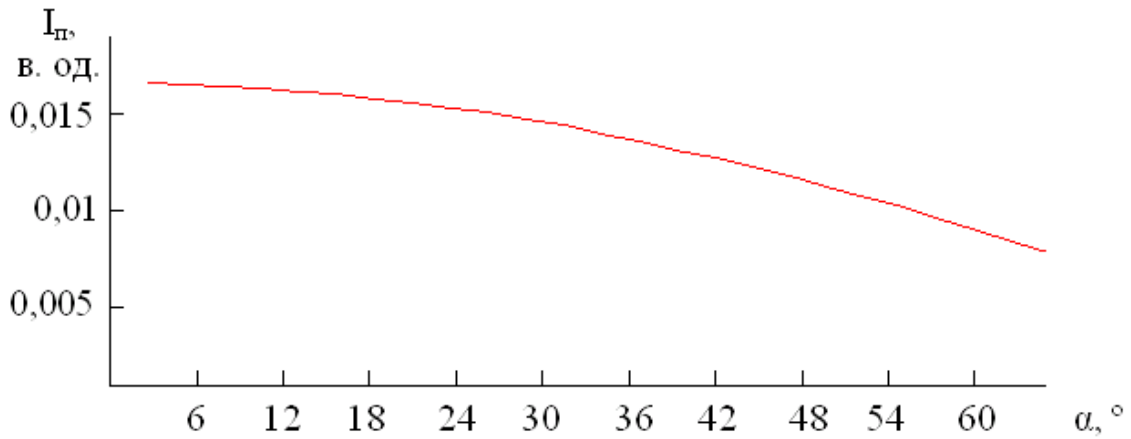


Рис. 3.5. Залежність частки інтенсивності поглинутого випромінювання I_n від кута α падіння пучка випромінювання на стінки сфери

Слід зазначити, що на невеликих кутах α особливо помітне збільшення інтенсивності поглинання випромінювання при зростанні діаметру сфери, а при більших кутах поглинання зростає більш плавно (рис. 3.6).

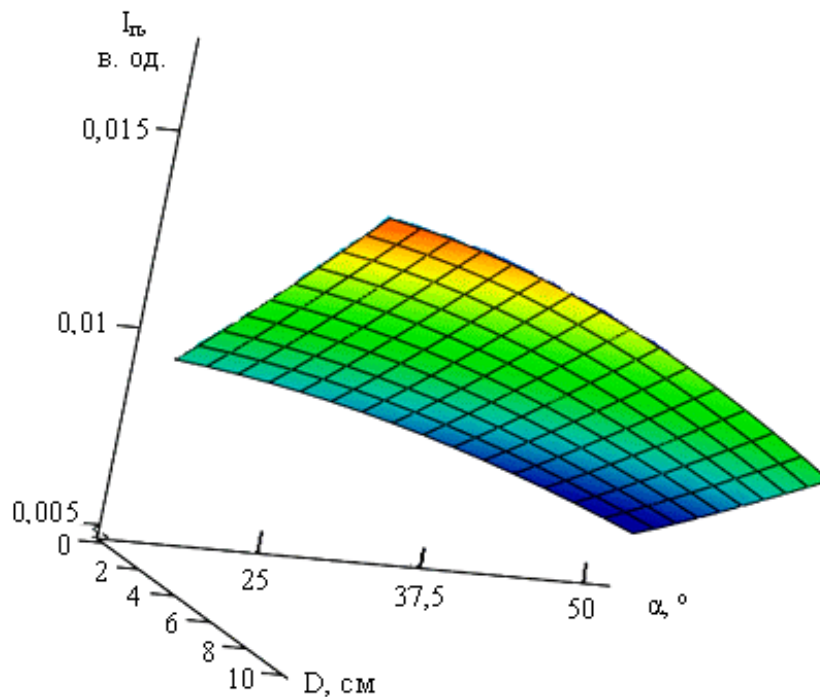


Рис. 3.6. Залежність інтенсивності поглинутого випромінювання I_n від діаметра сфери D і кута α падіння пучка випромінювання на стінки сфери

Тому, по можливості, слід забезпечити таке розташування джерела випромінювання, при якому кут падіння пучка випромінювання на стінки сфери мав би значення менше 25° , щоб порівняно невеликою зміною розмірів сфери можна було досягти значно нижчого порогу чутливості.

Як було розглянуто при виведенні математичної моделі у попередньому пункті даного розділу, при зростанні коефіцієнта відбивання внутрішніх стінок сфери ρ' збільшується поглинання випромінювання досліджуванним газом, а відтак і чутливість вимірювань. Особливо це спостерігається при наближенні значення ρ' до 1. Ця залежність проілюстрована на рис. 3.7.

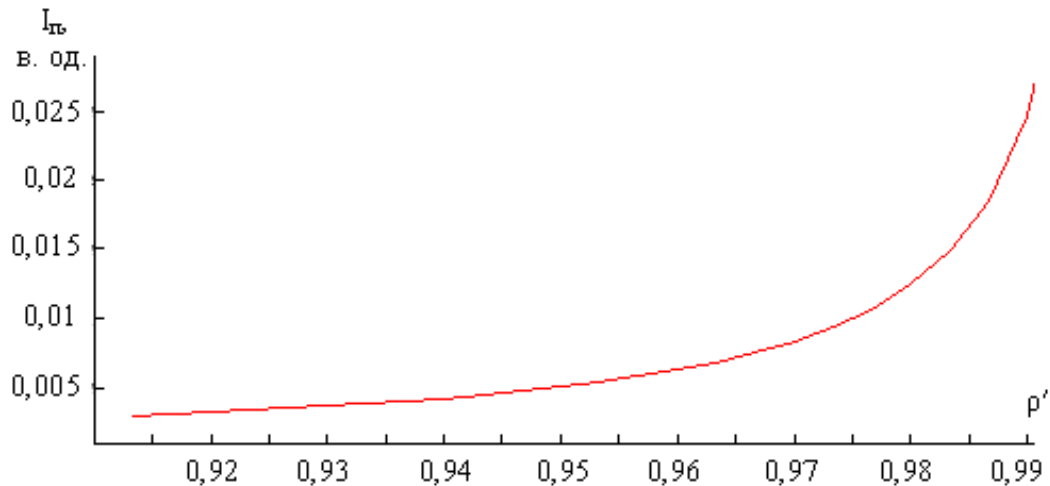


Рис. 3.7. Залежність інтенсивності поглинутого випромінювання I_n від коефіцієнта відбивання внутрішніх стінок сфери ρ'

Також із аналізу видно, що збільшення діаметру сфери є практично безрезультатним при великих концентраціях визначуваного газу (рис. 3.8), при цьому практично все випромінювання поглинається досліджуванним газом. А вплив діаметру стає помітним лише, починаючи із значення концентрації близько 1 г/м^3 . Наприклад, при концентрації діоксиду сірки 1 г/м^3 кількість поглинутого випромінювання складає 0,5–0,9 від початкової інтенсивності залежно від діаметру сфери. А для більших концентрацій зміна інтенсивності випромінювання при середньому значенні діаметра (10 см) складає усього $9 \cdot 10^{-12}$ частин. Таку невелику зміну енергії приймач зареєструвати не зможе.

Аналогічна ситуація, як видно із рис. 3.9, і з впливом кута α падіння пучка випромінювання на стінки сфери.

Нарешті, варто відзначити коливання температури середовища та тиску, що спричиняють зміни у поглинанні випромінювання молекулами досліджуваного газу. Інтенсивність поглинання при зростанні температури зростає (рис. 3.10), а при збільшенні тиску – падає (рис. 3.11).

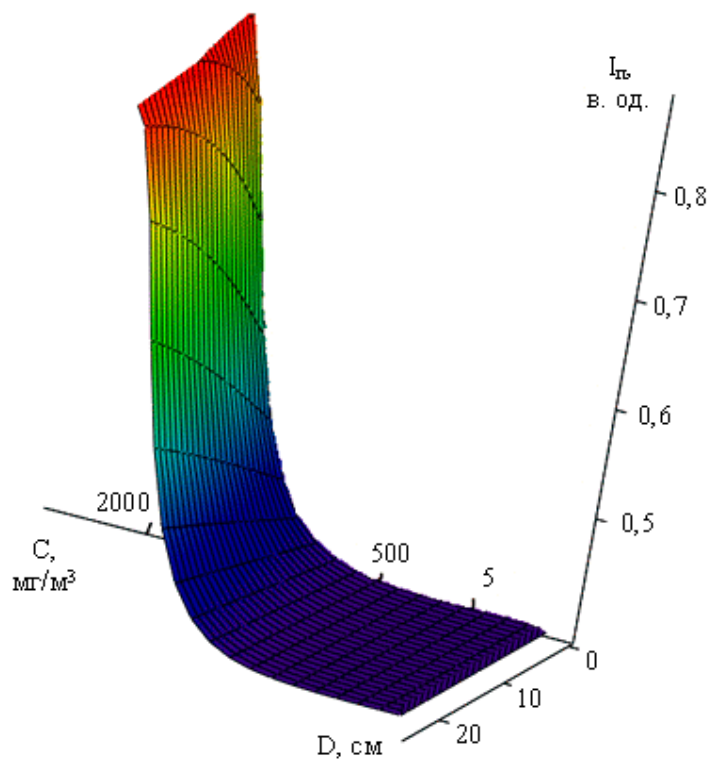


Рис. 3.8. Залежність інтенсивності поглинутого випромінювання I_n від діаметра сфери D і концентрації визначуваного газу C

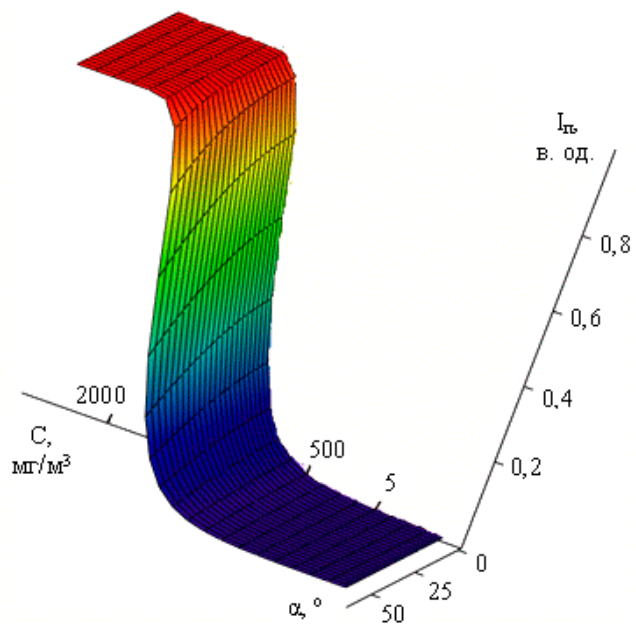


Рис. 3.9. Залежність інтенсивності поглинутого випромінювання I_n від кута α падіння пучка випромінювання на стінки сфери і концентрації C визначуваного газу

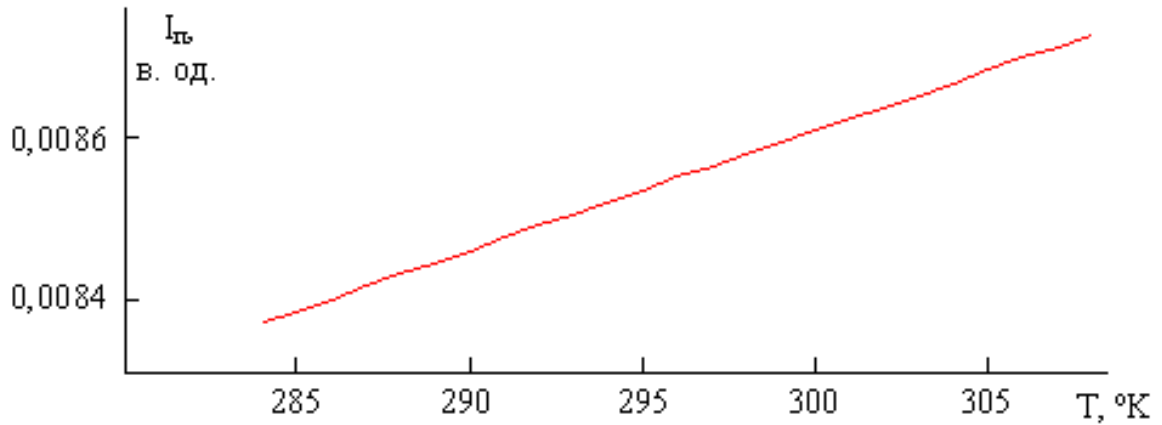


Рис. 3.10. Залежність інтенсивності поглинутого випромінювання I_n від температури середовища T

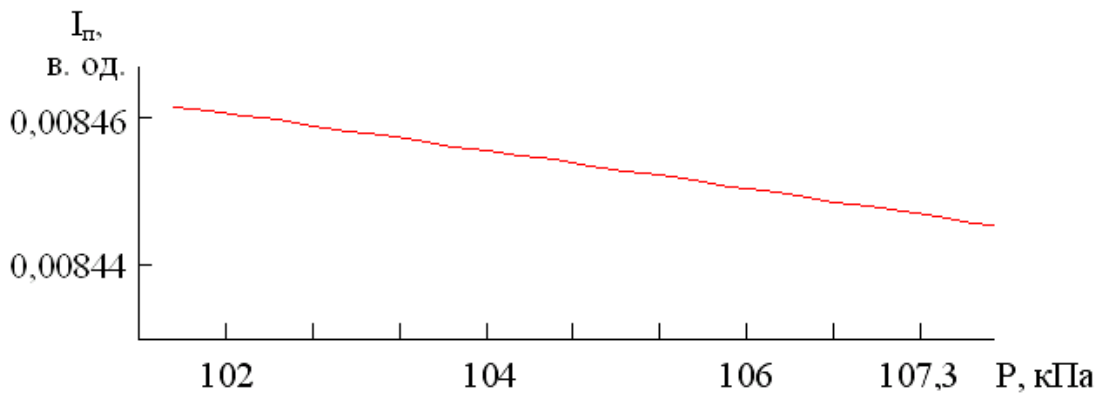


Рис. 3.11. Залежність інтенсивності поглинутого випромінювання I_n від тиску середовища P

Втім, вплив даних параметрів є незначним у порівнянні із впливом інших складових математичної моделі [105, 106]. Особливо це стосується тиску середовища, коливання якого викликають зміну інтенсивності випромінювання на декілька порядків меншу, ніж, наприклад, зміна кута падіння пучка випромінювання на стінки сфери (рис. 3.12). Однак у будь-якому випадку врахування і тиску, і температури є важливим для забезпечення високої точності вимірювань.

Із рис. 3.12 видно, що температура середовища помітніше впливає на значення інтенсивності випромінювання на менших кутах α . Це слід мати на увазі при проведенні вимірювань.

Якщо проаналізувати вплив решти параметрів математичної моделі, то можна побачити, що їх вплив на інтенсивність випромінювання залишається майже без змін при різних температурах і тисках, оскільки корекції, які вносяться останніми, є незначними і на декілька порядків менші чутливості запропонованого засобу контролю малих концентрацій газів.

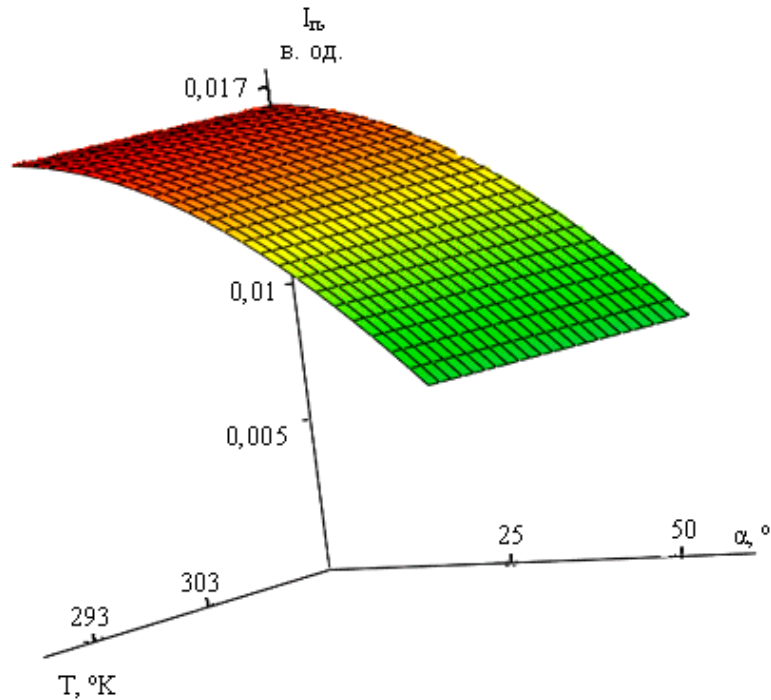


Рис. 3.12. Залежність інтенсивності поглинутого випромінювання I_n від кута падіння пучка випромінювання на стінки сфери і температури T середовища

3.4. Оцінювання похибок вимірювального перетворення

Одним із етапів дослідження метрологічних характеристик розробленого засобу контролю є теоретична оцінка похибок вимірювального перетворення концентрації газів.

Оскільки принцип дії засобу ґрунтується на методі інфрачервоної абсорбційної спектроскопії, то концентрація досліджуваних газів визначається через вимірювання інтенсивності поглинутого газом випромінювання. Отже, у даному випадку ми маємо справу із опосередкованими вимірюваннями.

Для оцінювання похибок вимірювального перетворення використаємо методику, викладену в [107]. Спочатку розглянемо математичну модель перенесення випромінювання через сферичний первинний вимірювальний перетворювач, заповнений досліджуваним газом:

$$C = -\rho' \cdot \frac{S - S_{\text{омс}}}{S} \cdot \frac{M \cdot 10^6 \cdot \ln \frac{I_l}{I_0}}{k_n(\nu) \cdot \frac{8319,4675 \cdot T}{P} \cdot D \cdot \cos(\alpha) \cdot \left(1 - \frac{4}{\lg \rho'}\right)}. \quad (3.45)$$

В нашому випадку функція перетворення даного опосередкованого вимірювання матиме вигляд (рис. 3.13):

$$y = f(\bar{x}, \bar{f}) = f(x_1, x_2, x_3, f_1, f_2, f_3, f_4). \quad (3.46)$$

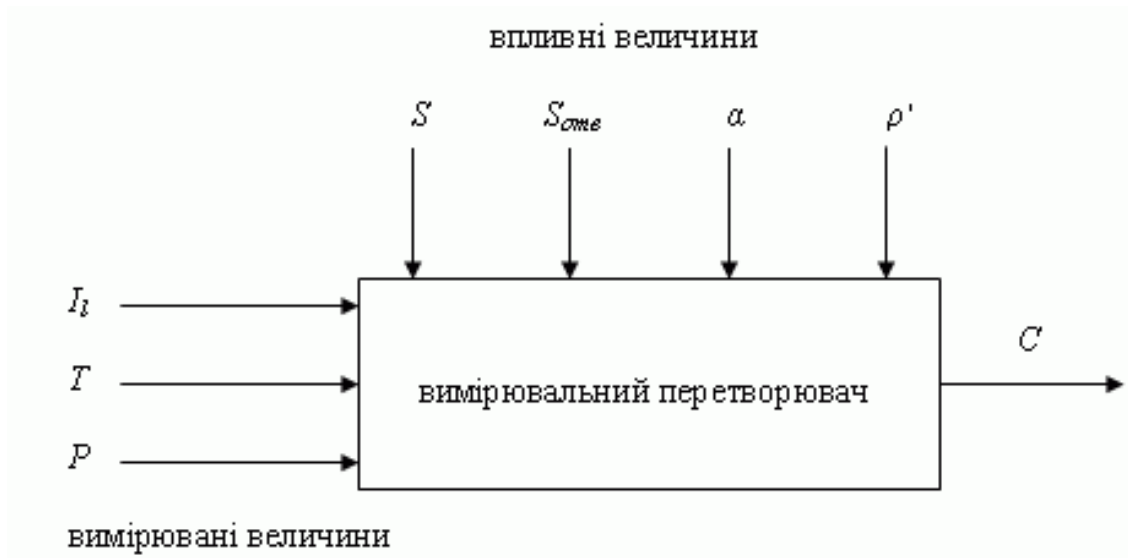


Рис. 3.13. Вимірювані та впливні величини процесу визначення концентрації газів

Розклавши (3.46) в ряд Тейлора, матимемо:

$$y = f(\bar{x}_n) + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot (x_i - x_{in}) + \sum_{i=1}^4 \frac{\partial y}{\partial f_i} \cdot (f_i - f_{in}) + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^4 \frac{\partial^2 y}{\partial x_i \partial f_j} \times \\ \times (x_i - x_{in}) \cdot (f_j - f_{in}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 y}{\partial x_i \partial x_j} \cdot (x_i - x_{in}) \cdot (x_j - x_{jn}) + \quad (3.47) \\ + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 \frac{\partial^2 y}{\partial f_i \partial f_j} \cdot (f_i - f_{in}) \cdot (f_j - f_{jn}) + \dots$$

Індекс n біля функцій і параметрів означає їх номінальне значення. При цьому із (3.45) можна виділити такі номінальні коефіцієнти перетворення:

$$s_1 = \frac{\partial C}{\partial I_i} - \text{чутливість } C \text{ по } I_i; \quad s_2 = \frac{\partial C}{\partial T} - \text{чутливість } C \text{ по } T;$$

$$s_3 = \frac{\partial C}{\partial P} - \text{чутливість } C \text{ по } P.$$

На рис. 3.14–3.16 показані залежності чутливостей s_1 , s_2 , s_3 від вимірюваних величин (інтенсивності поглинутого випромінювання, температури і тиску).

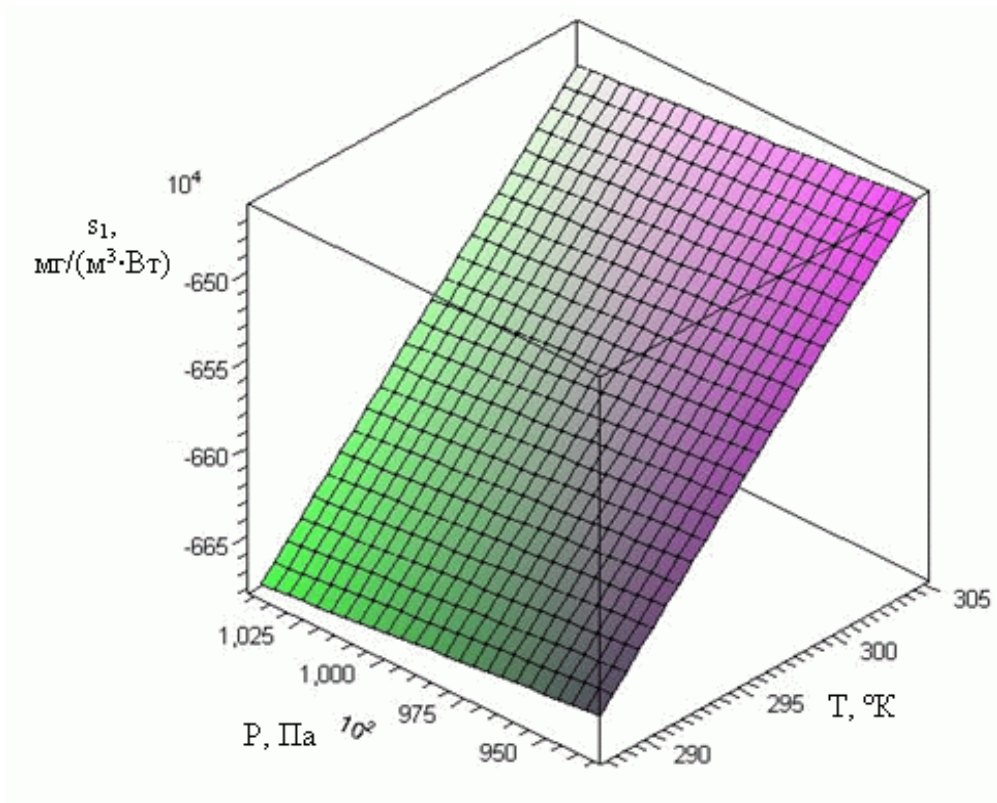


Рис. 3.14. Залежність $s_1(I, T, P)$ при $I_l = 0,919$ мВт

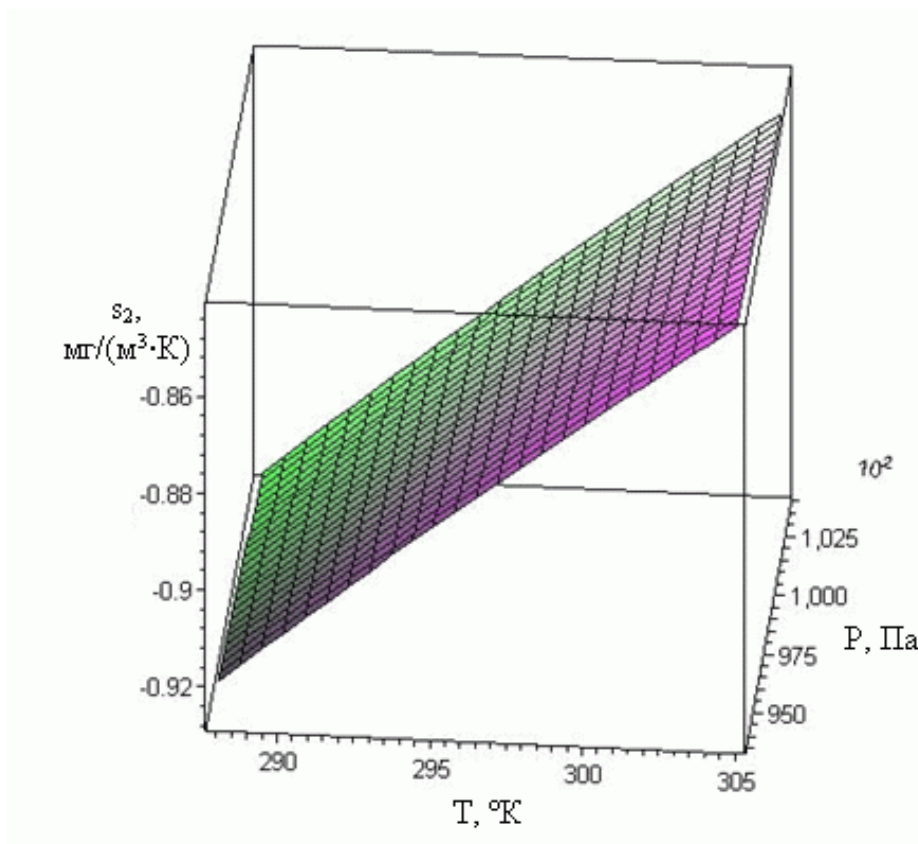


Рис. 3.15. Залежність $s_2(I, T, P)$ при $I_l = 0,919$ мВт

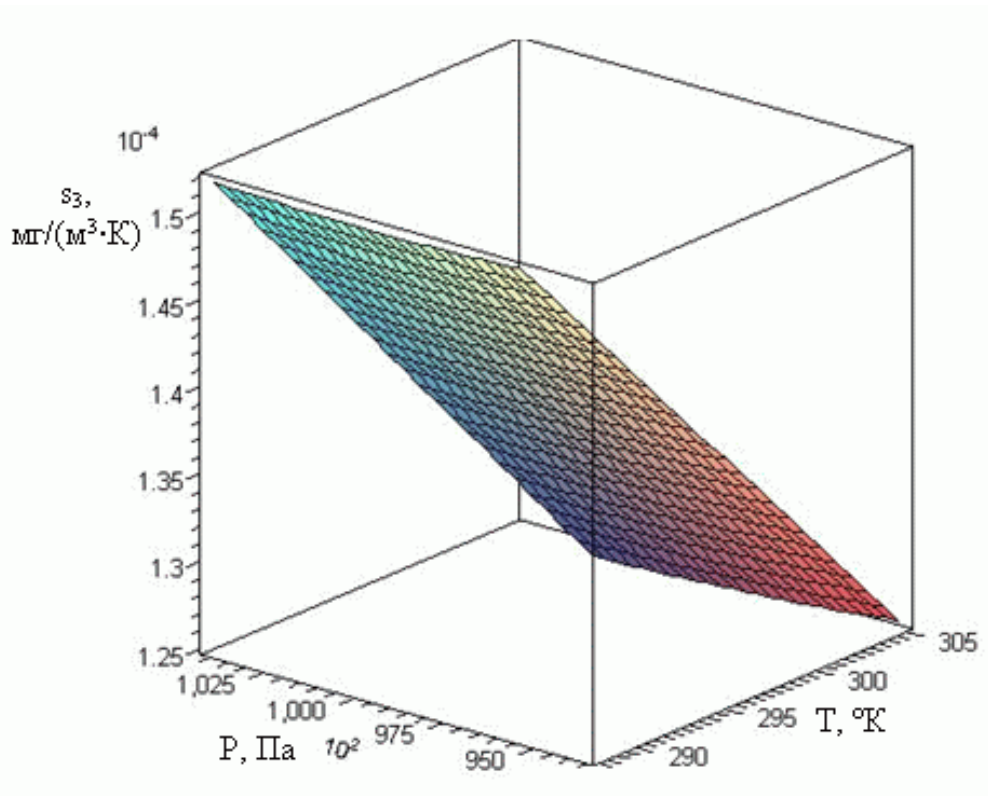


Рис. 3.16. Залежність $s_3(I, T, P)$ при $I_l = 0,919$ мВт

Як видно, чутливість змінюється лінійно у всьому розглянутому діапазоні зміни впливових факторів. Причому найменший вплив здійснюють коливання температури.

Абсолютна похибка нелінійності номінальної функції перетворення:

$$\begin{aligned}
 \Delta y_n = & \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 s'_{ij} (x_i - x_{in}) \cdot (x_j - x_{jn}) + \dots = s_{11} \cdot (I_l - I_{ln})^2 + \\
 & + s_{12} \cdot (I_l - I_{ln}) \cdot (T - T_n) + s_{13} \cdot (I_l - I_{ln}) \cdot (P - P_n) + \\
 & + s_{21} \cdot (T - T_n) \cdot (I_l - I_{ln}) + s_{22} \cdot (T - T_n)^2 + \\
 & + s_{23} \cdot (T - T_n) \cdot (P - P_n) + s_{31} \cdot (P - P_n) \cdot (I_l - I_{ln}) + \\
 & + s_{32} \cdot (P - P_n) \cdot (T - T_n) + s_{33} \cdot (P - P_n)^2
 \end{aligned} \quad , \quad (3.48)$$

де s_{ij} – коефіцієнти зміни чутливостей в діапазоні перетворення:

$$\begin{aligned}
 s_{11} = \frac{\partial^2 C}{\partial I_l \partial I_l}; & \quad s_{21} = \frac{\partial^2 C}{\partial T \partial I_l}; & \quad s_{31} = \frac{\partial^2 C}{\partial P \partial I_l}; \\
 s_{12} = \frac{\partial^2 C}{\partial I_l \partial T}; & \quad s_{22} = \frac{\partial^2 C}{\partial T \partial T}; & \quad s_{32} = \frac{\partial^2 C}{\partial P \partial T};
 \end{aligned}$$

$$s_{13} = \frac{\partial^2 C}{\partial I_1 \partial P}; \quad s_{23} = \frac{\partial^2 C}{\partial T \partial P}; \quad s_{33} = \frac{\partial^2 C}{\partial P \partial P}.$$

Графічне зображення даної похибки від тиску і температури наведено на рис. 3.17.

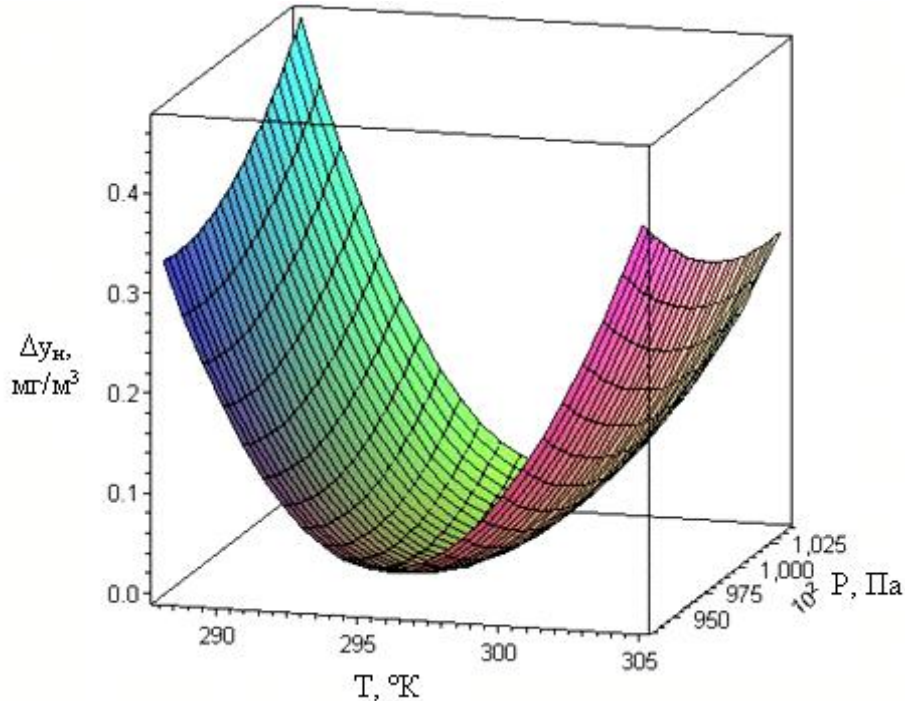


Рис. 3.17. Залежність $\Delta y_n(I_1, T, P)$

Отже, абсолютна похибка нелінійності номінальної функції перетворення більшою мірою залежить від температури, а її мінімальне значення спостерігається при середніх температурах та низькому тиску.

Відносна похибка нелінійності номінальної функції перетворення графічно представлена на рис. 3.18.

Абсолютна мультиплікативна Δy_m та абсолютна адитивна Δy_a похибки вимірювального перетворення мають вигляд (рис. 3.19–3.20).

Як видно із рисунків 3.19–3.20, мультиплікативна та адитивна похибки мають схожий характер, набуваючи мінімальних значень при високій температурі та низькому тиску. Причому залежність обох похибок від вищезгаданих параметрів є лінійною в області низьких тисків.

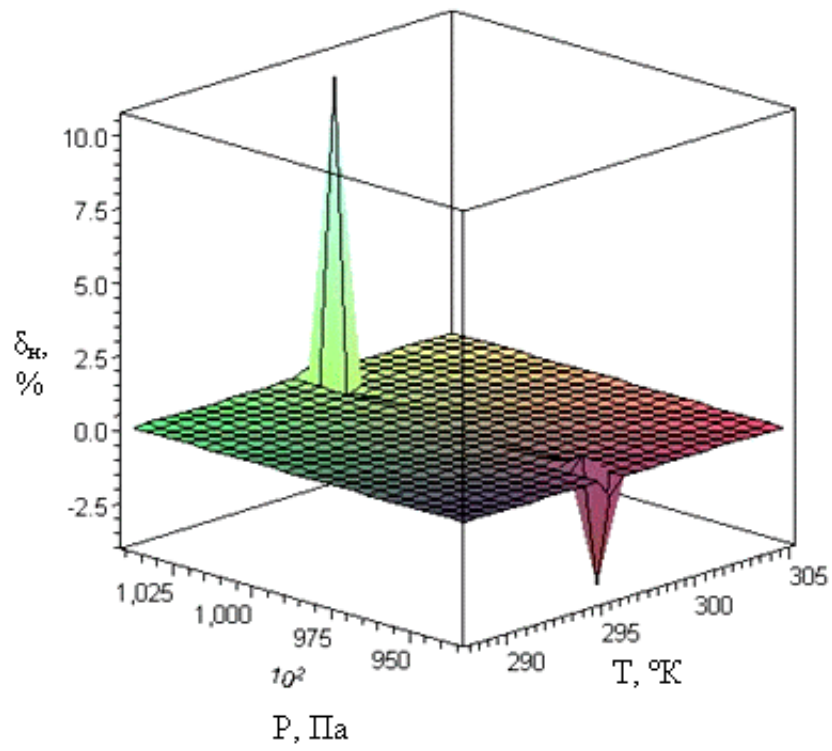


Рис. 3.18. Залежність $\delta_n(I_l, T, P)$

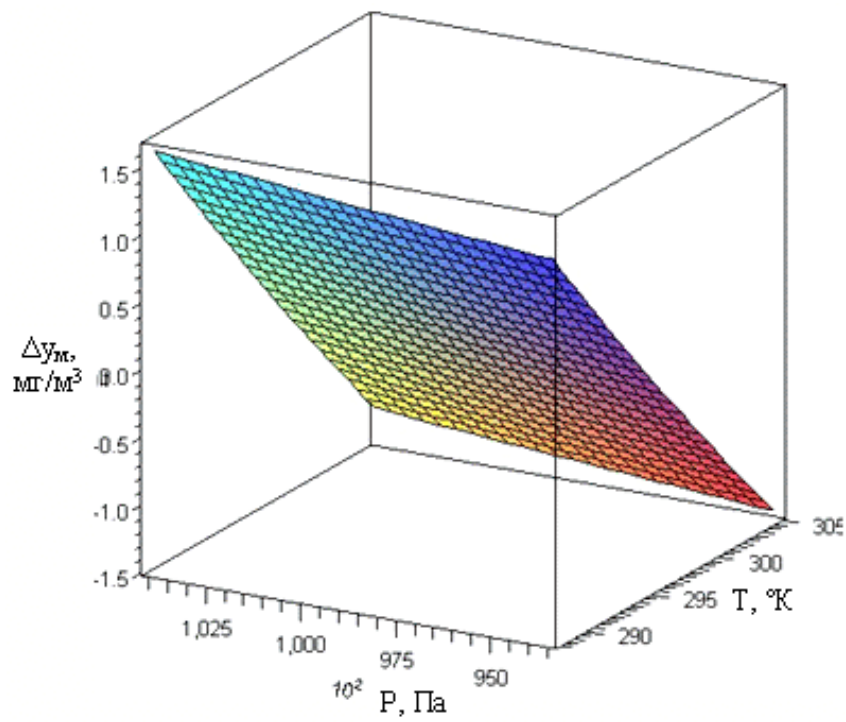


Рис. 3.19. Залежність $\Delta u_m(I_l, T, P)$

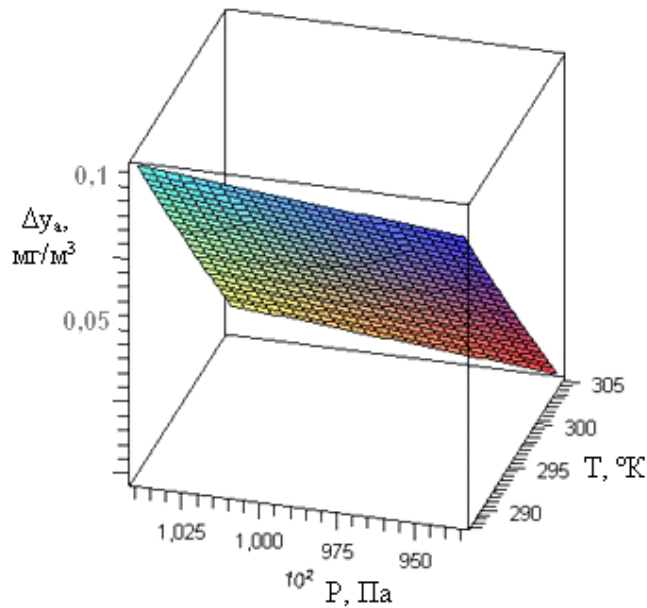


Рис. 3.20. Залежність $\Delta u_a(I_l, T, P)$

Для усереднених значень вимірювальних параметрів (температура $-293\text{ }^\circ\text{K}$, тиск – 1 атмосфера (101,325 кПа)) та концентрації газу 10 мг/м^3 ($1,53 \cdot 10^{-7}$ моль/л для SO_2) за результатами моделювання отримано такі значення похибок: абсолютна похибка нелінійності номінальної функції перетворення – $0,0034\text{ мг/м}^3$, відносна похибка нелінійності номінальної функції перетворення – $0,34\%$, абсолютна мультиплікативна похибка – $0,6592\text{ мг/м}^3$, абсолютна адитивна похибка – $0,048\text{ мг/м}^3$.

Висновки

Проаналізовано математичну модель поглинання випромінювання газами у інтегрувальній сфері. Також розглянуто основні фактори, що впливають на процес визначення малих концентрацій газів з використанням інтегрувальної сфери та вдосконалено математичну модель перенесення випромінювання у оптичному сферичному перетворювачі. Математична модель враховує такі параметри, як конструктивні особливості сферичного оптичного перетворювача (розміри самого перетворювача та його робочих отворів, кут падіння та коефіцієнт відбивання випромінювання внутрішніми стінками сфери), тиск та температура досліджуваного газу, врахований вплив доплерівського та лоренцівського розширень молекул газів на їх здатність поглинати інфрачервоне випромінювання тощо. На базі цієї математичної моделі запропоновано для контролю малих концентрацій газів застосовувати реалізацію методу інтегрувальної сфери, коли об'єкт контролю рівно-

мірно заповнює об'єм вимірювальної порожнини. Також досліджено та оцінено похибки перетворення концентрації газів за відповідним рівнянням перетворення. Визначено, що абсолютна похибка нелінійності функції перетворення дорівнює $0,0034 \text{ мг/м}^3$, а відносна похибка нелінійності – $0,34 \%$.

На основі проведеного дослідження можна зробити такі узагальнення.

1) Для забезпечення мінімального порогу чутливості засобу контролю малих концентрацій газів вимірювання краще проводити, маючи якомога більший діаметр оптичного сферичного перетворювача. Однак величина його має визначатися співвідношенням $S/S_{\text{отв}}$ із врахуванням загальної компактності засобу контролю. Даний підхід актуальний при визначенні малих концентрацій газів. Якщо ж концентрація визначуваного газу складає порядку 1 г/м^3 і вище, то невеликі зміни діаметру практично не впливатимуть на інтенсивність випромінювання у порівнянні із інформативним сигналом.

2) Варто забезпечити невеликий кут падіння пучка випромінювання на стінки сфери за рахунок відповідного розташування джерела випромінювання або забезпечення належної конструкції засобу контролю.

3) Вплив тиску і температури середовища настільки незначний, що зміна цих параметрів фактично не впливає на зміну інтенсивності випромінювання, яке поглинається досліджуваним газом. Тому питання, на при яких температурі і тиску краще проводити вимірювання, не є актуальним. А коливання даних складових варто враховувати у нашій моделі лише для забезпечення точності вимірювань.

РОЗДІЛ 4

АНАЛІЗ СТАТИЧНИХ МЕТРОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВИСОКОЧУТЛИВОГО ЗАСОБУ КОНТРОЛЮ МАЛИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ ГАЗІВ

4.1. Аналіз структурної схеми та первинного вимірювального перетворювача високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів

Фізичні процеси перетворень сигналів в засобах контролю математично можна описати за допомогою функції перетворення. До складу розробленого високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів входять такі основні функціональні вузли (рис. 4.1):

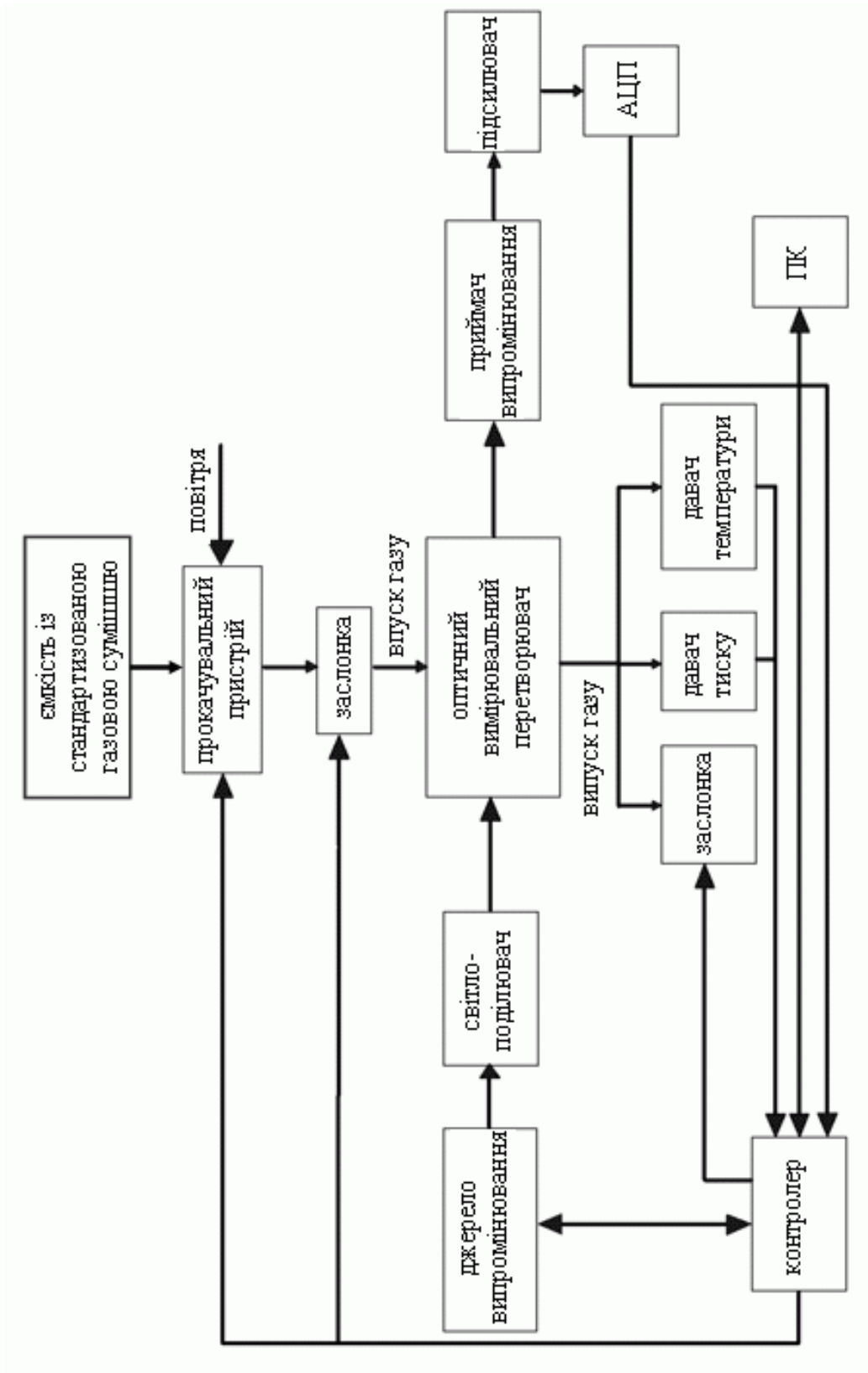


Рис. 4.1. Структурна схема високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів

- джерело випромінювання;
- світлоподільвач;
- оптичний первинний перетворювач;
- приймач випромінювання;
- підсилювач;
- АЦП;
- комп'ютер;
- давачі тиску і температури;
- прокачувальний пристрій.

Розглянемо головну структурну частину – оптичний первинний вимірювальний перетворювач (або оптичний інтегровальний резонатор). Він представляє собою сферу, всередину якої закачується досліджуване повітря і відбувається поглинання інфрачервоного випромінювання атомами і молекулами визначуваного газу.

Відомі сферичні інтегровальні резонатори [38, 49, 52]. У даній роботі вони вдосконалені для того, щоб забезпечити низький поріг чутливості розробленої системи і високу точність вимірювань. Як було згадано у 1 розділі, конструкція первинного оптичного вимірювального перетворювача також повинна передбачати наявність вимірювального каналу порівняння. Він реалізований у вигляді другої сфери (ідентичної вищезгаданій), в якій знаходиться повітря відомого складу. Прикладом може бути повітря, яке має середньостатистичний склад (табл. 4.1). Зразкове повітря може бути забезпечене за допомогою синтезаторів газових сумішей [108].

Таблиця 4.1

Середньостатистичний склад повітря

Газ	Об'ємний вміст, %
Нітроген	78,084
Окисен	20,9476
Аргон	0,934
Діоксид вуглецю	0,0314
Неон	0,001818
Метан	0,0002
Гелій	0,000524
Криптон	0,000114
Гідроген	0,00005
Ксенон	0,0000087

При цьому враховується похибка, пов'язана із різними умовами проведення вимірювань у досліджуваному газі і повітрі відомого складу, оскільки при одночасному вимірюванні у вимірювальному каналі і каналі порівняння такі умови будуть ідентичними.

Також розглядається можливість використання в якості первинного вимірювального перетворювача не двох ідентичних сфер, а лише однієї [109]. При цьому реалізується метод заміщення, а не метод порівняння. Але може з'явитися певна похибка вимірювань, пов'язана із нестабільністю в часі складу повітря. Однак зникає похибка, викликана можливими, навіть мінімальними, конструктивними відмінностями між двома сферами та обома приймачами випромінювання. До того ж, значно спрощується конструкція всього засобу контролю.

Конструктивно сфери виконані із легкого і доступного металу – алюмінію – та складаються із зовнішнього термоізолюючого кожуха для забезпечення постійної температури під час проведення аналізу. Термоізолюючий кожух може бути виконаний із пінополістиролу, який є легким, стійким і має низьку теплопровідність.

Обидві сфери мають по 4 отвори: два – для входу і виходу випромінювання від джерела, і ще два – для входу і виходу повітря. Як зазначалося у п. 3.2, якомога менші розміри робочих отворів забезпечують менші втрати випромінювання під час проходження його через досліджуваний газ в інтегрувальній сфері. Слід зазначити, що мінімальні розміри отворів для виходу випромінювання значною мірою залежать від розмірів приймача випромінювання.

Внутрішні стінки інтегрувального резонатора мають бути виготовлені із такого матеріалу, який би забезпечував максимальне дзеркальне відбивання випромінювання в тому діапазоні довжин хвиль, в якому планується проводити вимірювання. Так, для металів відбивна здатність тим більша, чим більша його електропровідність [110]. Найкраще дзеркальне відбивання в середньому інфрачервоному діапазоні, який використовується для проведення вимірювань, забезпечують такі метали, як алюміній, золото, срібло, мідь, нікель, а також сталь. Найкращими металами з цієї точки зору є срібло і золото, але вони мають значну вартість. Залежність відбивної здатності деяких металів від довжини хвилі показана на рис. 3.2 [102].

Із рис. 3.2 і даних [75] видно, що металами із найбільшим коефіцієнтом відбивання в середньому інфрачервоному діапазоні є срібло і золото. Але алюміній, маючи майже такі ж характеристики, значно дешевший. До того ж дослідження [111] показують, що використання тонких плівок алюмінію дозволяє досягти коефіцієнт відбивання 97,5 %. Вимірювання [75, 111] коефіцієнту відбивання тонких плівок алюмінію в ІЧ-діапазоні доводять, що для ефективного відбивання їх товщина повинна бути більше, ніж 0,24 мкм.

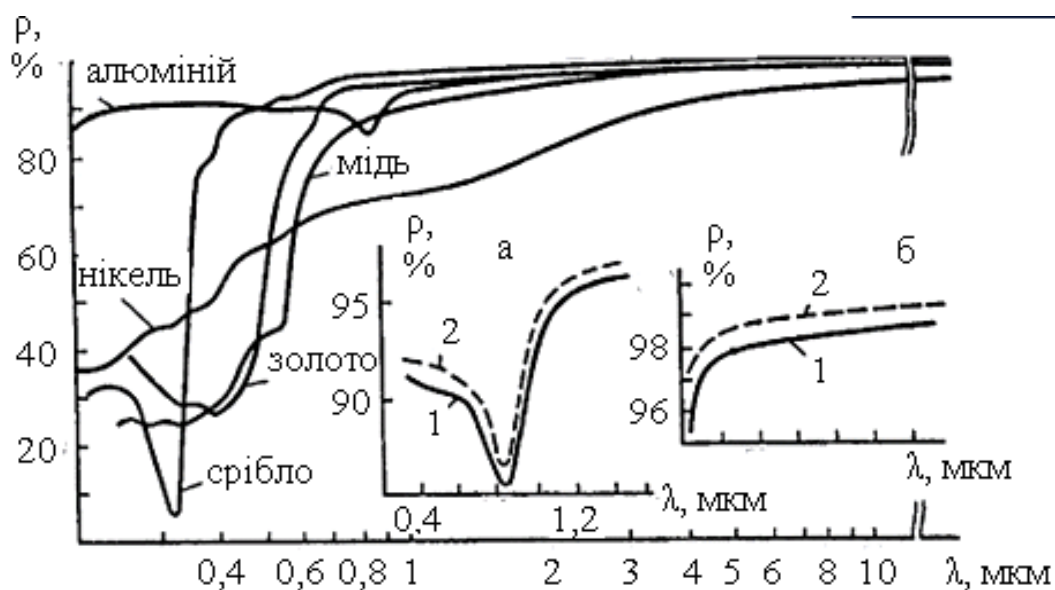


Рис. 4.2. Коефіцієнти відбивання ρ від гладких поверхонь деяких металів в залежності від довжини хвилі λ :

на кривих а) і б) показаний вплив технології виготовлення алюмінієвого дзеркала на величину коефіцієнта відбивання: у випадку (1) дзеркало напилене у високому вакуумі (10^{-6} Тор), у випадку (2) – надвисокому (10^{-9} Тор)

Слід зазначити, що наявність товстих (більшою мірою природних) шарів окислів і нерівностей на поверхні металів, в т.ч. алюмінію, можуть значно впливати на їх оптичні константи [112, 113]. Через це загальні вимоги до алюмінієвої фольги визначаються, насамперед, її термомеханічними властивостями: механічною міцністю, стійкістю до корозії і т.д. Тому з обережністю потрібно ставитися до застосування напилених алюмінієвих плівок, які по своїй структурі мають невисокі показники механічної стійкості та стійкості до корозії і, в результаті, меншу довговічність, навіть, якщо їх товщина забезпечує необхідну відбивну здатність. Крім того, на коефіцієнт відбивання значною мірою впливає швидкість осадження алюмінієвої плівки.

Перевагою алюмінію також є те, що на його поверхні швидко утворюється оксидна плівка Al_2O_3 , коефіцієнт відбивання якої за певних умов може досягати 98 %. Так, у [114] пропонують для підвищення коефіцієнту відбивання опромінювати плівку Al_2O_3 імпульсами струму. До того ж оксидна плівка є стійкою до дії агресивних атмосферних газів. Золото і срібло покриваються оксидними плівками поступово, тобто їх оптичні характеристики змінюються з часом, в тому числі зменшується коефіцієнт відбивання.

Відомо [115–121], що високих коефіцієнтів відбивання можна досягти за допомогою використання багатошарових інтерференційних плівок. Так, наприклад, інтерференційне покриття, утворене чергуванням шарів оксиду цирконію або гафнію і оксиду кремнію, має кое-

фіцієнт відбивання 99,5–99,9 % [122]. У [123] вказується, що нанесення цих інтерференційних плівок на металеву поверхню збільшує коефіцієнт відбивання на 2–6 % залежно від конструкції нанесеного діелектричного покриття.

Втім, більшість таких покриттів охоплюють в основному видиму і лише близьку інфрачервону область, тому мають обмежене застосування. Крім того, не досліджено, яким чином сам досліджуваний газ може впливати на такі покриття, оскільки часто можуть проходити хімічні реакції (особливо це стосується агресивних газів – NO_x та SO_2). Складність викликає також необхідність нанесення до 20 шарів таких плівок для досягнення високого коефіцієнту відбивання.

Враховуючи те, що вимірювання будуть проводитись на довжинах хвиль 3–10 мкм, та проаналізувавши вищенаведене і дані [112, 124, 125], визначаємо, що найоптимальнішим матеріалом для внутрішніх стінок оптичного первинного перетворювача є алюміній із нанесеними на нього по-черзі плівками Al_2O_3 та Al_2S_3 , що підтверджено патентом на корисну модель [126]. Коефіцієнт відбивання такого покриття у досліджуваному діапазоні довжин хвиль складає 97,3–98,1 %, що забезпечує високу чутливість та точність вимірювань і відповідну вірогідність контролю малих концентрацій газів.

4.2. Рівняння перетворення оптичного сигналу у вимірювальному каналі

Виходячи із структурної схеми засобу контролю (рис. 4.1), розглянемо перетворення вимірювальних сигналів в його окремих структурних блоках.

Оптичний первинний перетворювач.

Як відомо, потік від джерела випромінювання послаблюється при проходженні через певне середовище згідно закону Бугера–Ламберта–Бера. У загальному випадку процес трансформації сигналу під час проходження випромінювання через оптичний первинний перетворювач виражається:

$$I_1 = k_{оп} \cdot I_0, \quad (4.1)$$

де $k_{оп}$ – коефіцієнт трансформації падаючого світлового потоку у оптичному первинному перетворювачі (відношення інтенсивності світлового потоку, який пройшов через досліджуваний газ, до інтенсивності падаючого потоку).

Із врахуванням специфіки оптичного сферичного перетворювача і введенням параметрів, які впливають на процес переносу випромінювання у ньому і розглянуті у розділі 3, $k_{оп}$ дорівнює:

$$k_{оп} = I_0 \cdot e^{\left(\frac{-C \cdot k_n(\nu) \cdot \frac{8319,4675 \cdot T}{P} \cdot D \cdot \cos \alpha \cdot \left(1 - \frac{4}{\lg \rho' } \right)}{M \cdot 10^6 \cdot \rho' \cdot \frac{S - S_{омг}}{S}} \right)}. \quad (4.2)$$

Тоді рівняння перетворення сигналу в оптичному первинному перетворювачі (у даному випадку – інтегрувальній сфері) набуде вигляду:

$$I_l = I_0 \cdot e^{\left(\frac{-C \cdot k_n(\nu) \cdot \frac{8319,4675 \cdot T}{P} \cdot D \cdot \cos \alpha \cdot \left(1 - \frac{4}{\lg \rho' } \right)}{M \cdot 10^6 \cdot \rho' \cdot \frac{S - S_{омг}}{S}} \right)}. \quad (4.3)$$

Давач температури.

Оскільки процес вимірювання температури є складовою частиною процесу визначення концентрації газів, то розглянемо перетворення сигналу в давачі температури. У випадку використання в якості давача платинового фоторезистора його рівняння перетворення має вигляд [127]:

$$R_T = R_0 + \left(1 + AT + BT^2 - 100CT^3 + CT^4 \right), \quad (4.4)$$

де R_T – опір давача при температурі T ; R_0 – опір давача при температурі 273 °К; A , B , C – коефіцієнти, які визначаються експериментальним шляхом.

Двома доданками, в яких значення температури підносяться до 3-го і 4-го степеня, можна знехтувати, оскільки в [128] встановлено незначний вплив температури на чутливість вимірювань.

Для вимірювання опору використовуємо чотириплічний вимірювальний міст, для якого напруга на виході дорівнює:

$$U_T = U_{ex} \cdot \left(\frac{R_3}{R_3 + R_T} - \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right), \quad (4.5)$$

де U_{ex} – напруга на вході мосту; R_1 , R_2 , R_3 – опори вимірювального мосту.

Таким чином, напруга на виході мосту буде функцією від температури $f(T)$. В АЦП код N_T на виході дорівнює:

$$N_T = \frac{U_T}{U_0} \cdot 2^n, \quad (4.6)$$

де U_0 – напруга опорного джерела живлення; n – розрядність АЦП.

Виведемо для давача температури залежність між вхідним сигналом (температура) і вихідним (код АЦП), враховуючи (4.4–4.6):

$$N_T = \frac{U_{ex} \cdot \left[\frac{R_3}{R_3 + [R_0 + (1 + AT + BT^2)]} - \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right]}{U_0} \cdot 2^n. \quad (4.7)$$

Оскільки обернена залежність температури від коду АЦП є складною і громіздкою, то доцільно використати апроксимовану залежність:

$$U_T = 0,0125 \cdot T - 2,7875. \quad (4.8)$$

Таким чином, код на виході АЦП

$$N_T = \frac{0,0125 \cdot T - 2,7875}{U_0} \cdot 2^n. \quad (4.9)$$

Давач тиску.

Більшість давачів тиску мають лінійну залежність між вхідним і вихідним сигналом. Для вибраного давача апроксимоване рівняння перетворення має вигляд:

$$U_P = 4.3478 \cdot 10^{-5} P - 0.869565, \quad (4.10)$$

де U_P – напруга на виході давача.

Із врахуванням перетворення сигналу в АЦП загальне рівняння буде:

$$N_P = \frac{4.3478 \cdot 10^{-5} P - 0.869565}{U_0} \cdot 2^n. \quad (4.11)$$

Приймач випромінювання.

В якості приймача для високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів використовується фоторезистор, рівняння перетворення якого у загальному випадку має вигляд:

$$i_\phi = c U_{\phi p}^\gamma \Phi^\alpha, \quad (4.12)$$

де i_ϕ – фотострум, який викликається потоком випромінювання Φ ; c – стала, яка визначається властивостями матеріалу, з якого виготовлений фоторезистор; $U_{\phi p}$ – напруга, прикладена до фоторезистора; γ , α – коефіцієнти нелінійності.

Повний струм i_n , який протікає через фоторезистор:

$$i_n = i_\phi + i_m, \quad (4.13)$$

де i_m – темновий струм, який протікає через фоторезистор.

Далі залежно від схеми включення фоторезистора, струм перетворюється в напругу.

Однак, на практиці коефіцієнти визначаються експериментально та індивідуально для кожного типу фоторезисторів. Вибраний фоторезистор на основі HgCdTe має лінійну залежність напруги на виході від інтенсивності падаючого випромінювання на вході при малих значеннях останньої (до 10^{-3} Вт/см²). Апроксимована залежність цих параметрів має вигляд:

$$U_I = 1000I, \quad (4.14)$$

а код на виході АЦП набуде вигляду:

$$N_I = \frac{1000I}{U_0} \cdot 2^n. \quad (4.15)$$

Тепер використаємо отримані залежності для виведення загального рівняння перетворення:

$$I_I = I_0 \cdot e^{\left(\frac{-C \cdot k_n(\nu) \cdot \frac{8319,4675(80N_T \cdot U_0 + 223 \cdot 2^n)}{23000,138N_p \cdot U_0 + 20000,115 \cdot 2^n} \cdot D \cdot \cos \alpha \cdot \left(1 - \frac{4}{\lg \rho'}\right)}{M \cdot 10^6 \cdot \rho' \cdot \frac{S - S_{oms}}{S}} \right)}. \quad (4.16)$$

4.3. Дослідження рівня шумів та порогової чутливості

Якщо переріз пучка падаючого випромінювання більший за прийомну площу приймача, то покази останнього визначаються освітленістю [49].

Вимірювальний сигнал високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів після оптичного первинного перетворювача попадає на приймач випромінювання. Звичайно, крім інформативного сигналу на покази приймача впливають різноманітні шуми, які виникають під час його роботи. Тому розглянемо різні види шумів, характерних для фоторезисторів, та оцінимо їх.

Тепловий шум.

Він зумовлений хаотичним тепловим рухом вільних електронів в самому приймачі. Напруга теплового шуму $U_{m.u.}$ (В) визначається за формулою Найквіста [129, 130]

$$U_{m.u.} = \sqrt{4wTR_n \Delta f}, \quad (4.17)$$

де w – стала Больцмана, $w = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T – температура приймача, °К; R_{np} – опір приймача, Ом; Δf – смуга частот, в якій визначають шум, Гц.

Враховуючи, що температура приймача (у нашому випадку фоторезистора на основі HgCdTe) дорівнює $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($208\text{ }^{\circ}\text{K}$), його опір -10 кОм , а $\Delta f = 1\text{ Гц}$, то напруга теплового шуму буде дорівнювати $U_{т.ш.} = 1,072 \cdot 10^{-8}\text{ В}$.

Струмівий шум.

Він викликається зміною опору при протіканні темного струму, який виникає внаслідок теплового руху електронів. Цей шум також залежить від якості виготовлення фоточутливого шару приймача. Його напруга знаходиться за формулою [4.18]

$$U_{с.ш.} = i_m R_{np} \sqrt{g \frac{\Delta f}{f}}, \quad (4.18)$$

де i_m – темновий струм, А; g – коефіцієнт, який залежить від типу приймача, для фоторезисторів $g = 10^{-11}$.

Для вибраного фоторезистора темновий струм $i_m = 10^{-7}\text{ А}$, частота $f = 10\text{ кГц}$. Тому напруга струмового шуму $U_{с.ш.} = 3,16 \cdot 10^{-11}\text{ В}$.

Радіаційний шум.

Він з’являється при зміні температури приймача в результаті теплообміну між приймачем та навколишнім середовищем. Радіаційний шум розраховується наступним чином:

$$\Phi_{р.ш.} = \sqrt{8q_n \alpha_n w \sigma T^5 \Delta f}, \quad (4.19)$$

де q_n – площа чутливого шару приймача, м^2 ; α_n – коефіцієнт поглинання випромінювання прийомною площею; σ – стала Стефана-Больцмана, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}\text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{K}^4)$;

Підставляючи площу чутливого шару приймача $q_n = 0,25 \cdot 10^{-6}\text{ м}^2$ і коефіцієнт поглинання випромінювання $\alpha_n = 1$, отримаємо значення $\Phi_{р.ш.} = 6,51 \cdot 10^{-14}\text{ Вт}$.

Напруга радіаційного шуму визначається через інтегральну чутливість приймача S_{int} :

$$U_{р.ш.} = \Phi_{р.ш.} \cdot S_{int}. \quad (4.20)$$

Враховуючи, що інтегральна чутливість фоторезистора на основі HgCdTe $S_{int} = 1000\text{ В/Вт}$, то напруга радіаційного шуму $U_{р.ш.} = 6,51 \cdot 10^{-11}\text{ В}$.

Таким чином, загальна напруга шумів приймача дорівнює:

$$U_{ш.} = U_{т.ш.} + U_{с.ш.} + U_{р.ш.} = 1,082 \cdot 10^{-8}\text{ [В]}.$$

Вважається, що пороговим потоком випромінювання, який приймач може зареєструвати, є така його величина, яка дорівнює сигналу шумів. Якщо інформативний потік випромінювання менший за рівень

шумів, то, зрозуміло, що приймач не буде ефективно працювати. Виходячи із вищеведеного, визначаємо, що пороговим потоком випромінювання у нашому випадку буде $\Phi_n = 1,082 \cdot 10^{-11}$ Вт. Це значення підтверджується і наступними розрахунками. Відомо [131], що питома виявна здатність приймача випромінювання визначається співвідношенням:

$$D^* = \frac{\sqrt{\Delta f \cdot q_n}}{\Phi_n} \cdot k, \quad (4.21)$$

де k – коефіцієнт, який визначається відношенням напруги сигналу U_c до напруги шумів $U_{ш}$.

Звідси:

$$\Phi_n = \frac{\sqrt{\Delta f \cdot q_n}}{D^*} \cdot k. \quad (4.22)$$

Для вибраного фоторезистора значення D^* у максимумі дорівнює $5 \cdot 10^9$ см·Гц^{1/2}·Вт⁻¹. Якщо прийняти інформативний сигнал рівним сигналу шумів, то пороговий потік буде $\Phi_n = 10^{-11}$ Вт.

Але для ефективної роботи необхідно, щоб сигнал шумів був незначним на фоні інформативного сигналу. Тому коефіцієнт k має бути не менше 10. У такому випадку пороговий потік $\Phi_n = 10^{-10}$ Вт.

Тепер розрахуємо мінімальну концентрацію газу, яку можна визначити розробленим засобом. Для цього виразимо концентрацію газу із відповідної математичної моделі переносу випромінювання у оптичному сферичному первинному перетворювачі:

$$C = -\rho' \cdot \frac{S - S_{оме}}{S} \cdot \frac{M \cdot 10^6 \cdot \ln \frac{I_l}{I_0}}{k_n(\nu) \cdot \frac{8319,4675 \cdot T}{P} \cdot D \cdot \cos(\alpha) \cdot \left(1 - \frac{4}{\lg \rho'}\right)}. \quad (4.23)$$

Вважатимемо, що концентрація газу така, що у первинному вимірювальному перетворювачі поглинається 10^{-10} Вт випромінювання (розрахований пороговий потік) на довжині хвилі $\lambda = 6$ мкм, а інтенсивність випромінювання на вході перетворювача $I_0 = 1,5$ мВт. Отже, $I_l = I_0 - \Phi_n = 1,49999999 \cdot 10^{-3}$ Вт. Значення решти параметрів приймемо такими: $D = 10$ см; $\rho' = 0,97$; $S_{оме} = 2,355$ см²; $\alpha = 60^\circ$.

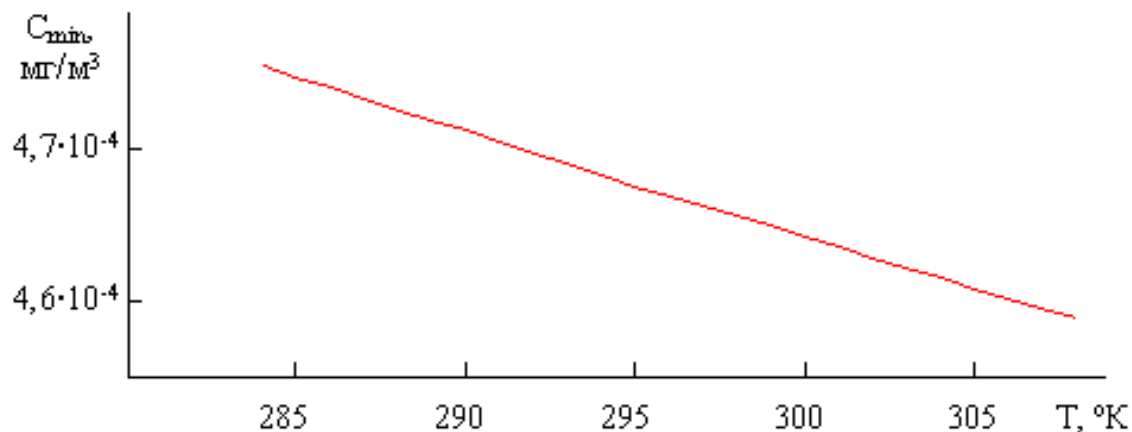


Рис. 4.3. Залежність мінімальної концентрації від температури

Таким чином, розраховане мінімальне значення концентрації дорівнюватиме $C_{min} = 4,34 \cdot 10^{-4}$ мг/м³.

Для сталого значення тиску $P = 101325$ Па C_{min} зменшується при зростанні температури (рис. 4.3).

А от при сталій температурі 293 °К (20 °С) мінімальна концентрація газу, навпаки, збільшується із зростанням тиску (рис. 4.4).

Сумарна картина показана на рис. 4.5.

Ще меншу концентрацію газів можна виявити, якщо використовувати потужніше джерело випромінювання (наприклад з потужністю 200 мВт), покращити якість покриття внутрішніх стінок оптичного сферичного первинного перетворювача (досягнувши коефіцієнту відбивання стінок 99 %), а також збільшивши його діаметр (наприклад, до 15 см). У цьому випадку мінімально визначувана концентрація газів дорівнюватиме $7,45 \cdot 10^{-7}$ мг/м³ (рис. 4.6).

Отже, як видно із рисунків, мінімально визначувану концентрацію можна отримати, здійснюючи вимірювання при високій температурі та низькому тиску.

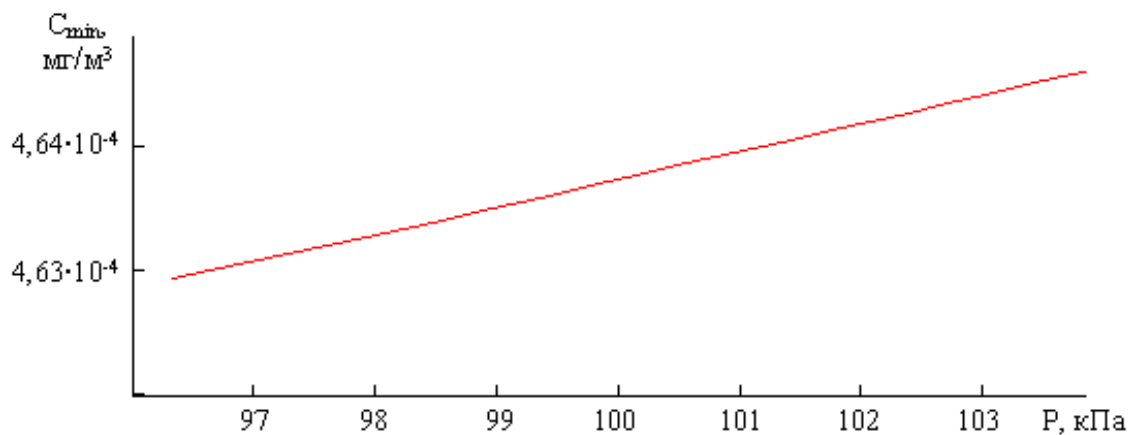


Рис. 4.4. Залежність мінімальної концентрації від тиску

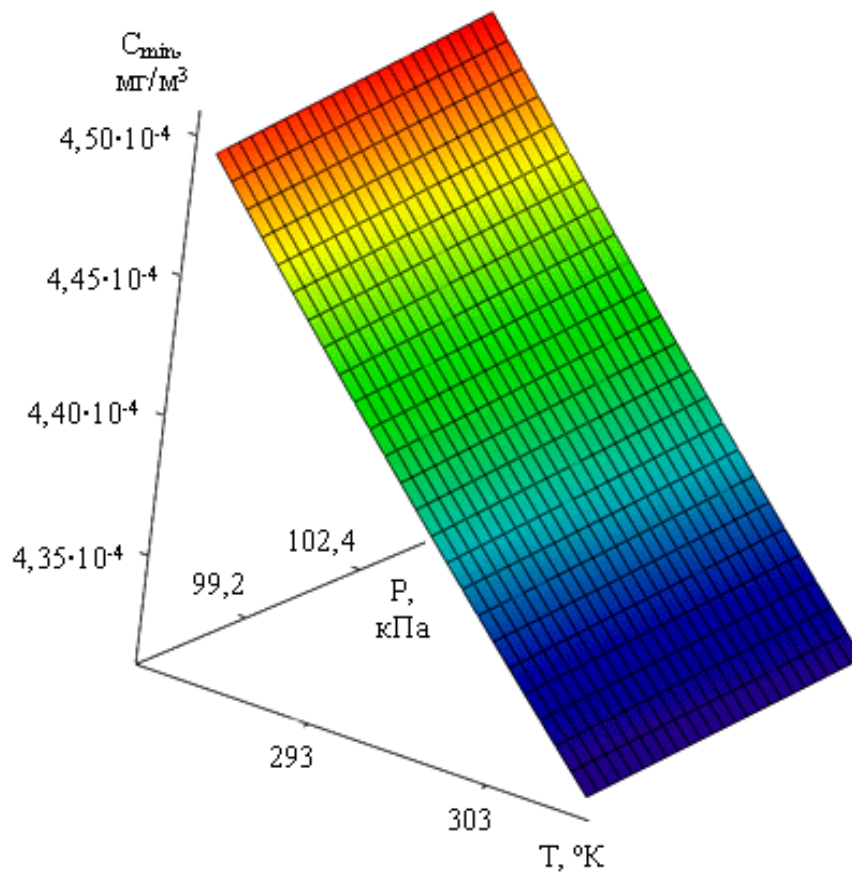


Рис. 4.5. Залежність мінімальної концентрації від температури і тиску

При цьому порівнюємо отримані значення із гранично допустимими концентраціями (ГДК) найпоширеніших забруднювальних газів (табл. 4.2), відносно яких здійснюється контроль за допомогою розробленого засобу. Наприклад, для найнебезпечнішого газу – бенз(а)пірену – мінімально визначувана концентрація є меншою за ГДК.

Таким чином, забезпечується можливість визначення малих концентрацій газів на рівні, меншим за ГДК.

Таблиця 4.2

Гранично допустимі концентрації деяких газів

Назва речовини	ГДК середньодобова, мг/м ³
Діоксид азоту	0,04
Оксид азоту (I)	0,06
Бензен	0,1
Бенз(а)пірен	0,1 мкг/100м ³
Формальдегід	0,003
Оксид сірки (IV)	0,05
Оксид вуглецю (II)	3

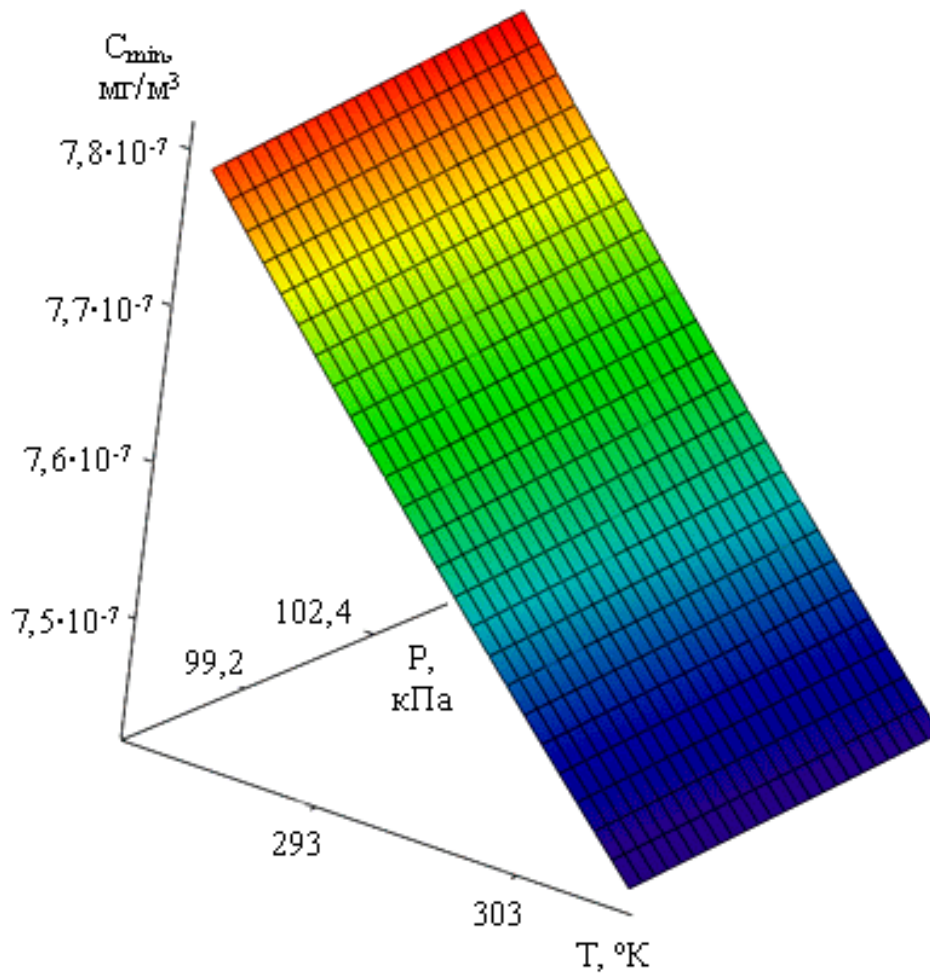


Рис. 4.6. Залежність мінімальної концентрації від температури і тиску при покращених параметрах засобу контролю

4.4. Аналіз похибок вимірювань

У всіх випадках реалізацій вимірювальний канал вміщує в собі певну кінцеву кількість блоків. Великий набір елементів вимірювального каналу, незважаючи на ряд переваг, має і свої недоліки, зокрема, метрологічного характеру, тому що кожен з елементів вимірювального каналу вносить свої похибки, що ускладнює метрологічну повірку приладу. Для розробленого засобу контролю виділимо такі складові загальної похибки: інструментальні похибки та методичні похибки, які зумовлені, зокрема, алгоритмом виконанням вимірювальної процедури. Вказані складові мають різну природу походження і для повного метрологічного аналізу вимірювального каналу необхідно їх оцінити і мінімізувати.

Спочатку розглянемо інструментальні похибки, що виникають у вимірювальному каналі за місцем їх виникнення. Для цього розгляне-

мо структурну схему високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів, яка наведена на рис. 4.1.

Основним джерелом інструментальної похибки, зокрема в розробленому засобі, є джерело випромінювання, яке встановлюється на відповідну довжину хвилі із певною похибкою $\bar{\Delta}_d$, яка зумовлюється якістю його виготовлення. Величина цієї похибки визначається виробником та вказується у паспорті. Ця складова похибки є обов'язковою в спектральних приладах і має вагомий внесок у сумарну похибку.

Також досить значними можуть бути похибки, що виникають у оптичному вимірювальному перетворювачі. Однією з основних є якість покриття внутрішньої поверхні оптичного сферичного первинного перетворювача. Оскільки коефіцієнт відбивання його внутрішніх стінок (який залежить від матеріалу та якості покриття) використовується при розрахунках концентрації досліджуваного газу, то певні відхилення при виготовленні та нанесенні відповідного покриття на внутрішні стінки перетворювача викликають зміну у значенні коефіцієнта відбивання і, відповідно, похибку $\bar{\Delta}_{on}$. До складу цієї похибки також може входити похибка, викликана зміною кута відбивання і довжини шляху пучка випромінювання через шорховатості на нанесеному покритті.

Інший вид похибок, що виникають у оптичному перетворювачі, залежать від відношення площі отворів оптичного первинного перетворювача до загальної його площі:

$$\bar{\Delta}_{ome} = \frac{S_{ome}}{S}.$$

До площі отворів входять площа отвору для джерела випромінювання та площа отвору для приймача. Пучок випромінювання при випадковому попаданні на ділянку з отвором замість того, щоб відбитись і продовжити свій шлях, попадає в отвір, в результаті чого інформативний сигнал від нього втрачається. Тобто, чим менша площа отворів оптичного первинного перетворювача по відношенню до загальної його площі, тим нижчі поріг чутливості та загальна похибка вимірювань. Щоправда, дана похибка врахована і виключена у математичній моделі переносу випромінювання оптичного сферичного перетворювача. Тому її оцінка для врахування у загальній похибці вимірювань не є актуальною.

Похибки давачів тиску $\bar{\Delta}_p$ і температури $\bar{\Delta}_T$, покази яких теж використовуються для розрахунку концентрації досліджуваного газу, мають бути вказані виробником у паспорті давачів.

Також слід враховувати похибку перетворення приймача випромі-

нювання $\bar{\Delta}_{nv}$ та похибку АЦП $\bar{\Delta}_{АЦП}$. Всі ці похибки теж вказуються виробником.

Сучасні АЦП з виконаними в одному з ними корпусі пристрою вибірки і зберігання дозволяють при кількості двійкових розрядів до 16 досягти часу перетворення 2 мкс. Це достатньо для забезпечення достовірного проведення автоматизованого контролю. Головною похибкою АЦП є похибка квантування, іншими похибками, у порівнянні з нею, можна знехтувати. Похибка квантування залежить від максимального значення вихідної напруги $U_{2\text{ MAX}}$ і кількості двійкових розрядів АЦП n :

$$q = U_{2\text{ MAX}} / 2^n . \quad (4.24)$$

Для 12-розрядного АЦП похибка квантування дорівнює 0,06 %.

Отже, загальна інструментальна похибка буде мати вигляд:

$$\bar{\Delta}_i = \sqrt{\bar{\Delta}_l^2 + \bar{\Delta}_{on}^2 + \bar{\Delta}_p^2 + \bar{\Delta}_T^2 + \bar{\Delta}_{\phi n}^2 + \bar{\Delta}_{АЦП}^2} . \quad (4.25)$$

Підставивши орієнтовні значення похибок, які взяті із паспортних даних окремих структурних блоків, отримаємо значення інструментальної похибки – 2,47 %.

Методичні похибки виникають через недосконалість методу вимірювання та наближень, що допускаються при проектуванні автоматизованого засобу контролю. Велику складову в сумарній похибці вони мають в пристроях, що використовують відносний метод вимірювання. Характерною рисою методичних похибок є те, що вони не залежать від якості виготовлення пристрою, а однакові для всіх систем.

До методичних похибок відносяться: похибка $\bar{\Delta}_{м.м.}$ вимірювально-го перетворення математичної моделі переносу випромінювання через сферичний оптичний первинний перетворювач (розрахована у розділі 5); похибка $\bar{\Delta}_\lambda$ вибору характеристичної довжини хвилі, на якій буде проводитись вимірювання (оцінюється в залежності від вигляду спектру поглинання вибраного газу); похибка $\bar{\Delta}_\sigma$, що виникає через виключення із розрахунків показника розсіювання випромінювання (пов'язана з явищем флуоресценції молекул газу, а також зменшується довжина шляху пучка випромінювання в оптичному первинному перетворювачі, і розрахована згідно [132]); похибка $\bar{\Delta}_d$, яка виникає через неврахування при розрахунках доплерівського розширення спектральних ліній поглинання досліджуваного газу (розраховується із використанням значення коефіцієнту поглинання випромінювання, яке враховує ефект Доплера – формула (3.33)); похибка $\bar{\Delta}_B$, що з'являється внаслідок відхилення від закону Бугера, який лежить в ос-

нові методи абсорбційної спектроскопії. Таке відхилення спостерігається лише в тих випадках, коли тривалість збудженого стану молекул поглинаючої речовини велика. Але на практиці відхилення викликається взаємодією між собою молекул поглинаючого середовища, а це призводить до зміни коефіцієнта поглинання [133]; похибка вимірювального перетворення $\bar{\Delta}_{e.l.}^2$, розглянута у п. 3.4.

Таким чином, загальна методична похибка:

$$\bar{\Delta}_M = \sqrt{\bar{\Delta}_{m.m.}^2 + \bar{\Delta}_\lambda^2 + \bar{\Delta}_\sigma^2 + \bar{\Delta}_D^2 + \bar{\Delta}_B^2 + \bar{\Delta}_{e.l.}^2}. \quad (4.26)$$

Підставивши відповідні значення похибок, отримаємо значення методичної похибки – 0,77 %.

Загальна похибка вимірювань дорівнює сумі інструментальних і методичних похибок і складає 3,24 %.

Зрозуміло, що кожна інструментальна і методична похибка містить у своєму складі, крім фіксованої статичної, ще й випадкову складову. Поява випадкових похибок під час вимірювання і контролю дисперсних середовищ зумовлена рядом факторів, а саме: можливими флуктуаціями густини середовища, температури, тиску, пов'язаними із перебігом термодинамічних процесів, наявністю дисперсних частинок в аналізованому повітрі, природою досліджуваного об'єкту та ін. [134].

Висновки

1. Розроблено структурну схему високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів та визначене рівняння перетворення оптичного сигналу у його вимірювальному каналі.

2. Вдосконалено конструкцію відомих оптичних сферичних перетворювачів: розроблено термоізолюючий кожух для стабілізації температури з метою зменшення похибки вимірювань; в якості матеріалу для покриття внутрішніх стінок сфер вибрано інтерференційне покриття $Al_2O_3 + Al_2S_3$, що володіє великою відбивною здатністю в середньому інфрачервоному діапазоні, а це забезпечує зниження порогу чутливості розробленого засобу.

3. Реалізовано канал порівняння у вигляді другої сфери, ідентичної тій, у яку закачується досліджуване повітря, для зменшення похибки вимірювань.

4. Досліджено загальний рівень шумів приймача випромінювання, чисельне значення якого дорівнює $1,082 \cdot 10^{-8}$ В. Відштовхуючись від отриманого значення, обчислено мінімальний потік випромінювання, яке здатен зареєструвати приймач – 10^{-10} Вт. А також, відповідно до характеристик приймача випромінювання, розраховане мінімальне

значення концентрації газу, яку можна визначити розробленим засобом контролю – $7,45 \cdot 10^{-7}$ мг/м³. Такого порогу чутливості цілком достатньо для контролю концентрацій найнебезпечніших газів на рівні, нижчому за їх гранично допустиму концентрацію.

5. Показано, що поріг чутливості засобу контролю малих концентрацій газів залежить від параметрів навколишнього середовища – тиску і температури. Причому найнижчий поріг чутливості спостерігається при високих температурах та низьких тисках. Щоправда, збільшення температури викликає і одночасне зростання рівня теплових шумів приймача випромінювання.

6. Оцінено можливі значення інструментальних та методичних похибок вимірювань концентрації газів за допомогою розробленого засобу. Встановлено, що загальна похибка вимірювань не перевищує 3,3 %.

РОЗДІЛ 5

РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО РОЗРОБЛЕННЯ

ВИСОКОЧУТЛИВОГО ЗАСОБУ КОНТРОЛЮ МАЛИХ

КОНЦЕНТРАЦІЙ ГАЗІВ ТА АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ

РЕЗУЛЬТАТІВ

5.1. Аналіз функціональної схеми високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів

За своєю будовою і принципом дії більшість інфрачервоних приладів являють собою оптико-електронні пристрої. Основна обробка інформації про об'єкт в оптико-електронних системах супроводжується перетворенням променистої енергії в електричні сигнали. Тому до їх складу входять як оптичні, так і електронні пристрої [135]. При розробці вимірювального засобу слід дотримуватись певних вимог [7]:

- висока чутливість;
- висока селективність, що дозволяє виділяти визначуваний газ на фоні інших (причому концентрація домішок може значно перевищувати концентрацію аналізованого газу);
- надійність і стабільність показів, які не змінюються протягом тривалого часу в залежності від складу середовища, температури, тиску, вологості та ін.;
- простота і зручність експлуатації, забезпечення максимальної автоматизації аналізу, відсутність необхідності в постійному контролі і спостереженні;
- мінімальний час перехідного процесу;
- невисока вартість;

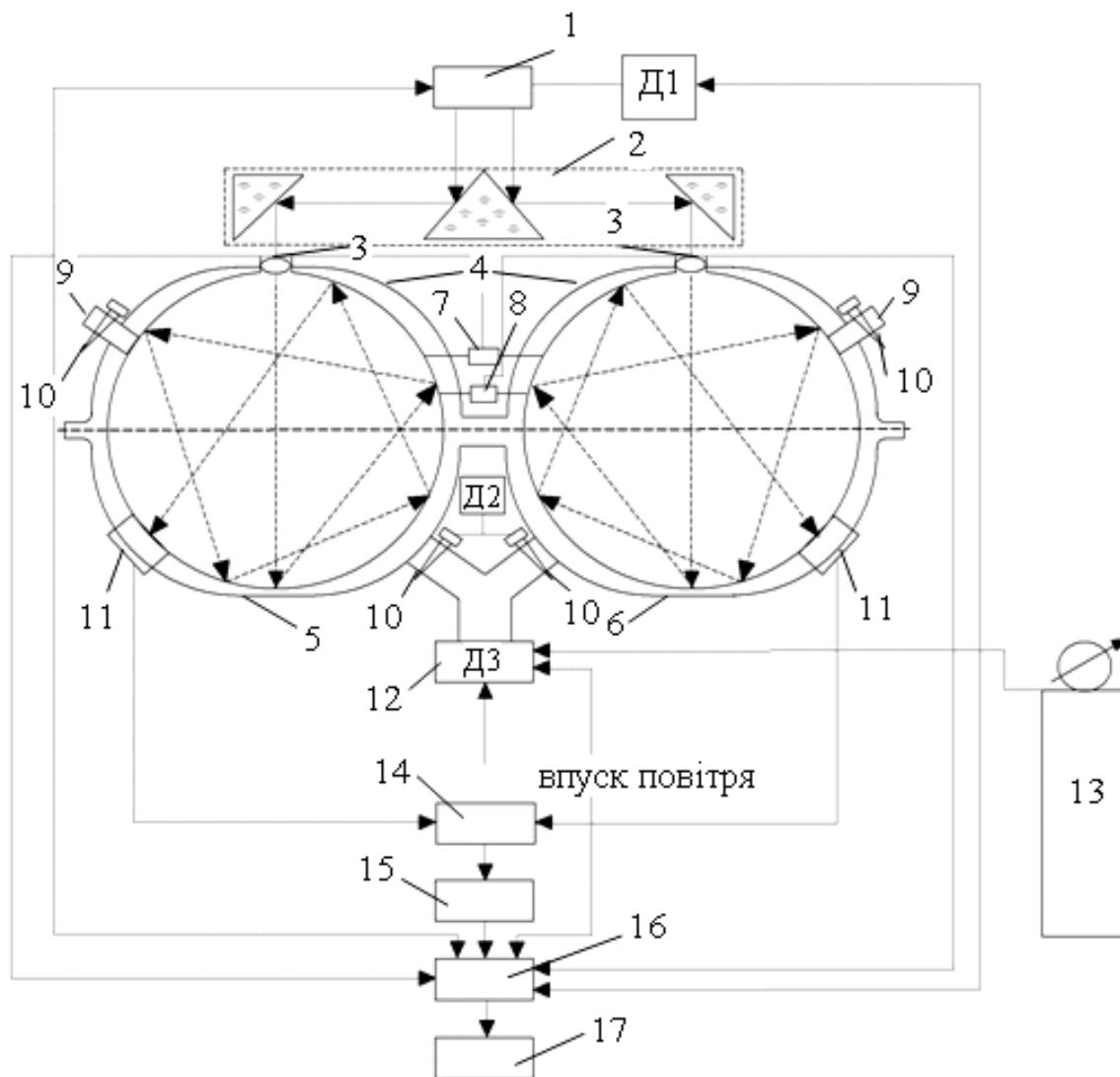


Рис. 5.1. Функціональна схема високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів:

1 – джерело випромінювання; 2 – світлоподілювач; 3 – лінза; 4 – термоізолюючий кожух; 5 – оптичний первинний вимірювальний перетворювач, 6 – первинний вимірювальний перетворювач, у який закачується повітря відомого складу; 7 – датчик температури; 8 – датчик тиску; 9 – випуски повітря; 10 – заслонки; 11 – приймачі випромінювання; 12 – прокачувальний пристрій; 13 – ємкість із стандартизованою газовою сумішшю; 14 – підсилювач; 15 – аналого-цифровий перетворювач; 16 – контролер, 17 – комп’ютер; Д1 – двигун, що переводить у робоче положення діод лазера, який випромінює на характеристичній довжині хвилі газу, вибраного користувачем; Д2 – двигун для відкриття заслонок на вході і виході інтегрованої сфери; Д3 – двигун для прокачування повітря.

Сучасний оптико-електронний спектральний прилад являє собою складний пристрій, який здійснює перетворення сигналів різних типів. Він складається з оптичної, механічної і електронної систем, фізичні принципи роботи яких суттєво відрізняються. Зупинимося детальніше на оптичній системі, яка є найголовнішою.

До всіх оптичних систем ставиться вимога максимально пропускати корисне випромінювання елементами системи. Втрати випромінювання відбуваються внаслідок поглинання у отворах, при відбиванні від поверхонь, за рахунок інтерференції в інтерференційних фільтрах та ін. В багатьох випадках необхідно, щоб оптична система обмежувала вхідне випромінювання певним спектральним інтервалом для отримання оптимальних умов виокремлення корисного випромінювання на фоні заважаючих джерел.

Таким чином, крім виконання інших функцій, оптична система повинна працювати як фільтр.

В загальному випадку оптичні системи виконують дві головні функції. Одна з них полягає в тому, щоб зібрати і сфокусувати вхідний потік випромінювання на прийомний елемент приладу з мінімальними втратами в оптичній системі. Друга функція, в свою чергу, поділяється на дві:

- 1) оптична фільтрація небажаних випромінювань чи випромінювання фону;
- 2) обмеження спектрального діапазону випромінювання заданими межами [70].

З точки зору виокремлення блоків системи за їх функціональним призначенням, основними складовими частинами спектрального приладу є [136]:

- 1) система формування випромінювання;
- 2) спектральна система, яка дозволяє аналізувати спектральні характеристики випромінювання, яке поступає на вхід;
- 3) прийомно-реєструюча система, яка перетворює інформацію з виходу спектральної системи до вигляду, зручного для подальшого аналізу.

Розроблена функціональна схема високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів на основі методу інтегрувальної сфери зображена на рис. 5.1 [137, 138].

5.2. Методика та алгоритм роботи

Як вже було згадано у розділі 1, дія запропонованого засобу базується на методі інфрачервоної абсорбційної спектроскопії. Після вибору користувачем газу, концентрацію якого необхідно визначити, джерело випромінювання встановлюється на відповідну довжину хвилі, а прокачувальний пристрій закачує досліджуване повітря у вимірну сферу оптичного інтегрувального резонатора. Сфера порівняння заповнена повітрям із відомим складом. Після закінчення прокачки відповідними давачами вимірюється температура і тиск дос-

ліджуваного повітря, які пізніше використовуються для розрахунку концентрації аналізованого газу. Далі пучок від джерела випромінювання, проходячи через світлоподільвач, розкладається на два ідентичних пучки, які направляються на оптичні входи обох сфер. Випромінювання, проходячи через досліджуваний газ та повітря відомого складу, поглинається ними і багатократно відбивається від внутрішніх стінок сфер. За рахунок останнього досягається висока чутливість вимірювань. Багатократне відбивання пучка світла створює всередині сфер просторову освітленість, яка фіксується приймачами. Після цього сигнали від приймачів підсилюються, порівнюються і поступають на комп'ютер, де отримана інформація обробляється і подається на екран у вигляді значення концентрації досліджуваного газу.

Алгоритм роботи високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів наведено у додатку А.

На початку користувач задає початкові умови роботи системи (час роботи насосу; кількість повторів вимірювань N ; точність обробки результатів). Автоматично задається початкове значення A_0 (параметр, який введено для контролю за кількістю вимірювань), який автоматично збільшується на одиницю при кожному наступному циклі вимірювання. Контролер включає двигун Д1, що переводить у робоче положення той діод лазера, який випромінює на характеристичній довжині хвилі газу, вибраного користувачем. Також включаються двигуни Д2 (для відкриття заслонок на вході і виході інтегрувальної сфери) та Д3 (для прокачування повітря протягом часу, заданого користувачем). Після закінчення роботи двигуна Д3 знову вмикається двигун Д2 – тепер для закриття заслонок.

Далі здійснюється вимірювання температури і тиску аналізованого газу. Запускається лазер і в інтегрувальну сферу подається випромінювання заданої довжини хвилі. Вимірювальна інформація знімається із фотоприймача і передається до комп'ютера. Після цього перевіряється умова $A_0 \leq N$, тобто чи досягнута кількість вимірювань, задана користувачем.

Інформація обробляється і представляється у зручному для користувача вигляді із заданою точністю.

Після цього система пропонує продовжити вимірювання. У разі позитивної відповіді починається новий цикл вимірювань із новими даними, заданими користувачем. У випадку негативної відповіді лазер і система в цілому виключаються і вимірювання завершується [139].

5.3. Рекомендації щодо вибору джерела і приймача випромінювання

Джерело випромінювання.

Відомі джерела випромінювання, такі як штифт Нернста, глобар, які ще не так давно були основними при проведенні досліджень, нині значно поступаються лазерам, насамперед за ступенем монохроматичності випромінювання та мінімально можливою шириною спектру. В практичній науці вже давно почали застосовувати лазери в якості джерел випромінювання. Не є винятком і спектрофотометрія газів. Особливо перспективним є використання перестроювальних лазерів, які дозволяють отримувати високомонохроматичне випромінювання не однієї, а багатьох довжин хвиль у певному діапазоні. Жодне інше джерело інфрачервоного випромінювання не володіє одночасно настільки великою густиною енергії, високим ступенем направленості випромінювання і спектральної чистоти [140]. Все це робить використання лазерів дуже зручним при вимірюванні концентрацій багатьох газів, які мають різні характеристичні довжини хвиль.

Для того, щоб вибрати тип лазера, який доцільно використовувати у розробленому засобі, проаналізуємо переваги і недоліки різних їх видів.

Лазери можна класифікувати за різними ознаками. Однією із основних ознак є вид активної речовини, яка використовується. За цією ознакою розрізняють кристалічні, скляні, напівпровідникові, газові та рідинні лазери. В свою чергу, газові лазери поділяють на іонні, молекулярні, газодинамічні і лазери на нейтральних атомах. В залежності від режиму роботи розрізняють лазери, що працюють у режимі неперервного випромінювання та в імпульсному режимі. Неперервні лазери, як правило, дають набагато менше підсилення, ніж імпульсні [141].

Визначаючи можливість використання лазерів необхідно виходити з наступних параметрів:

- 1) діапазон довжин хвиль і ширина спектру оптичного випромінювання;
- 2) енергетичні параметри (вихідна енергія чи потужність випромінювання, ККД перетворення електричної енергії джерела накачування в енергію оптичного випромінювання);
- 3) кутова розбіжність і просторова когерентність випромінювання;
- 4) тимчасові характеристики випромінювання.

Крім цих параметрів, велике значення на практиці мають деякі конструктивні характеристики лазерів (габаритні розміри, тип охолоджуючого пристрою, напруга і потужність джерела живлення, можли-

вість установки на рухомому об'єкті, вплив зовнішніх умов на стабільність параметрів та ін.).

Лазери на іонних кристалах [142], або кристалічні, мають певні переваги у порівнянні з іншими. Час життя в збудженому стані метастабільних рівнів енергії іонів домішок у кристалах великий. Тому кристалічні лазери вигідно використовувати як накопичувачі енергії та одержувати від них імпульси великої потужності (до 10^{10} Вт). Але, враховуючи невеликі розміри розробленого засобу контролю та максимально повне використання випромінювання за рахунок особливостей конструкції первинного вимірювального перетворювача, у такій великій потужності немає необхідності.

Важливою перевагою лазерів на іонних кристалах є той факт, що їх не потрібно охолоджувати, як деякі інші типи лазерів. Крім того, у кристалічному лазері можна одержати велику потужність від об'єму речовини, значно меншого, ніж об'єм газу, необхідний для одержання тієї ж потужності (у газових лазерах). Як активне середовище в кристалічних лазерах найбільш широко застосовують: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$; $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$; $\text{YAl}:\text{Nd}^{3+}$; $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$; $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{2+}$; $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}$ і $\text{CaF}_2:\text{U}^{3+}$. Спектр поглинання активного середовища лазера дозволяє використовувати тільки невелику частину енергії, яка випромінюється широко-смуговими джерелами, в результаті чого знижується ККД перетворення потужності накачування у вихідну потужність лазера.

ККД і потужність випромінювання кристалічного лазера можна значно збільшити сенсibiliзацією, що полягає у введенні додаткових домішок, які поглинають випромінювання лампи накачування ефективніше, ніж активні іони.

У лазерах зі скляним активним середовищем [143] найчастіше застосовують скло з домішкою тривалентного неодиму, тому що воно може ефективно працювати при кімнатній температурі. Також використовують домішки неодиму, ітербію, ербію і гольмію. Скло (з його великими розмірами і великою шириною лінії люмінесценції) краще підходить для генерації імпульсів з високою енергією випромінювання. Кристали в порівнянні зі склом мають більший коефіцієнт електропровідності і меншу ширину лінії люмінесценції, тому вони більше підходять для роботи в лазерах неперервної дії та в імпульсних лазерах з високою частотою повторення імпульсів.

У табл. 5.1 приведені основні рідкоземельні іони, які утворюють скляну основу і відповідні їм довжини хвиль випромінювання. З цієї таблиці випливає, що більшість лазерів зі скляним активним середовищем можуть працювати при кімнатній температурі, але діапазон довжин хвиль випромінювання рідинних лазерів простягається лише до ближньої інфрачервоної області (від 0,92 до 1,95 мкм).

Слід зазначити, що ширина спектру випромінювання таких лазерів залежить від потужності накачування, концентрації Nd^{3+} і температури активного середовища. При використанні спектральних селекторів [125] можна досягти ширини спектру випромінювання лазера на неодимовому склі до 0,1 нм.

У газових лазерах активним середовищем є газ, суміш декількох газів або суміш газу з парами металу. Довжини хвиль випромінювання газових лазерів точно відомі [140], тому що вони обумовлені атомною структурою середовища і слабо залежать від зовнішніх умов. Ступінь когерентності вихідного випромінювання газових лазерів вищий, ніж у будь-яких інших джерел випромінювання, що дає їм значну перевагу. Довжина хвилі випромінювання залежить від активного середовища і може бути отримана в діапазоні 0,2...400 мкм.

Таблиця 5.1

Основні рідкоземельні іони і довжини хвиль випромінювання відповідних лазерів [144]

Скляна основа	Домішковий іон	Довжина хвилі випромінювання, мкм	Температура активного матеріалу, °К
K–Ba–Si La–Ba–Th–B Na–Ca–Si	Nd^{3+}	1,06 1,37 0,92	300 300 300
Li–Mg–Al–Si K–Ba–Si	Yb^{3+}	1,015 1,06	77 300
Li–Mg–Al–Si	Ho^{3+}	1,95	–
Yb–Na–K–Ba–Si Li–Mg–Al–Si Al–Zn–P ₂ O ₅	Er^{3+}	1,54 1,55 1,536	300 77 –
Li–Mg–Al–Si Yb–Li–Mg–Al–Si	Tm^{3+}	1,85 2,015	– –

Розрізняють газові лазери, які збуджуються повздовжнім електричним розрядом (газорозрядні) і газові лазери з іншими методами збудження (газодинамічні лазери та ін.). Типовим представником перших є гелій-неоновий генератор. Його переваги – висока когерентність випромінювання, мала споживча потужність і невеликі габарити; головний недолік – малий ККД (0,01...0,1 %).

Газодинамічні лазери [140] забезпечують потужність випромінювання в неперервному режимі. Однак вони вимагають великої витрати газу і мають ККД не більше 5 %.

Варто зазначити, що за когерентністю, рівнем шумів, ККД потужності випромінювання в неперервному режимі і стабільністю частоти газові лазери перевершують всі інші типи.

Принцип дії найпоширеніших на сьогодні напівпровідникових лазерів в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль полягає в тому, що при проходженні струму через межу розділу двох напівпровідникових елементів переходи електронів між забороненими зонами проявляються у вигляді інфрачервоного випромінювання. Головним недоліком більшості напівпровідникових лазерів є необхідність їх охолодження до 10-100 °К [143] для зниження порогового струму, який викликає генерацію лазерного випромінювання.

Найбільш поширені напівпровідникові лазери з накачуванням інжекцією. Перевагами інжекційних лазерів на *p-n*-переходах є компактність і простота; для їх роботи потрібні низьковольтні джерела постійного струму.

Напівпровідникові лазери дозволяють одержати когерентне випромінювання в широкому інтервалі довжин хвиль. Довжина хвилі випромінювання визначається, головним чином, хімічним складом активної речовини. На сьогодні створена велика кількість напівпровідникових лазерів різних типів, охолоджуваних і не охолоджуваних із різними схемами збудження, на різних матеріалах: ZnS, ZnO, ZnSe, CdS, CdTe, GaSe, GaTe, GaAs, GaAs_{1-x}Sb_x, Al_{1-x}Ga_xAs, GaSb, PbS, PbSe, PbTe, InSb, InAs_{1-x}Sb_x і т. д. Більшість з них перекривають значний діапазон довжин хвиль, від ультрафіолету до далекої інфрачервоної області. Значною їх перевагою є малі розміри, порівняно невелика вартість, високий ККД (близько 50 %) та експлуатаційна надійність [142, 145].

Конструкція розробленого високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів може передбачати застосування перестроювальних лазерів, тобто таких, які можуть змінювати довжину хвилі генерованого випромінювання в певному діапазоні, для деяких визначуваних газів, що мають дуже близькі характеристичні лінії поглинання. На жаль, переваги лазерних джерел випромінювання, такі як висока спектральна чистота, стабільність, часто втрачаються, коли ці джерела стають перестроювальними. Вихідна потужність їх, зазвичай, також нижча [143, 146].

Найпростішим джерелом перестроювального когерентного випромінювання є звичайний газовий лазер (наприклад, на CO₂, CO чи He-Ne). Але вони перестроюються у відносно вузькому діапазоні. Різні типи лазерів, які можуть працювати в інфрачервоному діапазоні наведені у табл. 5.2.

Перестроювання частоти напівпровідникових лазерів можна здійснювати зміною температури кристалу, магнітного поля або зовнішнього тиску. Області генерації різних напівпровідникових перестроювальних лазерів [144] показані на рис. 5.2.

Лазери з переверотом спіна привабливі тим, що їх випромінювання можна перестроювати у доволі широких межах, вони володіють високою вихідною потужністю.

Таблиця 5.2

Характеристики перестроювальних інфрачервоних лазерів [142]

Тип лазера	Діапазон перекриття довжин хвиль, мкм
Напівпровідниковий діодний	<1–34
З переверотом спіна	5–6
Нелінійно-оптичні пристрої, в т.ч.:	9–14
параметричний генератор світла	<1–11
генератор різницевої частоти	3–6
пристрій на основі змішування 2-х частот	9–11
пристрій на основі змішування 4-х частот	2–24
Газові	
на ефекті Зеемана	3–9
CO ₂ -лазер високого тиску	9–11

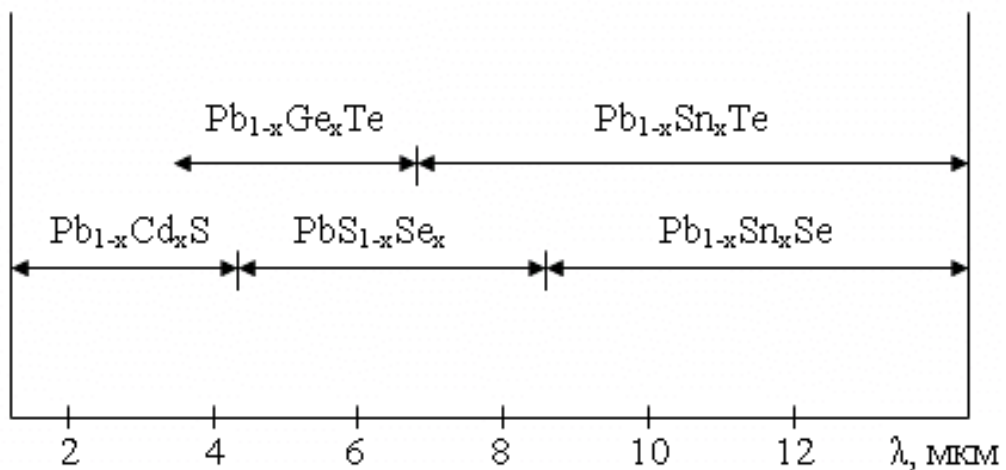


Рис. 5.2. Области генерації напівпровідникових перестроювальних лазерів

Отже, як видно, усі типи лазерів мають свої недоліки. Так, напівпровідникові лазери потребують охолодження до низьких температур; лазери з переверотом спіна мають складну конструкцію; для роботи параметричного генератора світла потрібен еталон, який поміщається всередину лазера, що ускладнює плавне перестроювання.

Важливою характеристикою лазерів з точки зору їх застосування в спектроскопії є також ширина лінії генерації і стабільність частоти генерації [148–150].

Враховуючи всі переваги і недоліки різних типів лазерів, найбільш доцільним з практичної точки зору буде використання напівпровідникових лазерів. Так у [151] запропоновано дуже перспективний інфра-

червоний мікровипромінювач на основі плівкових структур «SiC на діелектрику». Вибір карбіду кремнію зумовлений рядом цінних якостей: широка заборонена зона, висока теплопровідність, висока температура переходу до власної провідності, хімічна і радіаційна стійкість, низька окислюваність на повітрі. Використання тонкого шару SiC на діелектричній підкладці дозволяє отримати малогабаритне джерело інфрачервоного випромінювання. Конструкція наведеного лазера забезпечує малі його розміри (наприклад, площа кристалу лише 9 мм²), високу швидкодію і малу споживчу потужність (0,25 Вт).

Досить цікавим є також згаданий у [136] діодний напівпровідниковий лазер PbSnTe, який охоплює діапазон 4,3–30 мкм (при цьому використовуються кілька діодів) і має максимальну потужність 0,01 Вт. В середньому інфрачервоному діапазоні також можуть використовуватись лазери на основі PbSSe (5–9 мкм), PbSeTe (8 мкм і далі) та InGaSb (2,4–9,5 мкм) [152].

Ситуація ускладнюється тим, що у середньому інфрачервоному діапазоні джерел випромінювання достатньо простої конструкції і недорогих, які працювали б при кімнатній температурі, просто не існує (нещодавно повідомлялось про квантово-каскадні лазери [153], які працюють при 300 °К, але їх конструкція досить складна).

Зважаючи на це, досить перспективним виглядає застосування в якості джерел інфрачервоного випромінювання світловипромінюючих діодів (СВД). Насамперед, СВД набагато дешевші від лазерів, що зумовило їх широке застосування останнім часом. Хоча за своїми характеристиками СВД значно поступаються лазерам. Втім, часто їх параметри (потужність, ширина лінії генерації випромінювання та ін.) є прийнятними для того, щоб використовувати СВД для різних цілей, в тому числі у якості джерела інфрачервоного випромінювання.

Широке розповсюдження СВД зумовлене їх високим ККД перетворення електричної енергії в оптичну, високою швидкодією, малими габаритами, технологічною сумісністю з іншими мікроелектронними пристроями, високою надійністю та можливістю перекриття всього інфрачервоного діапазону діодами різних типів [154].

Ширина лінії генерації інфрачервоного випромінювання СВД значно більша, ніж у лазерів і складає 40–100 нм. Це унеможливує їх застосування, якщо лінії поглинання досліджуваних газів (або заважаючих атмосферних газів) знаходяться дуже близько одна до одної. Тому для того, щоб використати усі переваги СВД і нівелювати недолік порівняно широкої лінії генерації випромінювання, необхідно вибирати характеристичні лінії поглинання газів із таким розрахунком, щоб на відстані ширини лінії генерації випромінювання не було інтенсивних ліній поглинання інших газів.

Одним із основних недоліків СВД також є температурна залежність інтенсивності випромінювання. Із збільшенням температури інтенсивність випромінювання зменшується і зміщується максимум спектральної характеристики [155].

Найпоширенішими є СВД на основі напівпровідникових структур GaAs, InAs, InSb, GaSb, GaAlAs, InGaAsP, PbTe, CdTe та ін. Але, як і у лазерів, із переходом у інфрачервоний діапазон їх вартість значно зростає. Для застосування у розробленому високочутливому засобі контролю малих концентрацій газів доцільно використовувати СВД на основі InAsSbP, який дає випромінювання у ближній інфрачервоній області – до 2,8 мкм [156], на основі InGaAs та InGaAsSb, які випромінюють у діапазоні 3–4 мкм [157], для більших довжин хвиль підходять СВД на основі CdSb.

Приймач випромінювання.

Приймачі інфрачервоного випромінювання поділяються на дві групи: теплові і квантові (фотонні). Перша група включає термоелементи (спай різнорідних металів, в якому при нагріванні виникає електрорушійна сила – ЕРС, що змінюється з температурою), болометри (резистори з великим температурним коефіцієнтом), а також пневматичні приймачі. До другої групи відносяться квантові приймачі з внутрішнім фотоефектом, як з активацією домішками, так і без неї. Енергія інфрачервоного випромінювання занадто низька для того, щоб діяти на фотографічні емульсії або фотоелектричні приймачі.

Термоелемент по своїй природі є тепловим пристроєм, і тому він надзвичайно малоефективний (ефективність $< 10^{-6}$) для вимірювання дуже малих змін температури в ІЧ-спектрофотометрі.

Час зворотньої реакції на зміну сигналу в термоелементі більший, ніж у квантового приймача. Однак чутливість термоелементу не залежить від довжини хвилі, за винятком довгохвильового випромінювання (більше 30 мкм). Пневматичний приймач більш ефективний для дальньої ІЧ-області [158].

Слід зазначити, що чутливість термоелементу обернено пропорційна площі приймача і його теплоємності. Іншими факторами, що впливають на чутливість, є термоелектричний коефіцієнт і повне розсіювання тепла. Болометри також мають більшу чутливість при меншому розмірі приймача і меншій теплоємності. Отже, доцільно мати робочий елемент по можливості менших розмірів і з мінімальною теплоємністю. Для підвищення чутливості і зменшення шумів болометр і термоелементи, зазвичай, працюють у вакуумі.

У квантових приймачах окремі фотони збуджують електрони. При цьому енергія фотонів повинна бути достатньою, щоб «перекинути»

електрони через енергетичну щілину і зробити приймач провідником. Висота енергетичного бар'єру залежить від температури і знижується при охолодженні. Саме тому для найбільш ефективного використання приймачів цього типу слід забезпечувати досить низькі температури.

Приймачі з внутрішнім фотоелементом, такі, як PbS, PbSe та InSb, у 10–100 разів більш чутливі, ніж термоелектричні, але вони ефективні тільки в обмежених областях довжин хвиль, тому їх можна використовувати тільки в спеціальних цілях. Чутливість і спектральна область роботи цих приймачів можуть бути покращені охолодженням до температури рідкого азоту.

Напівпровідникові детектори можна використовувати аж до довжин хвиль 40 мкм, але для реалізації їхніх унікальних властивостей необхідне охолодження до температури рідкого азоту, а в деяких випадках і рідкого гелію. Незважаючи на цей недолік, їх дуже малий час відповіді робить ці приймачі дуже привабливими.

Піроелектричні детектори з використанням, наприклад, тригліцинсульфату (ТГС) використовуються через їх високу чутливість у широкій області ІЧ-частот та інтенсивності [53].

При виборі приймача, в першу чергу, необхідно звернути увагу на діапазон довжин хвиль, в яких він може працювати. Це визначає спектральна характеристика приймача (зміна його параметрів – чутливості, порогу чутливості – в залежності від довжини хвилі випромінювання, яке попадає на приймач). У середній інфрачервоній області 3–10 мкм, яка нас цікавить, ефективно працюють лише фоторезистори та фотодіоди. А термоелементи на зовнішньому фотоелементі (особливо фотоелектронні помножувачі), які досить широко застосовуються у видимій та ближній інфрачервоній ділянках спектру, не покривають необхідний діапазон, тому їх використання неможливе у нашому випадку. Перевагою фоторезисторів є їх малі розміри, низька живляча напруга, висока інтегральна чутливість та висока чутливість до низькотемпературних джерел [158]. Однак зростання температури зменшує опір фоторезистора і тому збільшує його провідність і шум. Через це може знадобитись штучне охолодження приймача. Для цього використовуються спеціальні мініатюрні охолоджуючі пристрої на основі ефекту Пельтьє [77]. Варто відзначити, що охолодження терморезисторів збільшує їх порогову чутливість, але разом з цим збільшується також стала часу, що зменшує швидкодію.

Недоліками цього типу приймачів є нелінійність їх світлової характеристики (відношення зміни вихідного сигналу до падаючого світлового потоку, лінійна характеристика отримується лише при малих світлових потоках – до 1 мкВт) та підвищена інерційність.

Така важлива характеристика, як рівень шумів приймача, залежить від опору чутливого шару за відсутності опромінення. Такий темновий опір більшості приймачів нестабільний у часі і сильно змінюється залежно від оточуючих умов [16]. Це, безперечно, треба враховувати у значенні порогової чутливості вибраного приймача. Поріг чутливості фоторезистора може бути близьким до межі, яка визначається лише флуктуаціями випромінювання, тобто радіаційним шумом. Однак на практиці цього важко досягти, оскільки є й інші джерела шуму, в першу чергу струмовий шум і шум Джонсона [157]. Як показують дослідження [69], поріг чутливості фоторезисторів, зумовлений, головним чином, струмовим шумом, пропорційний квадратному кореню із площі чутливого шару фоторезистора. Для зниження рівня шумів зменшують площу чутливого шару приймача [132], але тоді треба сконцентрувати весь потік лазера в дуже малу площу. Проте, через високу спектральну густину потужності лазерів шуми приймачів, зазвичай, не відіграють суттєвої ролі.

Фоторезистори виготовляються із напівпровідникових матеріалів, таких як PbS, PbSe, PbTe, InAs, InP, InSb, Ge, Si, GeSi.

Досить широко використовуються тверді розчини напівпровідникових сполук, у яких зміною співвідношення компонентів можна регулювати ширину забороненої зони і, відповідно, спектральний максимум фоточутливості. Серед таких напівпровідників найширшого використання набув твердий розчин $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (незважаючи на технологічну складність і високу ціну цього матеріалу), в якому зміною співвідношення кадмію і ртуті можна перекрити діапазон ширин заборонених зон від 0 до 1,46 eV, тобто одержати фоточутливі матеріали для спектральної області від одного і до десятків і навіть сотень мікрон (рис. 5.3) [159, 160]. Так, приймач випромінювання в основних вікнах прозорості атмосфери може бути отриманий простою зміною співвідношення кадмію і ртуті у цьому твердому розчині: діапазон 3–5 мкм при $x \approx 0,3$, 8–12 мкм при $x \approx 0,2$ [161]. Для одержання максимальної фоточутливості у потрібному діапазоні ІЧ спектру достатньо охолоджувати ці фотоприймачі до температур порядку 170–200 °К. За однакових робочих температур і теоретичної межі виявної здатності технологічно зручнішими є фотоприймачі на *p-n* переходах, тобто фотодіоди.

Однак, залишаються нерозв'язаними принципові проблеми сплавів $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, пов'язані з їх специфічними фізико-хімічними та механічними властивостями, які безпосередньо впливають на фотоелектричні параметри цих кристалів.

Це, насамперед, нестабільність основних фізичних властивостей – зміна їх з часом, чутливість до підвищеної температури і, особливо, до

різких її змін, які часто мають місце при використанні приладів з указанного матеріалу.

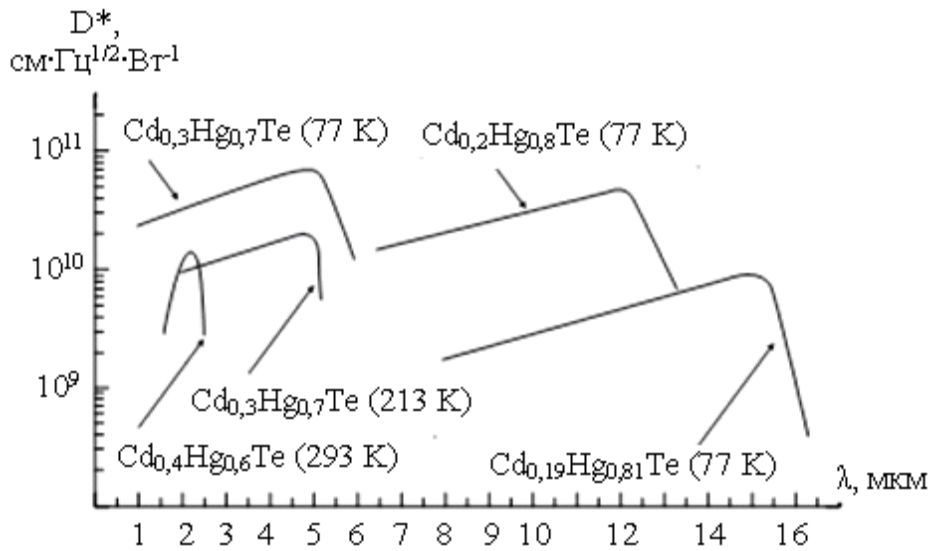


Рис. 5.3. Спектральні залежності виявної здатності D^* фотоприймачів на основі сполуки кадмій-ртуть-телур від довжини хвилі λ

Крім цього, такі зовнішні впливи на поверхню $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, як механічна обробка та нанесення металу для електричних контактів, про-світлюючих і захисних покриттів призводять до значної міграції та втрати атомів ртуті і, відповідно, зміни властивостей матеріалу.

Навіть при кімнатних температурах можлива міграція дефектів ґратки і домішок від або до поверхні кристала. Ці зміни викликані порівняно малим значенням енергії хімічного зв'язку як Hg-Te, так і Cd-Te, що призводить до легкого виходу атомів ртуті з вузлів кристалічної ґратки і перетворення їх у неконтрольовані донори. Тому пропонуються альтернативні матеріали [159, 160], такі як тверді чотирикомпонентні тверді розчини $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ і $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Zn}_y\text{Te}$, де Cd частково заміщений на Zn і Mn, п'ятикомпонентний $\text{Hg}_{1-x-y-z}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ або потрійний розчин $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з повною заміною Cd на Mn. Останній виявився найбільш стабільним [161, 162].

У табл. 5.3 і рис. 5.4 наведені деякі найбільш поширені типи приймачів у інфрачервоному діапазоні довжин хвиль та їх характеристики.

Параметри фоторезисторів [77, 163]

Тип фоторезистора	Робоча температура, °С	Спектральний діапазон чутливості, мкм	Чутливість, см·Гц ^{1/2} /Вт	Стала часу, мксек
PbS	25	0,72–4,7	1·10 ¹²	5–1000
PbS	-78	0,72–5,5	2,5·10 ¹²	1000–3000
PbS	-196	0,72–5,9	1,5·10 ¹³	250–3000
PbTe	-196	0,72–6,0	(5–8)·10 ⁹	<30
PbSe	-196	0,72–6,5	1,5·10 ⁹	10–40
InSb (n-тип)	-196	0,72	3·10 ⁷	2–5
InSb (р-тип)	-196	0,72	(0,8–4)·10 ⁸	2–5
InSb (вентильний)	-196	0,72–7,0	2·10 ¹⁰	1–2
Ge:Au	-196	0,72–11,0	2·10 ¹⁰	-
Ge:Au, Sb	-196	0,72–6,0	2·10 ¹⁰	-
Ge:Au, Zn	-223	0,72–45	4·10 ⁹	0,01

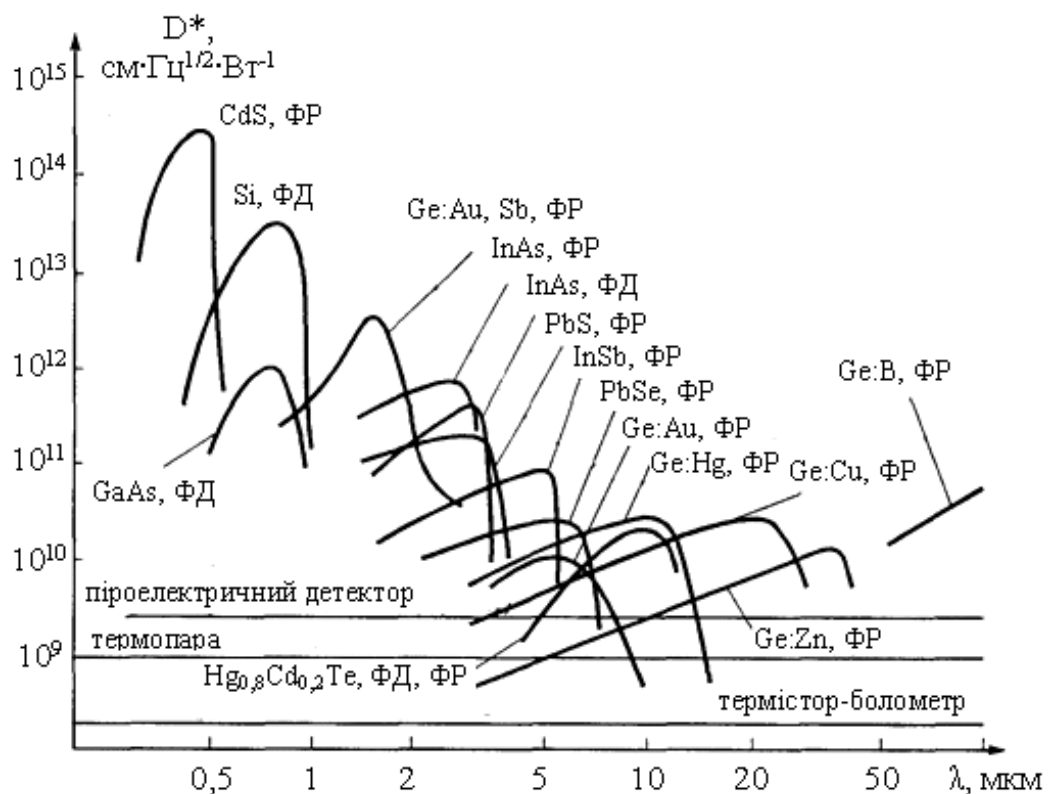


Рис. 5.4. Спектральні криві чутливості приймачів інфрачервоного випромінювання: ФР – фоторезистори, ФД – фотодіоди

Багато напівпровідникових приймачів працюють при нижчих температурах і тому мають більш довгохвильову межу чутливості. Приймач Ge:Cd (германій-кадмій) працює при температурі нижче 21 °К і має область максимальної чутливості 2...23 мкм (за іншими даними –

6...24 мкм), приймач Ge:Cu (германій-мідь) працює при температурі нижче 15 °К і має область максимальної чутливості 2...28 мкм, приймач Ge:Zn (германій-цинк) працює при температурі нижче 12 °К і має область максимальної чутливості 2...38 мкм (три останніх приймача мають пікові довжини хвиль 17, 23 та 37 мкм відповідно), приймач Ge:Hg (германій-ртуть) працює при 30 °К в діапазоні 3–14 мкм (пікова довжина хвилі – 11 мкм). Схожими параметрами володіє і германій-силіцієвий сплав, легований цинком (Ge-Si:Zn): робоча температура 48 °К, робочий діапазон 2–15 мкм (максимум ефективності – на 10,5 мкм). Всі вищезгадані фоторезистори на основі германію мають максимальну чутливість на рівні 10^{10} см·Гц^{1/2}·Вт⁻¹ [125, 145, 164].

Як видно із наведених даних, для роботи у діапазоні довжин хвиль 3–10 мкм найбільше підходять германієві фоторезистори, леговані або ртуттю, або золотом, та фотодіоди на основі сплаву Hg_{1-x}Cd_xTe. Максимум чутливості першого – $1,5 \cdot 10^{10}$ см·Гц^{1/2}·Вт⁻¹ [125] припадає на діапазон 9–11 мкм, але його необхідно охолоджувати до температури 30 °К. Германієвий фоторезистор, легований золотом, має пікову чутливість на 5–6 мкм, а починаючи із довжини хвилі близько 7 мкм його чутливість різко зменшується. У [165] дають значення мінімальної енергії, яку даний приймач може виявити – $7 \cdot 10^{-11}$ Вт (розмір прийомної площадки 2,25 мм², температура 77 °К).

Фотодіоди на основі сплаву Hg_{1-x}Cd_xTe володіють високою виявною здатністю – до 10^{11} см·Гц^{1/2}·Вт⁻¹, мають лінійну світлову характеристику, але потребують охолодження до 77 °К. Проте, існують серії діодів такого типу, які працюють при –65 °С, а такої температури можна досягти за допомогою багатостадійного термоелектричного охолодження на основі ефекту Пельтьє без застосування спеціального охолоджуючого обладнання. Втім, виявна здатність таких фотодіодів дещо нижча – порядку 10^8 см·Гц^{1/2}·Вт⁻¹.

5.4. Аналіз експериментальних результатів та перевірка адекватності математичної моделі

Для перевірки математичної моделі перенесення випромінювання через оптичний сферичний первинний перетворювач, розробленої у розділі 3, на макетній установці (додаток Е) були проведені експериментальні дослідження по визначенню концентрації діоксиду сірки у повітрі із відомим вмістом SO₂ (10 мг/м³) на довжині хвилі 3,98 мкм. В якості оптичного первинного перетворювача використовувалась сфера, діаметром 18 см і площею робочих отворів 15,14 см², внутрішні стінки якої покриті алюмінієм і мають коефіцієнт відбивання 97 %. В якості джерела випромінювання застосовувався лазерний діод на ос-

нові InAsSbP потужністю 1,5 мВт, в якості приймача випромінювання – тонкоплівковий термоелектричний приймач (працює без охолодження). Результати вимірювань інтенсивності випромінювання, яке пройшло через досліджуваний газ, а також впливних величин – тиску і температури – наведені у додатку Д.

У графічному вигляді результати вимірювань наведені на рис. 5.5–5.7.

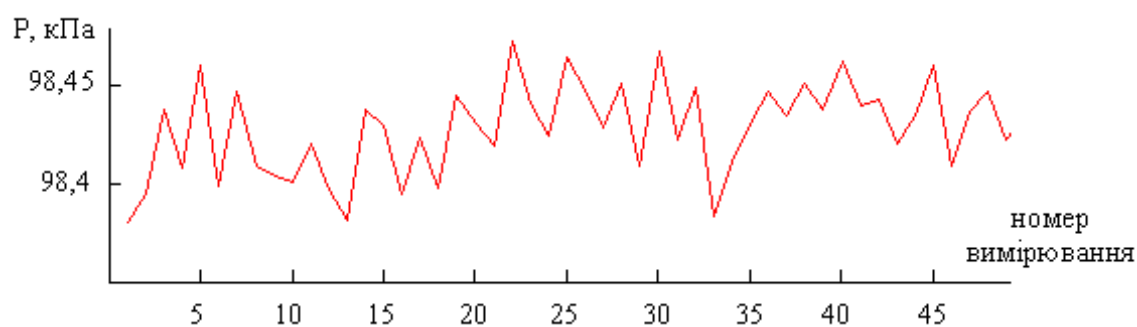


Рис. 5.5. Результати вимірювання тиску

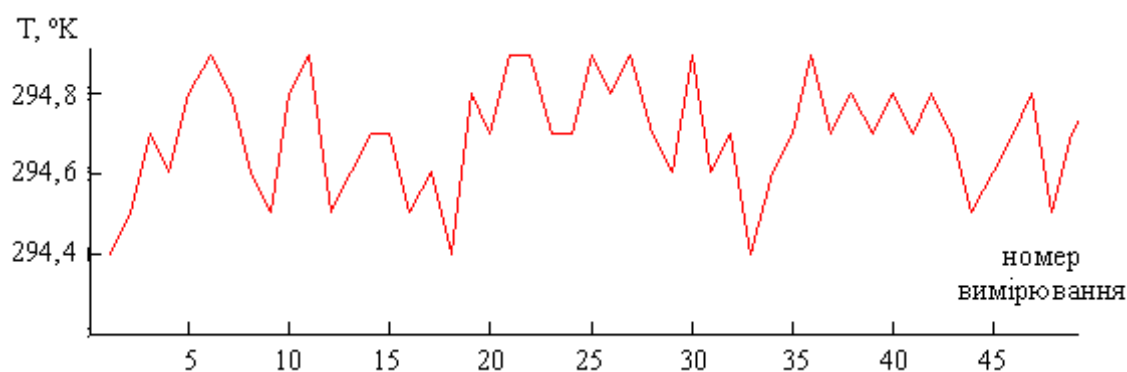


Рис. 5.6. Результати вимірювання температури

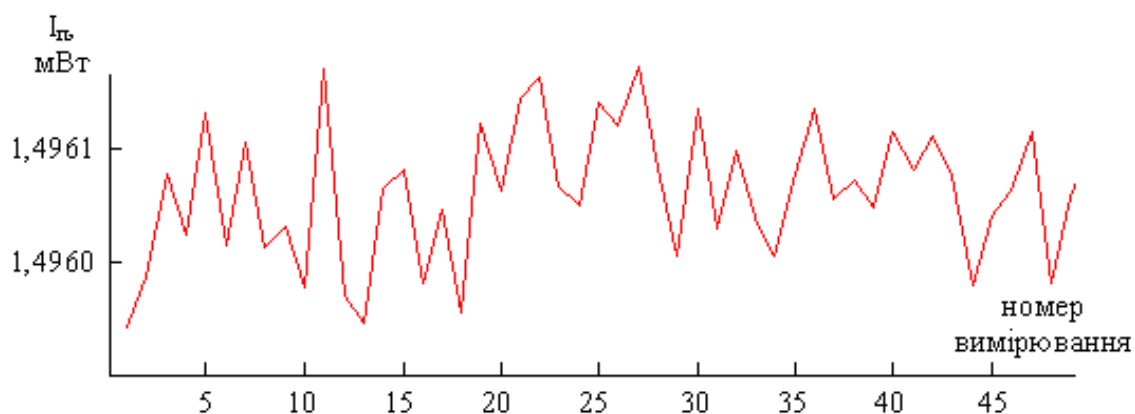


Рис. 5.7. Результати вимірювання інтенсивності випромінювання I_n , поглинутого газом

Обчислимо концентрацію SO_2 згідно математичної моделі переносу випромінювання у оптичному сферичному первинному перетворювачі, підставивши отримані результати вимірювань. В підсумку отримано ряд значень концентрації діоксиду сірки (рис. 5.8).

Як свідчать розрахунки, значенням, яке найбільше відрізняється від дійсного, є $10,3 \text{ мг/м}^3$. Отже, максимальна відносна похибка визначення концентрації за допомогою моделі складає:

$$((10,3 \text{ мг/м}^3 - 10,0 \text{ мг/м}^3)/10,0 \text{ мг/м}^3) \cdot 100 \% = 3 \%$$

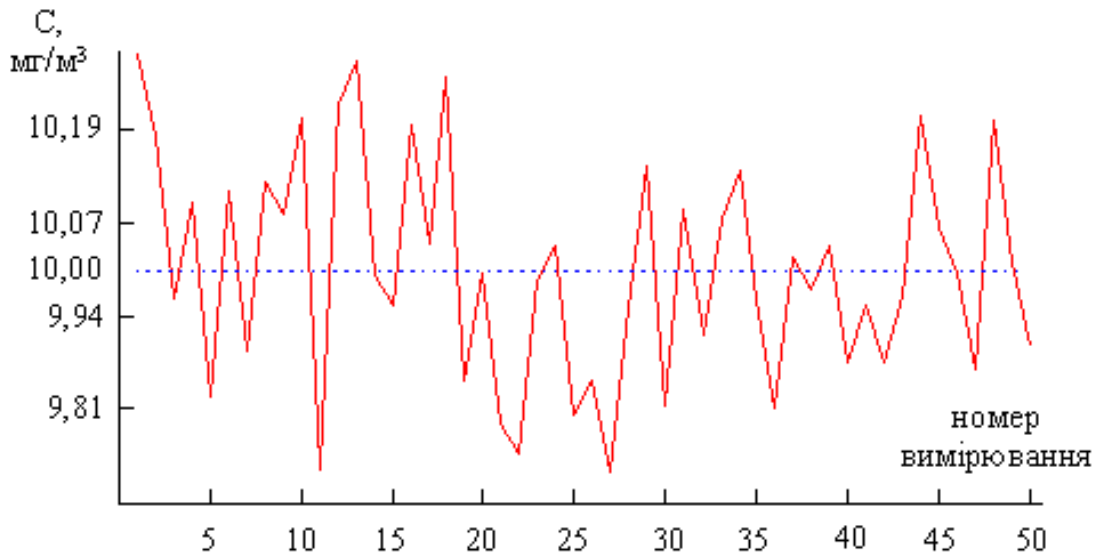


Рис. 5.8. Результати визначення концентрації SO_2 та їх коливання навколо дійсного значення 10 мг/м^3

Таким чином, розроблену математичну модель переносу випромінювання через оптичний сферичний первинний перетворювач можна вважати адекватною.

5.5. Оцінювання невизначеності вимірювань малих концентрацій газів

Для оцінки невизначеності вимірювань скористаємось алгоритмом [166, 167]. Проведена серія вимірювань інтенсивності випромінювання, яке пройшло через досліджуваний газ (повітря із вмістом SO_2 10 мг/м^3), а також впливних величин – температури і тиску (додаток Д). Маючи набір статистичних даних по цим параметрам, розраховуємо для них стандартну невизначеність типу А:

$$u_A(\bar{I}_l) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_{li} - \bar{I}_l)^2}{n \cdot (n-1)}}, \quad (5.1)$$

$$u_A(\bar{T}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (T_i - \bar{T})^2}{n \cdot (n-1)}}, \quad (5.2)$$

$$u_A(\bar{P}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (P_i - \bar{P})^2}{n \cdot (n-1)}}, \quad (5.3)$$

де n – кількість вимірювань; \bar{I}_l , \bar{T} і \bar{P} – середні арифметичні результатів вимірювань відповідно інтенсивності випромінювання, температури і тиску.

Розраховані значення дорівнюють $\bar{I}_l = 1,496061 \cdot 10^{-3}$ Вт, $\bar{T} = 294,694$ °К, $\bar{P} = 98429$ Па.

Підставивши отримані значення у (5.1–5.3) отримаємо:

$$u_A(I_l) = 8,62 \cdot 10^{-9} \text{ Вт}, \quad u_A(T) = 0,02 \text{ К}, \quad u_A(P) = 3,362 \text{ Па}.$$

Тепер розрахуємо сумарну стандартну невизначеність типу А. Для цього визначимо, чи є корельованими між собою вищезгадані впливні величини. Обчислимо коефіцієнти кореляції для кожної з пар величин:

$$r(T, P) = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (T_i - \bar{T}) \cdot (P_i - \bar{P})}{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (T_i - \bar{T})^2 \cdot \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (P_i - \bar{P})^2}}; \quad (5.4)$$

$$r(T, I_l) = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (T_i - \bar{T}) \cdot (I_{li} - \bar{I}_l)}{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (T_i - \bar{T})^2 \cdot \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (I_{li} - \bar{I}_l)^2}}; \quad (5.5)$$

$$r(P, I_l) = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (P_i - \bar{P}) \cdot (I_{li} - \bar{I}_l)}{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (P_i - \bar{P})^2 \cdot \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (I_{li} - \bar{I}_l)^2}}. \quad (5.6)$$

Таким чином, $r(T, P) = 0,602$, $r(T, I_l) = 0,828$, $r(P, I_l) = 0,709$. Отже, кореляція між усіма впливними величинами наявна, тому для розрахунку сумарної стандартної невизначеності типу А використовуємо формулу

$$\begin{aligned}
u_{cA}^2 = & \left(\frac{\partial f}{\partial I_l} \right)^2 \cdot u_A^2(I_l) + \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)^2 \cdot u_A^2(T) + \left(\frac{\partial f}{\partial P} \right)^2 \cdot u_A^2(P) + \\
& + 2r(T, I_l) \cdot \frac{\partial f}{\partial T} \cdot \frac{\partial f}{\partial I_l} \cdot u_A(T) \cdot u_A(I_l) + 2r(P, I_l) \cdot \frac{\partial f}{\partial P} \cdot \frac{\partial f}{\partial I_l} \cdot \\
& \times u_A(P) \cdot u_A(I_l) + 2r(T, P) \cdot \frac{\partial f}{\partial T} \cdot \frac{\partial f}{\partial P} \cdot u_A(T) \cdot u_A(P)
\end{aligned} \quad (5.7)$$

де f – функція, яка пов’язує результат вимірювання і впливні величини, тобто функція (3.45).

Тобто задача зводиться до визначення коефіцієнтів чутливості $\frac{\partial f}{\partial I_l}$, $\frac{\partial f}{\partial T}$ та $\frac{\partial f}{\partial P}$. Частинні похідні знаходимо за допомогою математи-

чного пакету Mathcad: $\frac{\partial f}{\partial I_l} = -2439900 \text{ мг}/(\text{м}^3 \cdot \text{Вт})$,

$\frac{\partial f}{\partial T} = -0,016813 \text{ мг}/(\text{м}^3 \cdot \text{°К})$, $\frac{\partial f}{\partial P} = 3,1623 \cdot 10^{-6} \text{ мг}/(\text{м}^3 \cdot \text{Па})$.

А сумарна стандартна невизначеність типу А, що розрахована за рівнянням (5.7) складає $u_{cA} = 0,021304 \text{ мг}/\text{м}^3$.

Для параметрів ρ' , S , $S_{омс}$, I_0 , ν , D , α відсутні статистичні дані вимірювань і не відомі закони розподілу. Тому згідно міжнародних рекомендацій визначаємо для них стандартну невизначеність типу В, припускаючи, що вони мають рівномірний закон розподілу:

$$u_B = \frac{\Delta}{\sqrt{12}}, \quad (5.8)$$

де Δ – відхилення від результату.

Користуючись довідниковими даними визначаємо відхилення для кожного із параметрів:

$$\begin{aligned}
\Delta \rho' &= 0,97 \pm 0,005; \Delta S = 254,47 \pm 1,41 \text{ см}^2; \Delta S_{омс} = 15,14 \pm 0,02 \text{ см}^2; \\
\Delta I_0 &= 1,5 \pm 0,01 \text{ мВт}; \Delta \nu = 2512,56 \pm 0,69 \text{ см}^{-1}; \Delta D = 18 \pm 0,05 \text{ см}; \\
\alpha &= 60 \pm 0,05^\circ.
\end{aligned}$$

Розраховані значення складають $u_{B1}(\rho') = 0,00144$; $u_{B2}(S) = 0,407 \text{ см}^2$; $u_{B3}(S_{омс}) = 0,00578 \text{ см}^2$; $u_{B4}(I_0) = 2,89 \cdot 10^{-6} \text{ Вт}$; $u_{B5}(\nu) = 0,199 \text{ см}^{-1}$; $u_{B6}(D) = 0,0144 \text{ см}$; $u_{B7}(\alpha) = 0,0144^\circ$.

Сумарна стандартна невизначеність типу В дорівнює

$$\begin{aligned}
u_{cB}^2 = & \left(\frac{\partial f}{\partial \rho'} \right)^2 \cdot u_{B1}^2(\rho') + \left(\frac{\partial f}{\partial S} \right)^2 \cdot u_{B2}^2(S) + \left(\frac{\partial f}{\partial S_{ome}} \right)^2 \cdot u_{B3}^2(S_{ome}) + \\
& + \left(\frac{\partial f}{\partial I_0} \right)^2 \cdot u_{B4}^2(I_0) + \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)^2 \cdot u_{B5}^2(v) + \left(\frac{\partial f}{\partial D} \right)^2 \cdot u_{B6}^2(D) + \\
& + \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha} \right)^2 \cdot u_{B7}^2(\alpha).
\end{aligned} \quad (5.9)$$

Коефіцієнти чутливості складають:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial f}{\partial \rho'} &= -313,894 \text{ мг}/(\text{м}^3); & \frac{\partial f}{\partial S} &= 0,00239 \text{ мг}/(\text{м}^3 \cdot \text{см}^2); \\
\frac{\partial f}{\partial S_{ome}} &= -0,04 \text{ мг}/(\text{м}^3 \cdot \text{см}^2); & \frac{\partial f}{\partial I_0} &= 2,434 \cdot 10^4 \text{ мг}/(\text{м}^3 \cdot \text{Вт}); \\
\frac{\partial f}{\partial v} &= 0,94425 \text{ мг}/(\text{м}^3 \cdot \text{см}^{-1}); & \frac{\partial f}{\partial D} &= -0,53323 \text{ мг}/(\text{м}^3 \cdot \text{см}); \\
\frac{\partial f}{\partial \alpha} &= 16,625 \text{ мг}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ).
\end{aligned}$$

Таким чином, $u_{cB} = 0,31623 \text{ мг}/\text{м}^3$.

Решта параметрів у моделі (3.45) є константами, тому невизначеність для них не оцінюється.

Сумарна стандартна невизначеність:

$$u_c = \sqrt{u_{cA}^2 + u_{cB}^2} = 0,317 \text{ [мг}/\text{м}^3]. \quad (5.10)$$

Далі розрахуємо розширену невизначеність результату вимірювання. Для цього спочатку отримаємо значення коефіцієнту охоплення, що створює інтервал, який відповідає рівню довіри $p = 0,95$. Коефіцієнт охоплення k в загальному випадку визначається:

$$k = t_p(b_{eff}), \quad (5.11)$$

де $t_p(b_{eff})$ – коефіцієнт із розподілу Стюдента для ймовірності охоплення p з ефективним числом степенів вільності b_{eff} . $t_p(b_{eff})$ вибирається із таблиці за розрахованим значенням b_{eff} :

$$b_{eff} = \frac{u_c^4}{\frac{u_A^4(\bar{I}_l)}{b} \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial I_l} \right)^4 + \frac{u_A^4(\bar{T})}{b} \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)^4 + \frac{u_A^4(\bar{P})}{b} \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial P} \right)^4}, \quad (5.12)$$

де b – число степенів вільності. (для невизначеностей вхідних величин, які визначались за типом А, $b = n-1$. Для невизначеностей, отриманих за типом В число степенів вільності приймається рівним

нескінченності. Тому доданки, які містять невизначеності, отримані за типом В, будуть рівними нулю і у формулі (5.12) не вказані).

Підставивши отримані раніше значення, отримуємо $b_{eff} = 2 \cdot 10^6$. Зважаючи на велике значення b_{eff} , із таблиці коефіцієнтів Стьюдента для довірчої ймовірності 0,95, приймаючи $b_{eff} = \infty$, вибираємо $k = 1,96$.

Отже, розширена невизначеність результату вимірювання при рівні довіри 0,95:

$$U = k \cdot u_c = 0,6212 \text{ [мг/м}^3\text{]}. \quad (5.13)$$

5.6. Визначення вірогідності контролю та точності вимірювань малих концентрацій газів

Відомо, що вірогідність контролю відображає ступінь об'єктивності отриманих результатів у порівнянні з нормованим значенням вимірюваної величини. Вірогідність контролю складається із інструментальної та методичної вірогідностей.

Розглянемо спочатку інструментальну вірогідність контролю. Вона визначається таким чином

$$D_i = 1 - \alpha - \beta, \quad (5.14)$$

де α – помилка першого роду (ризик виробника); β – помилка другого роду (ризик замовника).

Контрольованим параметром у даній роботі є концентрація газу C (рис. 5.8). Її визначення проводяться із певною похибкою Δ . Відповідно, помилки 1-го та 2-го роду описуються рівняннями [168]:

$$\alpha = \int_{C_A}^{C_B} f(C) \left[\int_{C_A-\Delta}^{C_A} \varphi(\Delta) d\Delta + \int_{C_B}^{C_B+\Delta} \varphi(\Delta) d\Delta \right] dC, \quad (5.15)$$

$$\beta = \int_{C_B}^{C_B+\Delta} f(C) \left[\int_{C_B-\Delta}^{C_B} \varphi(\Delta) d\Delta \right] dC + \int_{C_A-\Delta}^{C_A} f(C) \left[\int_{C_A}^{C_A+\Delta} \varphi(\Delta) d\Delta \right] dC, \quad (5.16)$$

де $f(C)$ – щільність розподілу ймовірностей концентрації газу у сфері; $\varphi(\Delta)$ – щільність розподілу ймовірностей похибок вимірювання концентрації газу у сфері; C_A, C_B – границі допуску концентрації газу.

Графічне представлення похибки вимірювань Δ зображене на рис. 5.9.

І значення концентрації газу, і значення похибок вимірювання розподілені за нормальним законом (рис. 5.10) і описуються рівняннями (5.17–5.18).

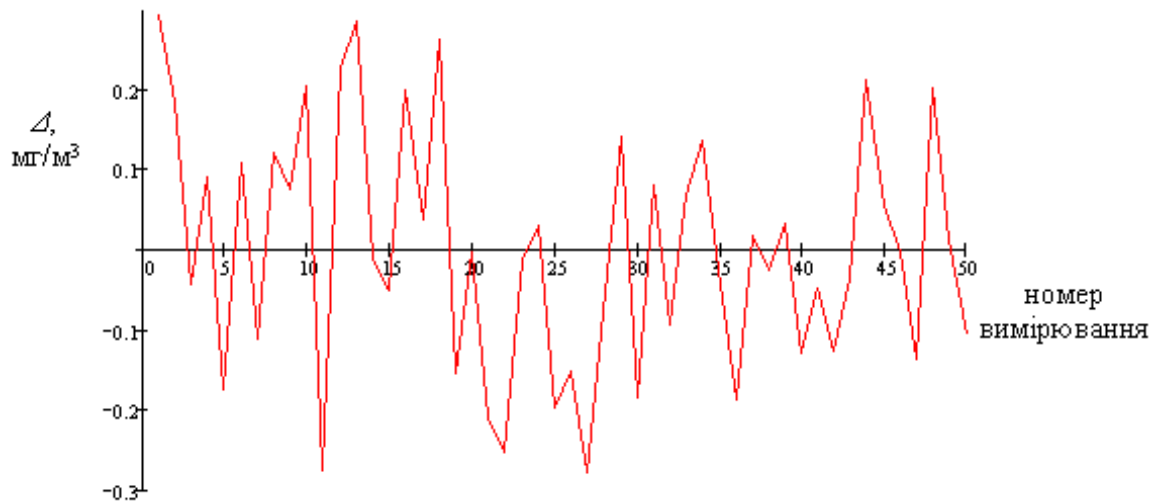


Рис. 5.9. Графічне представлення похибки вимірювань Δ

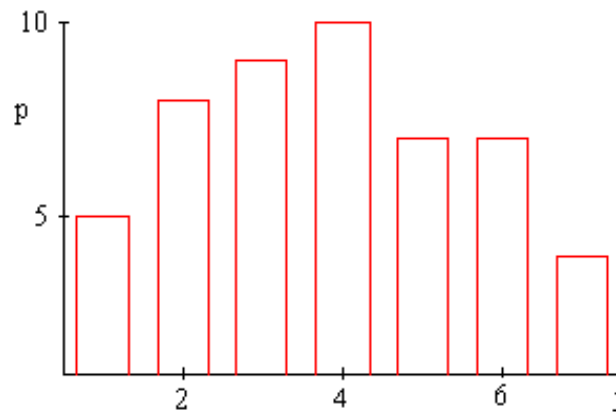


Рис. 5.10. Гістограма розподілу частот ймовірностей значень концентрації досліджуваного газу і ймовірностей значень похибок вимірювання:
 j – номер інтервалу, на які розбиті діапазони значень концентрації газу і похибок вимірювання; p – кількість значень концентрації газу і похибок вимірювання, які потрапляють в заданий інтервал.

$$f(C) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cdot e^{-\frac{(C-\bar{C})^2}{2\sigma^2}}, \quad (5.17)$$

$$\varphi(\Delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cdot e^{-\frac{(\Delta-\bar{\Delta})^2}{2\sigma^2}}, \quad (5.18)$$

де σ – середнє квадратичне відхилення.

Графічне представлення функцій $f(C)$ і $\varphi(\Delta)$ зображене на рис. 5.11–5.12.

Перевірка того, що і значення концентрації газу, і значення похибки вимірювання дійсно розподілені за нормальним законом, було здійснено за допомогою критерію χ^2 -Пірсона.

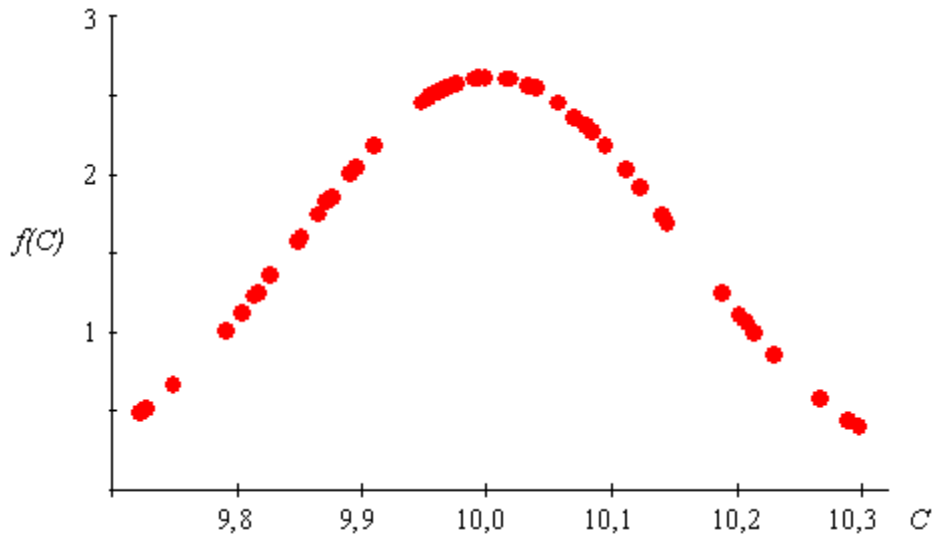


Рис. 5.11. Функція щільності розподілу ймовірностей концентрації газу

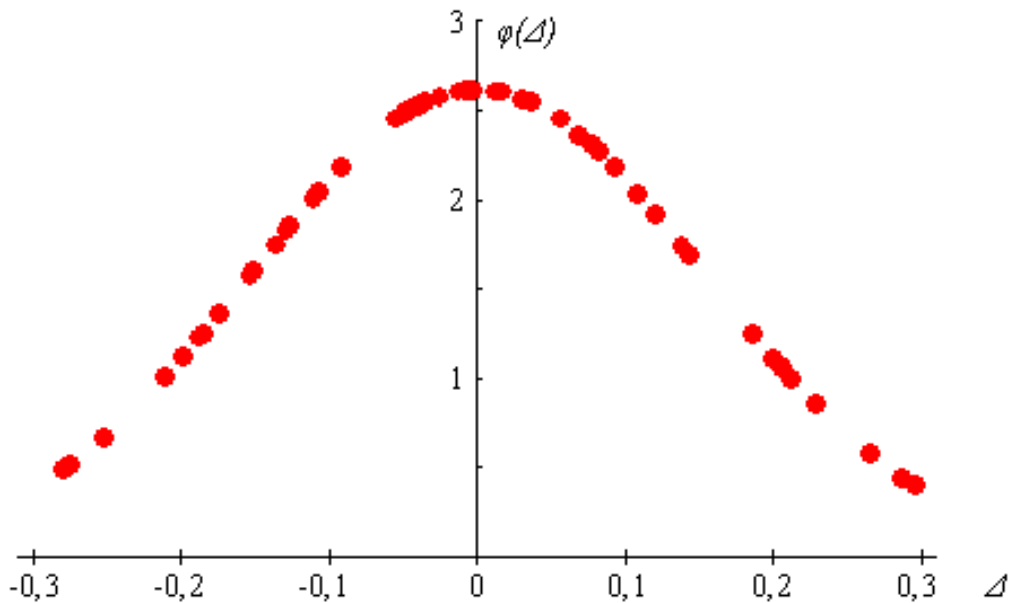


Рис. 5.12. Функція щільності розподілу ймовірностей похибки вимірювання концентрації газу у сфері

Границі допуску задамо в межах 5% відхилення від дійсного значення концентрації газу (10 мг/м^3): $C_A = 9,5 \text{ мг/м}^3$, $C_B = 10,5 \text{ мг/м}^3$.

Підставляючи задані та експериментальні значення у формули (5.15, 5.16), отримаємо значення $\alpha = 0,03225$, $\beta = 0,001062$. Із (5.11) інструментальна вірогідність контролю $D_i = 0,967$, вона є вищою у порівнянні із вірогідністю контролю відомих приладів газового аналізу (0,8–0,94).

Методична вірогідність контролю концентрації газу із використанням розробленого засобу підвищується у порівнянні із існуючими

засобами контролю за рахунок врахування більшої кількості впливних параметрів (температури, тиску, розширення спектральних ліній досліджуваного газу).

Точність вимірювань є оберненою величиною до відносної похибки, вираженої у відносних одиницях. Враховуючи, що за результатами експериментальних досліджень для зразкової концентрації діоксиду сірки 10 мг/м^3 отримано значення сумарної стандартної невизначеності $0,317 \text{ мг/м}^3$, то відносна похибка вимірювань складає $3,17 \%$. Таким чином, отримуємо точність $T = 31,7$. Порівнюючи це значення із значеннями точності приладів, наведених у табл. 1.1, можна зробити висновок, що точність вимірювань за допомогою розробленого засобу підвищено у порівнянні із існуючими приладами.

Висновки

1. Розроблено функціональну схему високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів, в якому реалізовано метод інтегрованої сфери із заповненням всього об'єму сфери.

2. Розроблено методику та алгоритм роботи високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів.

3. Розглянуто особливості та можливості застосування складових блоків розробленого засобу контролю, в тому числі:

- як джерело випромінювання вибрано систему напівпровідникових світловипромінюючих діодів, які мають достатню стабільність і забезпечують відповідну когерентність випромінювання у середньому інфрачервоному діапазоні;

- як приймач випромінювання вибрано германієвий фоторезистор, легований ртуттю, характеристики якого є найбільш доцільними для реєстрації інфрачервоного випромінювання у діапазоні довжин хвиль, вибраному для роботи розробленого засобу контролю.

4. Оцінено невизначеності вимірювань концентрації діоксиду сірки: сумарна стандартна невизначеність дорівнює $0,317 \text{ мг/м}^3$, розширена невизначеність дорівнює $0,6212 \text{ мг/м}^3$.

5. Проаналізовані експериментальні результати вимірювання концентрації діоксиду сірки за допомогою розробленого засобу, в результаті чого підтверджено адекватність запропонованої математичної моделі.

6. Визначено значення вірогідності контролю ($0,967$) та точності вимірювань ($T = 31,7$) концентрації газів за допомогою розробленого засобу. Загальна вірогідність контролю концентрації газів також покращена за рахунок підвищення методичної вірогідності контролю.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ

На основі досліджень, виконаних у даній роботі, розвинуті теоретичні, практичні та метрологічні основи засобів контролю малих концентрацій газів, завдяки чому розв'язана важлива задача підвищення точності вимірювань та вірогідності контролю малих концентрацій газів.

Таким чином, основними результатами роботи є:

1. Здійснено аналіз найбільш поширених методів газового аналізу та приладів на їх основі, а також розглянуто можливості їх застосування для розв'язання поставлених задач. Визначено, що актуальним є вдосконалення існуючих оптичних методів і приладів газового аналізу. Зокрема найперспективнішим є використання методу інфрачервоної абсорбційної спектроскопії.

2. Запропоновано, для контролю малих концентрацій газів, застосувати реалізацію методу інтегрувальної сфери, коли об'єкт контролю рівномірно заповнює весь об'єм вимірювальної порожнини, із використанням каналу порівняння, що дозволило знизити поріг чутливості, підвищити точність вимірювань та вірогідність контролю малих концентрацій газів.

3. Досліджено дію впливних факторів на поширення інфрачервоного випромінювання у первинному вимірювальному перетворювачі, в результаті чого вдосконалено математичну модель перенесення випромінювання в сферичному первинному вимірювальному перетворювачі для випадку його рівномірного заповнення газом завдяки врахуванню впливних факторів, що дало змогу зменшити методичну складову похибки вимірювань.

4. Проаналізовано спектри поглинання інфрачервоного випромінювання основними забруднювальними та атмосферними газами і обґрунтовано вибір оптимальних характеристичних довжин хвиль, на яких найдоцільніше проводити визначення та контроль малих концентрацій газів за наявності домішок інших компонентів.

5. Вдосконалено конструкцію оптичного первинного перетворювача. Зокрема поруч з сферичною вимірювальною порожниною встановлюється аналогічна сфера, заповнена повітрям відомого складу, що, на відміну від однопроменевих аналогів, дозволяє на основі методу порівняння уникати похибок, викликаних впливними факторами та зміною умов вимірювань у часі.

6. Розроблено функціональну і структурну схеми високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів, в якому реалізовано метод інтегрувальної сфери із заповненням всього об'єму сфери об'єктом контролю, і який, у порівнянні із аналогами, забезпечує вищі чутли-

вість і точність вимірювань та вірогідність контролю малих концентрацій газів.

7. Розроблено алгоритм роботи високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів та методику його використання, які дозволяють експресно отримати значення інформативного параметру.

8. Досліджено статичні метрологічні характеристики високочутливого засобу контролю малих концентрацій газів такі як функція перетворення, похибки та невизначеність вимірювань, а також вірогідність контролю малих концентрацій газів за допомогою розробленого засобу.

9. Досліджено поріг чутливості засобу контролю малих концентрацій газів (до $7,45 \cdot 10^{-7}$ мг/м³) і вплив на його значення зовнішніх впливних факторів.

10. Вперше запропоновано на внутрішню поверхню сферичного первинного вимірювального перетворювача наносити багатошарове інтерференційне покриття, що дозволило в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль збільшити на 1,5–2 % коефіцієнт відбивання внутрішніх стінок сфери, що дало можливість понизити поріг чутливості вимірювань малих концентрацій газів.

11. Експериментальні дослідження з метою перевірки адекватності математичної моделі переносу випромінювання у сферичному первинному вимірювальному перетворювачі для випадку його рівномірного заповнення газом показали, що відхилення теоретичних результатів від експериментальних становить не більше 3 %.

Додаток А
Алгоритм роботи засобу контролю концентрації газів

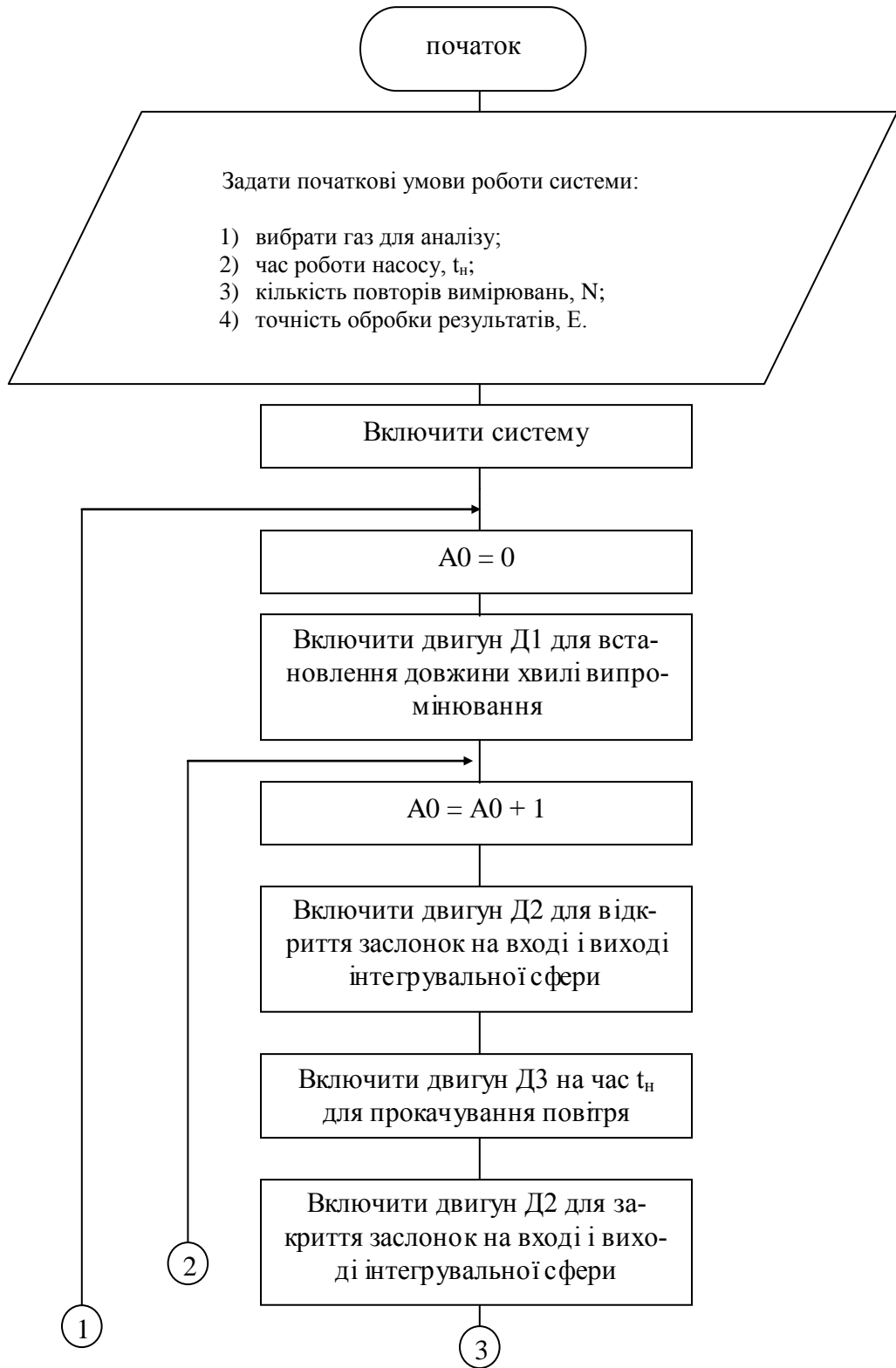


Рис. А.1. Алгоритм роботи засобу контролю концентрації газів



Продовження рис. А.1

Додаток Б
Спектри поглинання основних атмосферних газів в інфрачервоній області

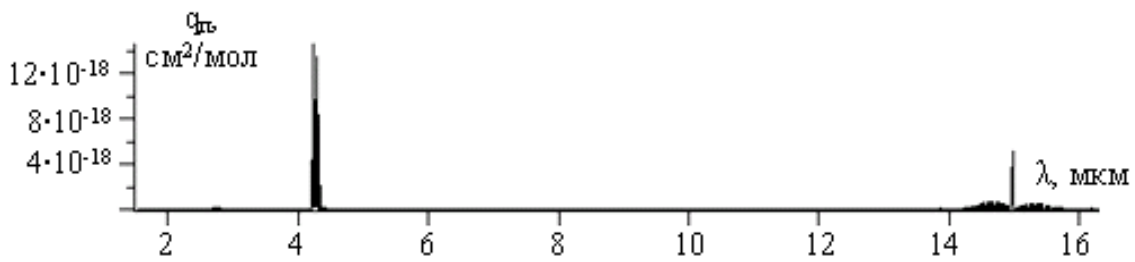


Рис. Б.1. Спектр поглинання CO_2 в діапазоні 2–16 $\mu\text{м}$

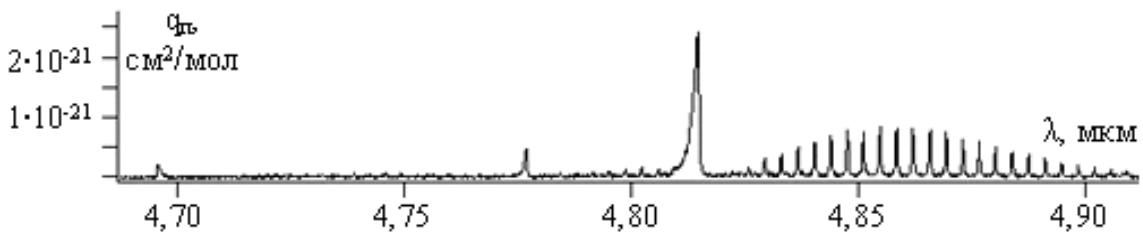


Рис. Б.2. Спектр поглинання CO_2 в діапазоні 4,7–4,9 $\mu\text{м}$

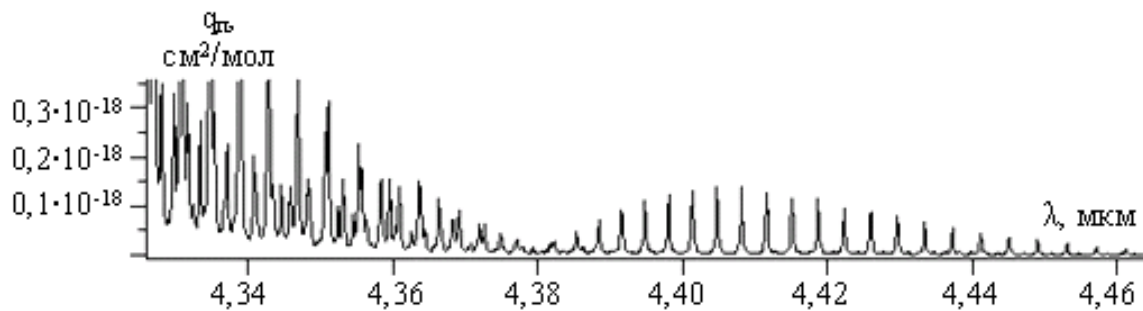


Рис. Б.3. Спектр поглинання CO_2 в діапазоні 4,34–4,46 $\mu\text{м}$

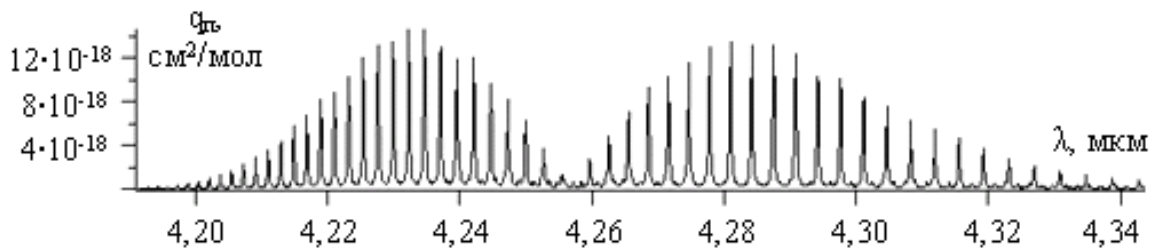


Рис. Б.4. Спектр поглинання CO_2 в діапазоні 4,2–4,34 $\mu\text{м}$

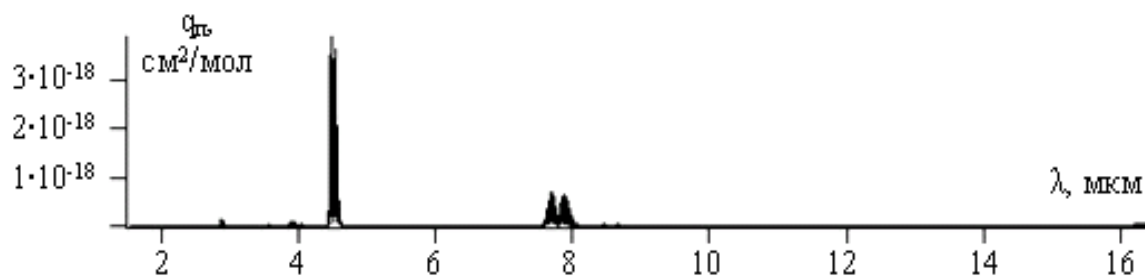


Рис. Б.5. Спектр поглинання N_2O в діапазоні 2–16 мкм

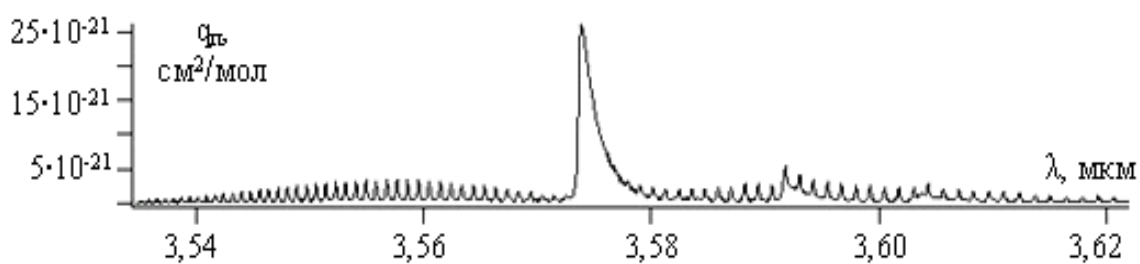


Рис. Б.6. Спектр поглинання N_2O в діапазоні 3,54–3,62 мкм

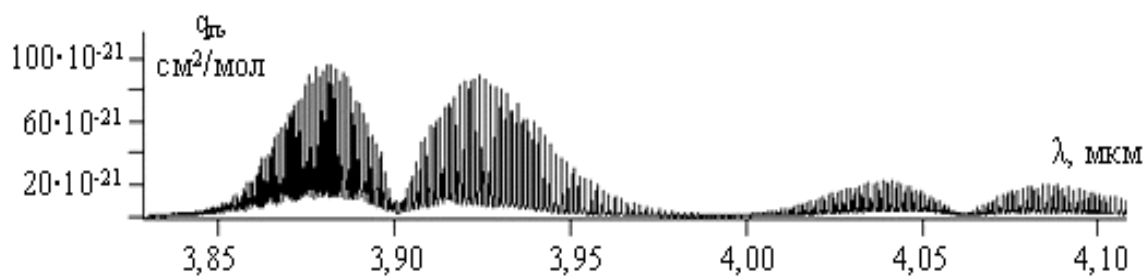


Рис. Б.7. Спектр поглинання N_2O в діапазоні 3,85–4,1 мкм

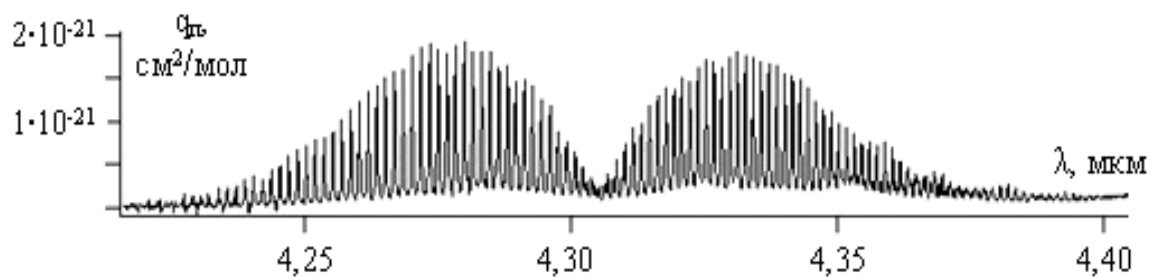


Рис. Б.8. Спектр поглинання N_2O в діапазоні 4,2–4,4 мкм

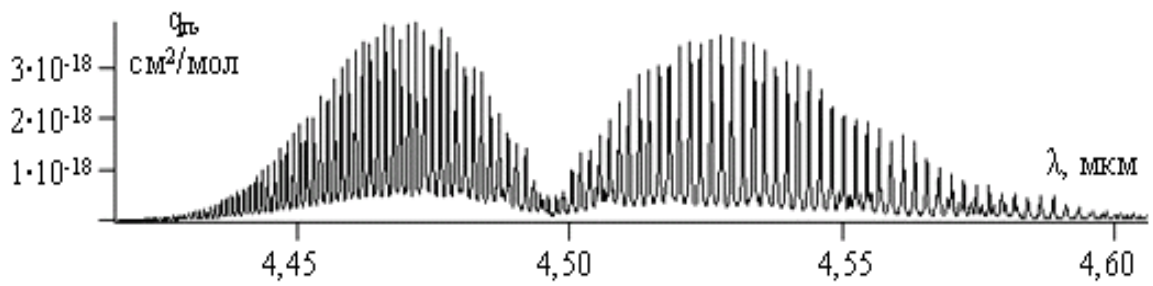


Рис. Б.9. Спектр поглинання N_2O в діапазоні 4,4–4,6 мкм

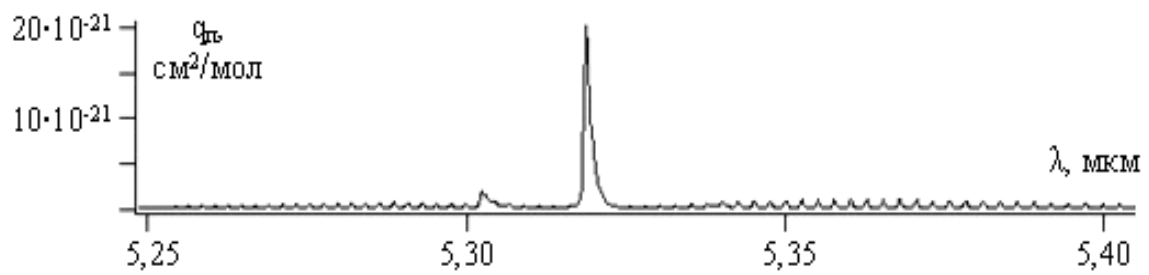


Рис. Б.10. Спектр поглинання N_2O в діапазоні 5,25–5,4 мкм

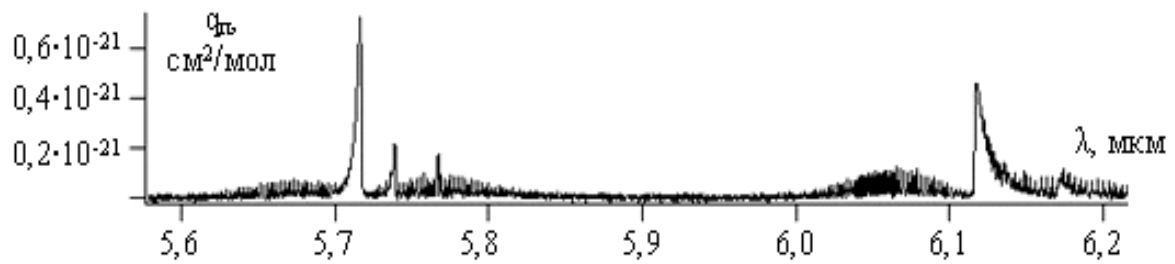


Рис. Б.11. Спектр поглинання N_2O в діапазоні 5,6–6,2 мкм

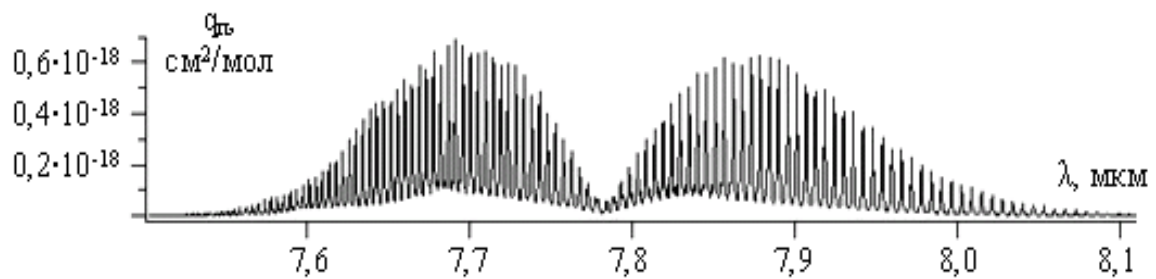


Рис. Б.12. Спектр поглинання N_2O в діапазоні 7,6–8,1 мкм

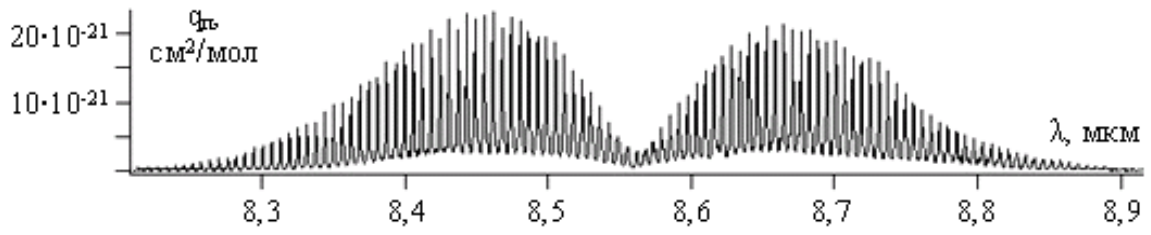


Рис. Б.13. Спектр поглинання N_2O в діапазоні 8,3–8,9 мкм

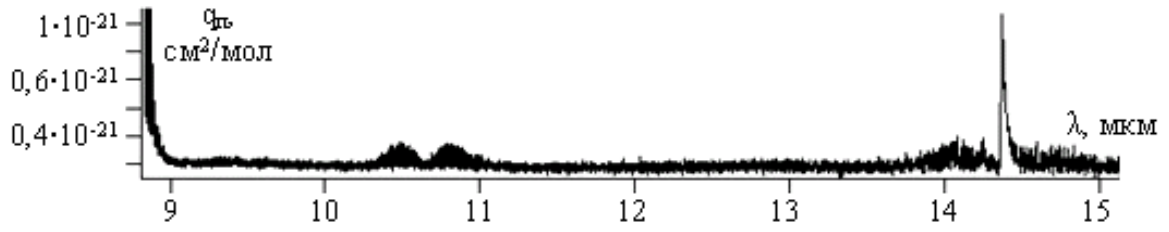


Рис. Б.14. Спектр поглинання N_2O в діапазоні 9–15 мкм

Додаток В

Спектри поглинання забруднювальних газів в інфрачервоній області

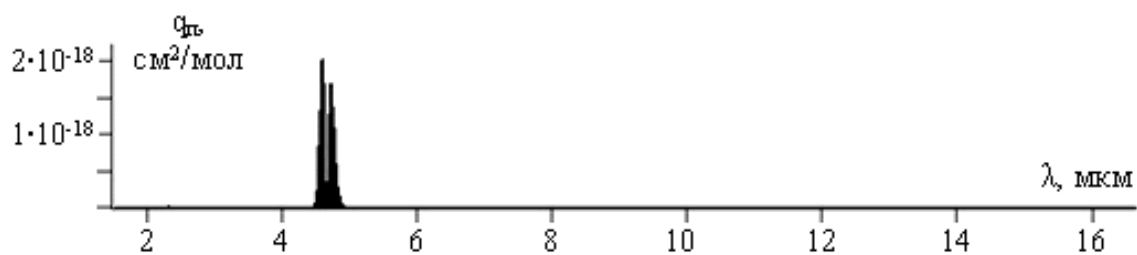


Рис. В.1. Спектр поглинання СО в діапазоні 2–16 мкм

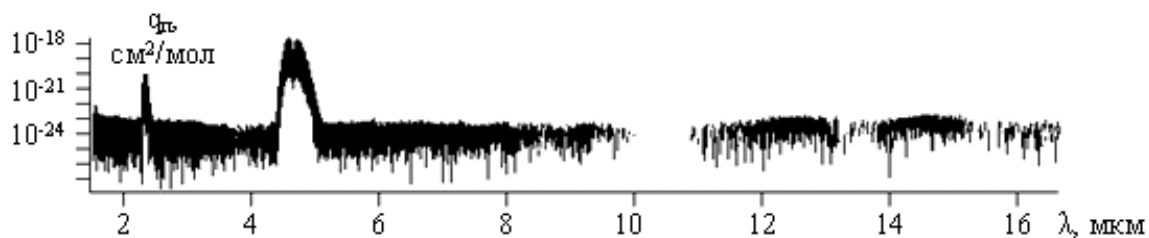


Рис. В.2. Спектр поглинання СО в діапазоні 2–16 мкм

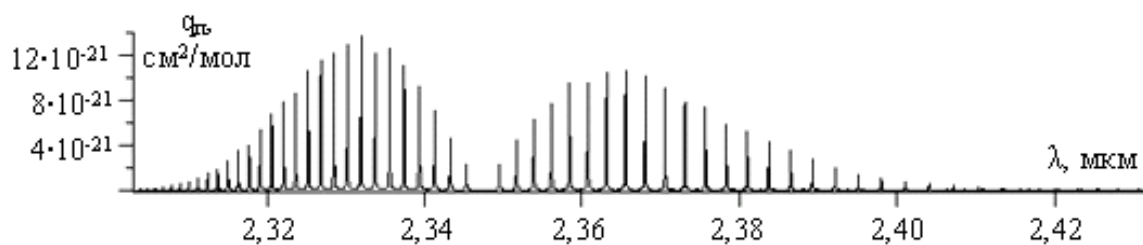


Рис. В.3. Спектр поглинання СО в діапазоні 2,32–2,42 мкм

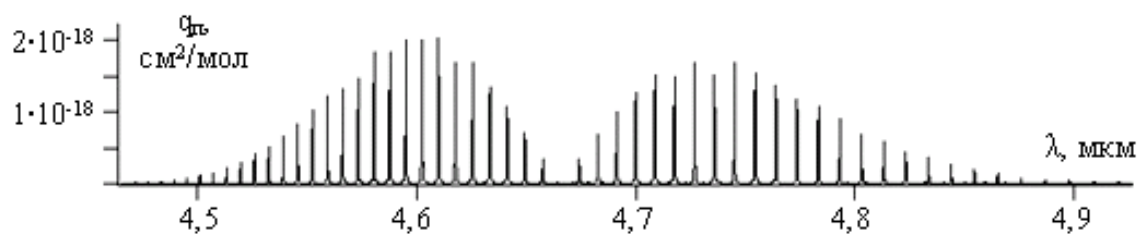


Рис. В.4. Спектр поглинання СО в діапазоні 4,5–4,9 мкм

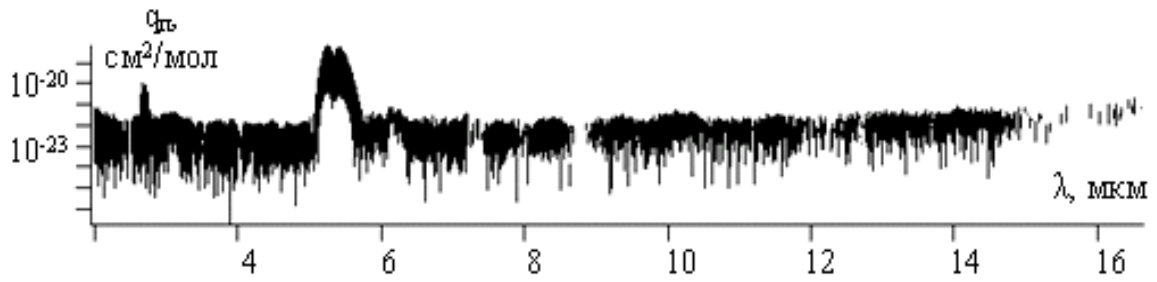


Рис. В.5. Спектр поглинання NO в діапазоні 2–16 мкм

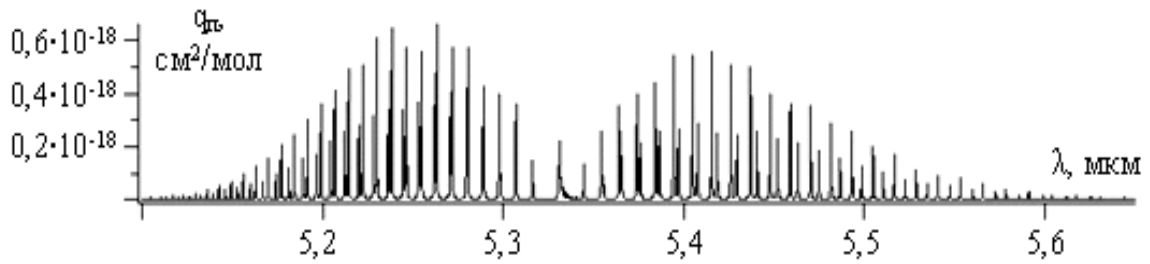


Рис. В.6. Спектр поглинання NO в діапазоні 5,1–5,6 мкм

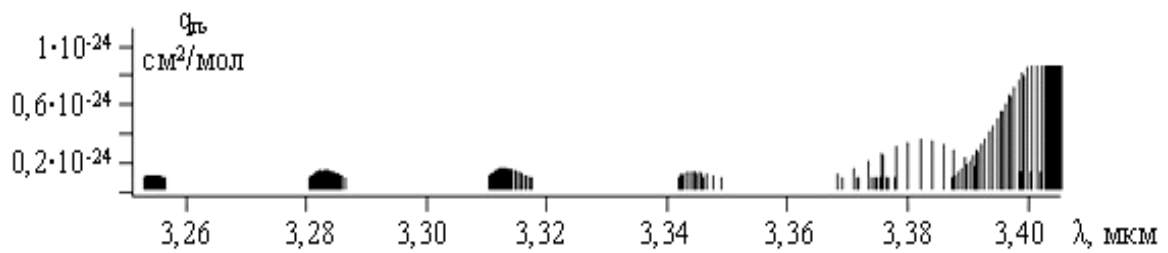


Рис. В.7. Спектр поглинання NO₂ в діапазоні 3,26–3,4 мкм

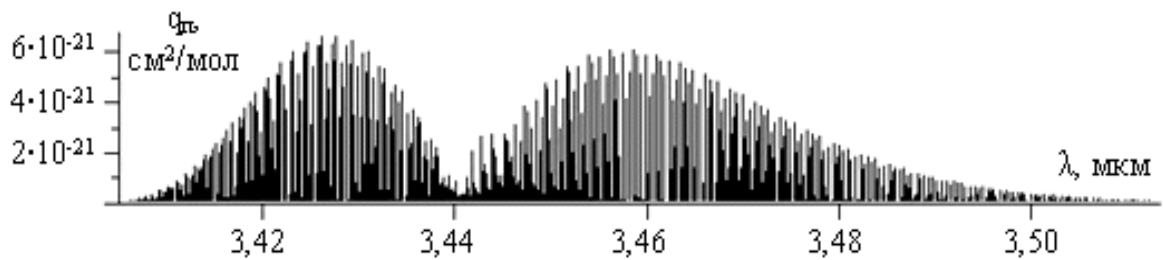


Рис. В.8. Спектр поглинання NO₂ в діапазоні 3,4–3,5 мкм

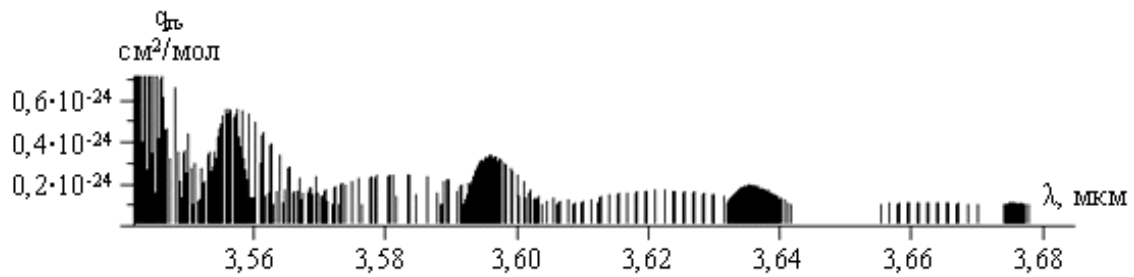


Рис. В.9. Спектр поглинання NO_2 в діапазоні 3,54–3,68 мкм

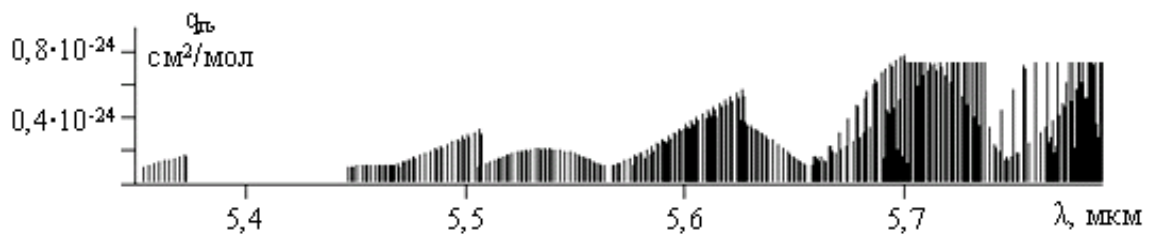


Рис. В.10. Спектр поглинання NO_2 в діапазоні 5,4–5,7 мкм

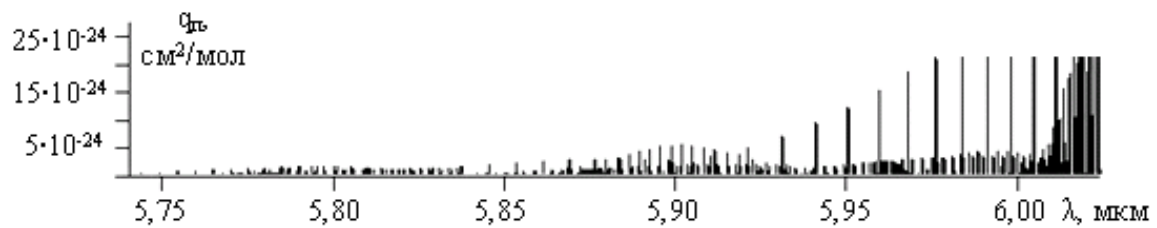


Рис. В.11. Спектр поглинання NO_2 в діапазоні 5,75–6,0 мкм

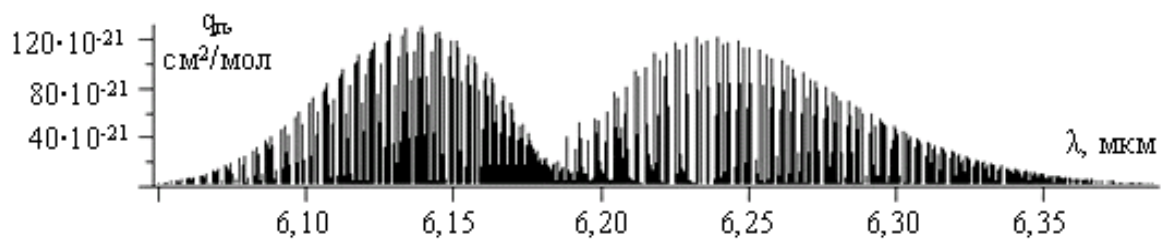


Рис. В.12. Спектр поглинання NO_2 в діапазоні 6,05–6,35 мкм

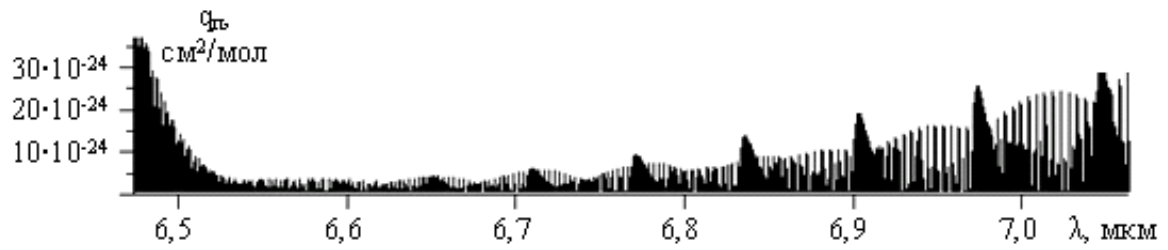


Рис. В.13. Спектр поглинання NO_2 в діапазоні 6,5–7,0 мкм

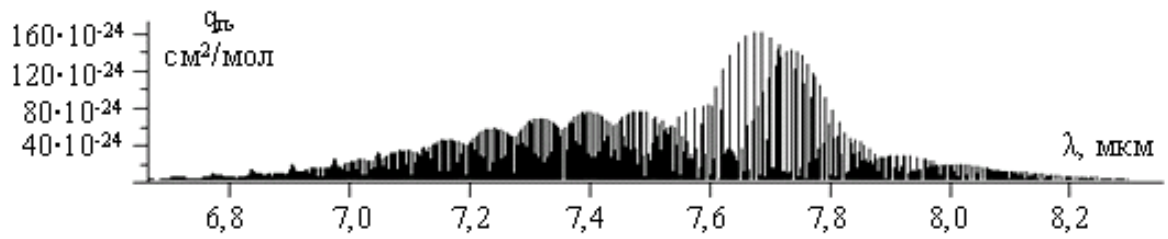


Рис. В.14. Спектр поглинання NO_2 в діапазоні 6,8–8,2 мкм

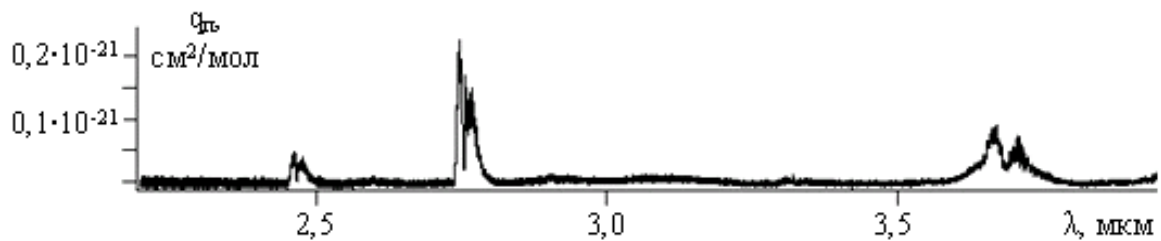


Рис. В.15. Спектр поглинання SO_2 в діапазоні 2,5–3,5 мкм

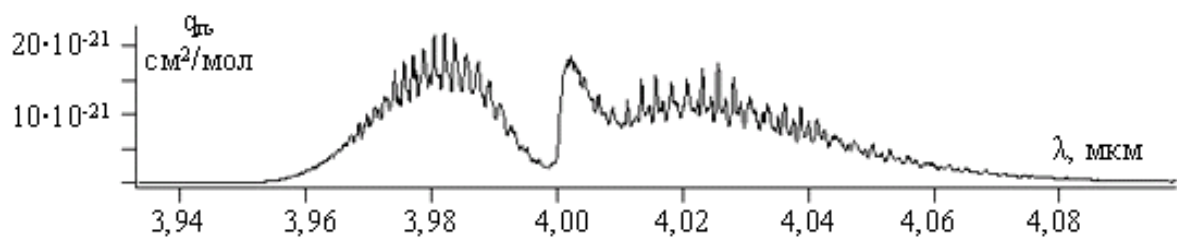


Рис. В.16. Спектр поглинання SO_2 в діапазоні 3,94–4,08 мкм

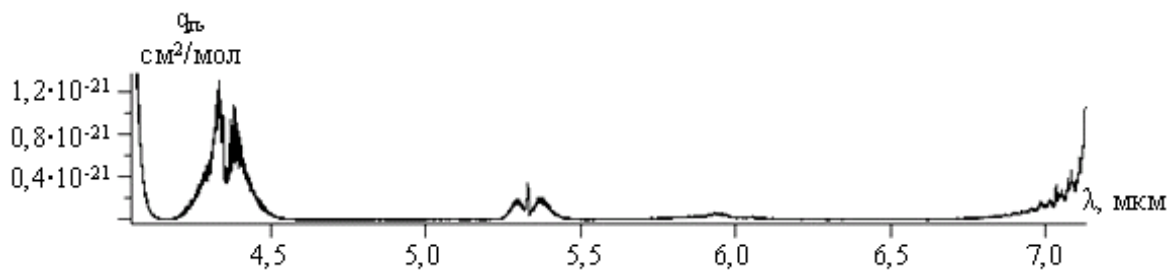


Рис. В.17. Спектр поглинання SO_2 в діапазоні 4,5–4,7 мкм

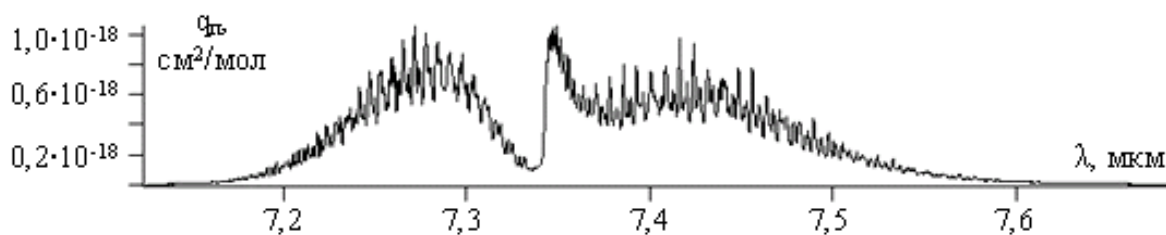


Рис. В.18. Спектр поглинання SO_2 в діапазоні 7,2–7,6 мкм

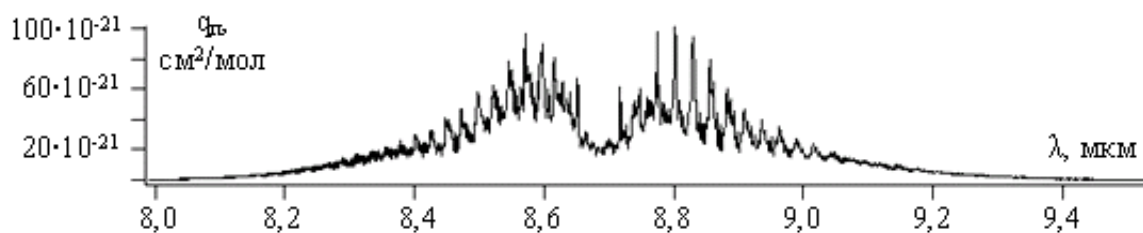


Рис. В.19. Спектр поглинання SO_2 в діапазоні 8,0–9,4 мкм

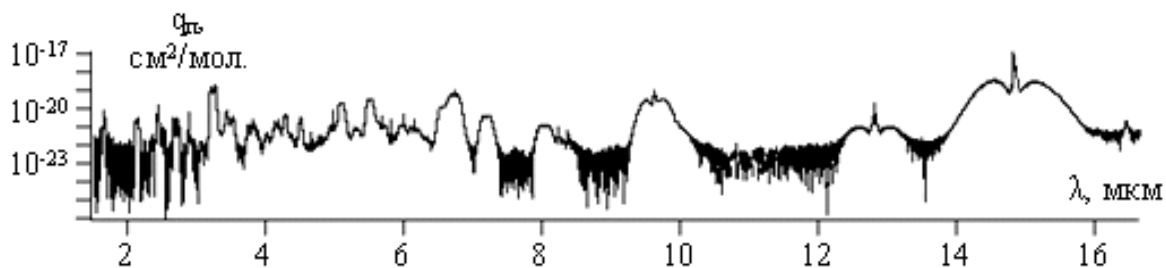


Рис. В.20. Спектр поглинання бензену в діапазоні 0–16 мкм

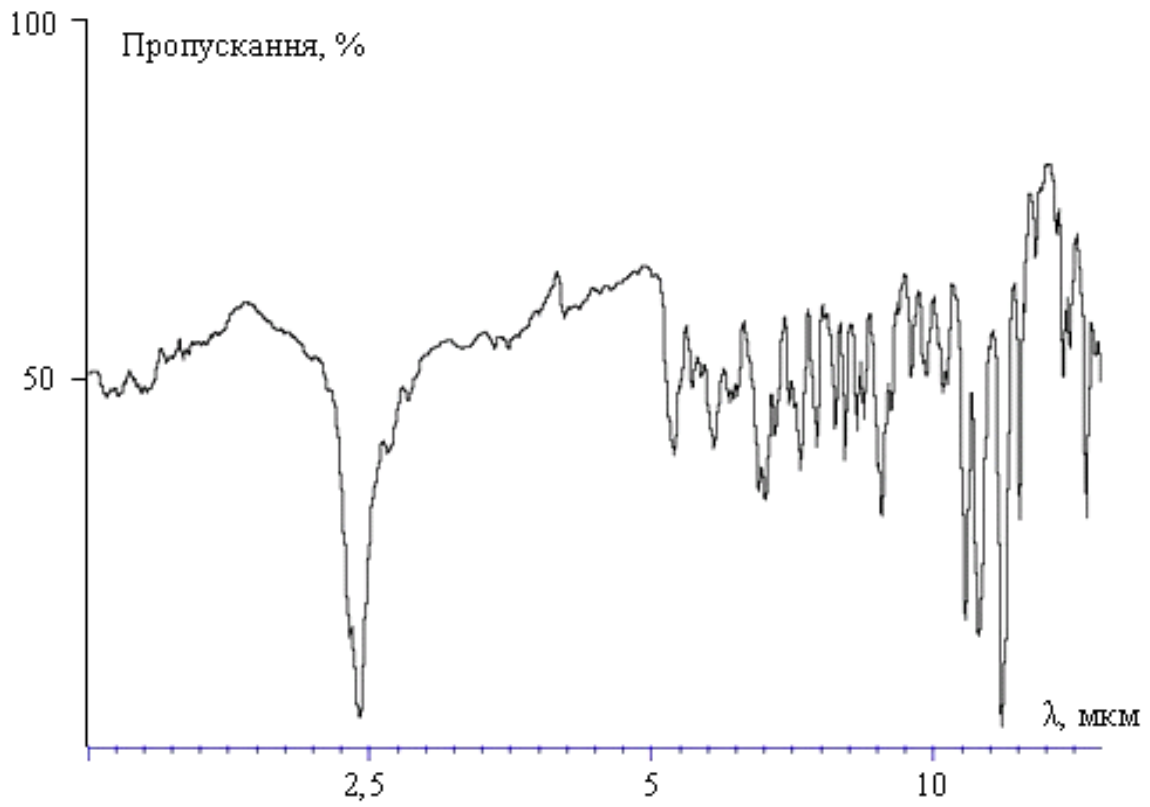


Рис. В.21. Спектр поглинання бенз(а)пірену в діапазоні 2,5–20 мкм

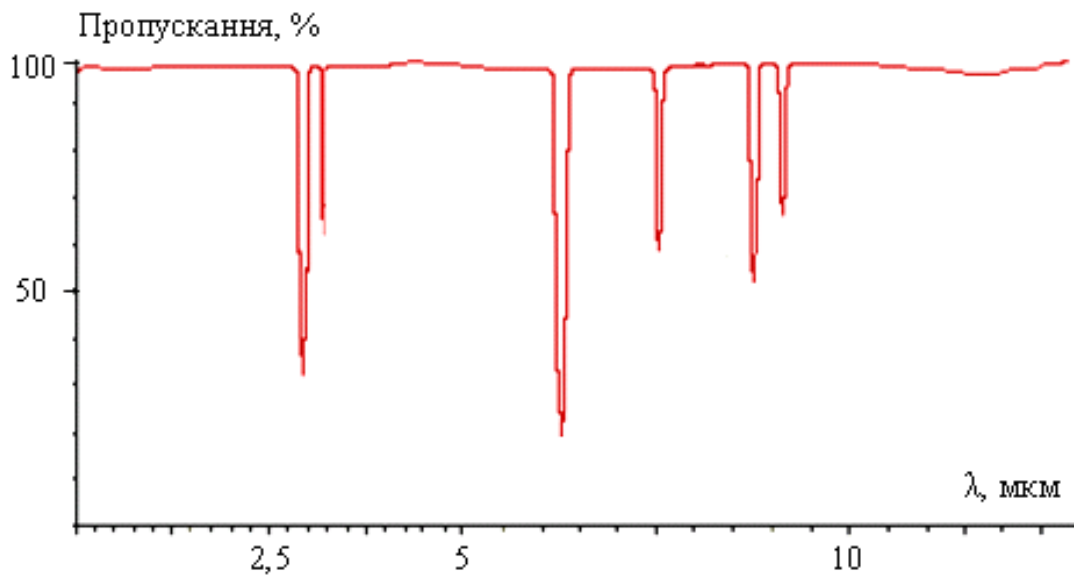


Рис. В.22. Спектр поглинання формальдегіду в діапазоні 2,5–20 мкм

Додаток Д
Результати експериментальних досліджень

Таблиця Д.1

**Результати вимірювання температури, тиску та інтенсивності
випромінювання за допомогою високочутливого засобу контролю малих
концентрацій газів**

Номер вимірювання	Температура, °К	Тиск, кПа	Інтенсивність випромінювання, яке реєструється приймачем, мВт
1	294,4	98381	1,495943
2	294,5	98395	1,495987
3	294,7	98438	1,496078
4	294,6	98408	1,496024
5	294,8	98461	1,496132
6	294,9	98399	1,496015
7	294,8	98448	1,496106
8	294,6	98410	1,496013
9	294,5	98404	1,496031
10	294,8	98401	1,495977
11	294,9	98421	1,496170
12	294,5	98397	1,495970
13	294,6	98382	1,495945
14	294,7	98438	1,496065
15	294,7	98430	1,496081
16	294,5	98395	1,495981
17	294,6	98424	1,496047
18	294,4	98398	1,495956
19	294,8	98446	1,496123
20	294,7	98431	1,496063
21	294,9	98419	1,496144
22	294,9	98474	1,496163
23	294,7	98442	1,496067
24	294,7	98425	1,496049
25	294,9	98465	1,496141
26	294,8	98449	1,496122
27	294,9	98429	1,496172
28	294,7	98451	1,496084
29	294,6	98410	1,496004
30	294,9	98468	1,496136
31	294,6	98422	1,496029
32	294,7	98450	1,496099
33	294,4	98383	1,496034
34	294,6	98411	1,496006
35	294,7	98431	1,496078
36	294,9	98448	1,496136

Продовження табл. Д.1

37	294,7	98435	1,496055
38	294,8	98452	1,496072
39	294,7	98439	1,496048
40	294,8	98463	1,496114
41	294,7	98440	1,496081
42	294,8	98443	1,496112
43	294,7	98421	1,496075
44	294,5	98435	1,495978
45	294,6	98461	1,496041
46	294,7	98409	1,496062
47	294,8	98437	1,496116
48	294,5	98448	1,495982
49	294,7	98422	1,496056
50	294,8	98436	1,496104

Додаток Е
Макетна установка високочутливого засобу контролю малих
концентрацій газів

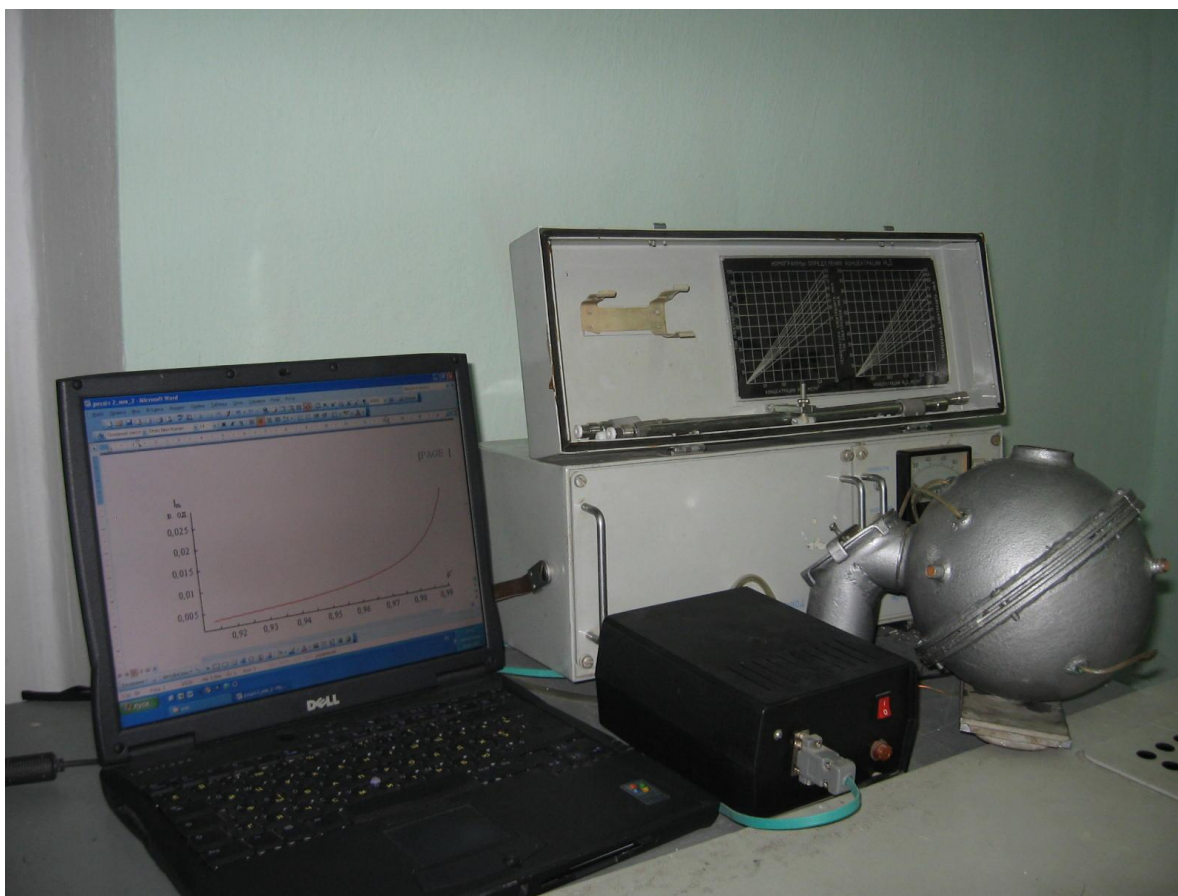


Рис. Е.1. Макетна установка високочутливого засобу контролю малих
концентрацій газів

ЛІТЕРАТУРА

1. Ривкин С. Л. Термодинамические свойства газов: Справочник / С. Л. Ривкин. – М. : Энергоатомиздат, 1987. – 288 с.
2. Жданов В. М. Процессы переноса и релаксации в молекулярных газах / В. М. Жданов, М. Я. Алиевский. – М. : Наука, 1989. – 336 с.
3. Ваня Я. Анализаторы газов и жидкостей / Я. Ваня. – М. : Энергия, 1970. – 552 с.
4. Еремина Б. Г. Газовый анализ / Б. Г. Еремина. – Л. : Гос. науч.-техн. из-во хим. литературы, 1955. – 380 с.
5. Кессельман П. М. Свойства переноса реальных газов / П. М. Кессельман, В. Р. Каменецкий, Е. С. Якуб – К. : Высшая школа, 1976. – 152 с.
6. Федешин Б. М. Хімія та екологія атмосфери: Навчальний посібник / Б. М. Федешин – К. : Алерта, 2003. – 272 с.
7. Примак А. В. Методы и средства контроля загрязнения атмосферы / А. В. Примак, А. Н. Щербань – К. : Наук. думка, 1980. – 296 с.
8. Петрук В. Г. Дослідження складу повітряного середовища газифікованих приміщень / В. Г. Петрук, В. А. Іщенко, І. В. Васильківський // Матеріали III міжнародної конференції по оптоелектронним інформаційним технологіям «PHOTONICS-ODS 2005», 27–28.04.2005. – Вінниця : Універсум-Вінниця, 2005. – С. 213.
9. Стенцель Й. І. Метрологія та технологічні вимірювання в хімічній промисловості: Навч. посібник. Ч. 2 : Аналітичні прилади і методи контролю / Й. І. Стенцель. – Луганськ : вид-во Східноукраїнського нац. ун-ту, 2000. – 263 с.
10. Рыжков В. Ф. Портативный пламенно-ионизационный газоанализатор / В. Ф. Рыжков // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2004. – № 1. – С. 27–28.
11. Васильев В. П. Теоретические основы физико-химических методов / В. П. Васильев. – М. : Высшая школа, 1979. – 184 с.
12. Агасян П. К. Кулонометрический метод анализа / П. К. Агасян, Т. К. Хамракулов. – М. : Химия, 1984. – 168 с.
13. Основы аналитической химии. Кн. 2. : Методы химического анализа / Под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высшая школа, 2002. – 494 с.
14. Девятко Г. А. Проблемы создания многокомпонентного газоанализатора индивидуального пользования / Г. А. Девятко, С. А. Лацис, В. Я. Подольский // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2003. – № 4. – С. 55–56.
15. Авдиев А. Г. Мультисенсорный газоанализатор для атмосферного мониторинга воздуха жилой зоны / А. Г. Авдиев,

А. Ю. Брюханов // Изв. вузов. Приборостроение. – 2002. – № 2. – С. 52–54.

16. Перегуд Е. А. Инструментальные методы контроля загрязнения атмосферы / Е. А. Перегуд, Д. О. Горелик. – Л. : Химия, 1981. – 384 с.

17. Козелкин В. В. Основы инфракрасной техники / В. В. Козелкин, И. Ф. Усольцев. – М. : Машиностроение, 1967. – 308 с.

18. Вилков Л. В. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия / Л. В. Вилков, Ю. А. Пентин. – М. : Высшая школа, 1987. – 367 с.

19. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. И. Деханта; пер. с нем. – М. : Химия, 1976. – 472 с.

20. Паламарюк В. О. Фотометрія і спектрофотометрія / В. О. Паламарюк. – Чернівці: ЧДУ, 1981. – 108 с.

21. Белобородов В. В. Повышение избирательности корреляционных газоанализаторов методом спектральной компенсации / В. В. Белобородов // Изв. вузов. Приборостроение. – 2002. – № 6. – С. 36–41.

22. Патент № 2091764 Росія G 01 N 21/61. Волоконно-оптический газоанализатор / Мирумянц С. О., Марциновский В. А. ; заявл. 16.08.1994; опубл. 27.09.1997.

23. Патент № 52387 Україна МПК7 G 01 N 21/61. Пристрій для вимірювання концентрації газу / Міхеєнко Л. А., Вівчарик Є. В. ; заявл. 19.04.2002; опубл. 16.12.2002, Бюл. № 12. – 2 с.

24. Патент № 1171699 СССР МПК7 G 01 N 21/61. Инфракрасный газоанализатор / Верещагин В. Г., Захарич М. П. ; заявл. 15.07.1983; опубл. 07.08.1985, Бюл. № 29. – 2 с.

25. Патент № 882308 СССР МПК7 G 01 N 21/35. Инфракрасный газоанализатор / Верещагин В. Г., Захарич М. П. ; заявл. 11.11.1979; опубл. 15.03.1987, Бюл. № 10. – 4 с.

26. Патент № 50437 Україна МПК7 G 01 N 21/61. Газоаналізатор / Міхеєнко Л. А., Вівчарик Є. В., Корніяка С. О. ; заявл. 10.01.2002; опубл. 15.10.2002, Бюл. № 10. – 2 с.

27. Патент № 6963 Україна МПК7 G 01 N 21/61. Инфрачервоний газоаналізатор / Корчинський Г. А., Петрук В. Г., Заїка В. Г., Магдич П. І. ; заявл. 09.09.1991; опубл. 31.03.1995, Бюл. № 1. – 3 с.

28. Патент № 50583 Україна МПК7 G 01 N 21/61. Газоаналізатор / Міхеєнко Л. А., Вівчарик Є. В. ; заявл. 15.02.2002; опубл. 15.10.2002, Бюл. № 10. – 2 с.

29. Петрук В. Г. Система газового аналізу для газифікованих житлових приміщень / В. Г. Петрук, І. В. Васильківський,

- В. А. Іщенко // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2005. – № 6. – С. 20–24.
30. Офіційна web-сторінка ТОВ «Екотест» [електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.ecotest.kharkov.ua>.
31. Офіційна web-сторінка НПП «Оріон» [електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.orion.com.ua>.
32. Офіційна web-сторінка ЗАТ «Оптек» [електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.optec.ru>.
33. Офіційна web-сторінка Enmet Corporation [електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.enmet.com>.
34. Офіційна web-сторінка корпорації Fuji Electric Systems [електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.fic-net.jp/eng>.
35. Офіційна web-сторінка фірми «Yokogawa» [електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.yokogawa.com>
36. Офіційна web-сторінка Interscan Corporation [електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.gasdetection.com>.
37. Офіційна web-сторінка корпорації MKS Instruments [електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.mksinst.com>.
38. Петрук В. Г. Спектрофотометрія світлорозсіювальних середовищ (теорія і практика оптичного вимірювального контролю) / В. Г. Петрук. – Вінниця : Універсум-Вінниця, 2000. – 207 с.
39. Иванов А. П. Оптика рассеивающих сред / А. П. Иванов. – Минск : Наука и техника, 1969. – 592 с.
40. Апресян Л. А. Теория переноса излучения: Статистические и волновые аспекты / Л. А. Апресян, Ю. А. Кравцов. – М. : Наука, 1983. – 216 с.
41. Барабаненков Ю. Н. Применение теории многократного рассеяния волн к выводу уравнения переноса излучения для статистически неоднородной среды / Ю. Н. Барабаненков, А. Г. Виноградов, Ю. А. Кравцов, В. И. Татарский // Изв. вузов: радиофиз. – 1972. – Т. 15, № 12. – С. 1852–1859.
42. Пришивалко А. П. Рассеяние и поглощение света неоднородными и анизотропными сферическими частицами / А. П. Пришивалко. – Минск : Наука и техника, 1984. – 263 с.
43. Розенберг Г. В. Абсорбционная спектроскопия диспергированных веществ / Г. В. Розенберг // Успехи физических наук. – 1959. – Т. LXIX, вып. 1. – С. 57–104.
44. Иванов В. В. Принципы инвариантности и внутренние поля излучения в полубесконечных атмосферах / В. В. Иванов // Астроном. журн. – 1975. – Т. 52, № 2. – С. 217–226.
45. Пришивалко А. П. Отражение света от поглощающих сред / А. П. Пришивалко. – Минск : Изд. АН БССР, 1963. – 429 с.

46. Рвачев В. П. Методы оптики светорассеивающих сред в физике и биологии / В. П. Рвачев. – Минск: Изд. Белорус. ун-та, 1978. – 237 с.
47. Рвачев В. П. Основы экспериментальной фотометрии и спектрофотометрии: Учеб. пособие / В. П. Рвачев. – Гомель : ГГУ, 1977. – 115 с.
48. Дейрменджан Д. Рассеяние электромагнитного излучения сферическими полидисперсными частицами; пер. с англ. – М. : Мир, 1971. – 165 с.
49. Сахновский М. Ю. О возможностях использования интегрального шарового фотометра в измерениях диффузного отражения по абсолютной методике / М. Ю. Сахновский // Оптика и спектроскопия. – 1987. – Т. 62, вып. 3. – С. 692–697.
50. Смолинский Е. С. Измерения оптических характеристик светорассеивающих сред в условиях многократного рассеяния : дис. ... канд. физ.-мат. наук / Смолинский Евгений Степанович. – Львов, 1977. – 156 с.
51. Сахновский М. Ю. Исследование оптических свойств светорассеивающих сред с малым удельным поглощением : дис. ... канд. физ.-мат. наук / Сахновский Михаил Юрьевич. – Л., 1965. – 154 с.
52. Integrating Sphere for Imperfectly Diffuse Samples / D. K. Edwards, J. F. Gier, K. E. Nelson, R. D. Roddick // Journ. Opt. Soc. Amer. – 1961. – Vol. 51. – P. 1279–1288.
53. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит; пер. с англ. – М. : Мир, 1982. – 328 с.
54. Куклев Ю. И. Физическая экология: Учеб. пособие / Ю. И. Куклев. – М. : Высш. шк., 2003. – 357 с.
55. Орешенкова Е. Г. Спектральный анализ / Е. Г. Орешенкова. – М. : Высшая школа, 1982. – 375 с.
56. Шишловский А. Л. Прикладная физическая оптика / А. Л. Шишловский. – М. : Гос. из-во физ.-мат. лит., 1961. – 824 с.
57. Казицына Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. – М. : Высш. школа, 1971. – 264 с.
58. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия / М. А. Ельяшевич. – М. : Физматгиз, 1962. – 446 с.
59. Практикум по физической химии / Под ред. И. В. Кудряшова. – М. : Высш. шк., 1986. – 495 с.
60. Юхневич Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды / Г. В. Юхневич. – М. : Наука, 1973. – 208 с.
61. Бойчинова Е. С. Инфракрасная спектроскопия. Учебное пособие / Е. С. Бойчинова, А. А. Мохов, Е. Д. Брынзова. – Л. : ЛТИ им. Ленсовета, 1975. – 58 с.

62. Бранд Дж. Применение спектроскопии в органической химии / Дж. Бранд, Г. Эглинтон; пер. англ. – М. : Мир, 1967. – 280 с.
63. Скоков И. В. Оптические спектральные приборы / И. В. Скоков. – М. : Машиностроение, 1984. – 240 с.
64. Тарасов К. И. Спектральные приборы / К. И. Тарасов. – Л. : Машиностроение, 1968. – 388 с.
65. Эпштейн М. И. Измерения оптического излучения в электронике / М. И. Эпштейн. – М. : Энергия, 1975. – 248 с.
66. Петрук В. Г. Контроль концентрації чадного газу в житлових приміщеннях / В. Г. Петрук, І. В. Васильківський, В. А. Іщенко // Матеріали VI Всеукраїнської наукової конференції студентів і аспірантів «Екологічні проблеми регіонів України», 21–22.2004. – Одеса : ОДЕКУ, 2004. – С. 99–102.
67. Петрук В. Г. Контроль загазованості житлових приміщень / В. Г. Петрук, І. В. Васильківський, В. А. Іщенко // Матеріали VIII наукової конференції ТДТУ ім. І. Пулюя, 11–12.05.2004. – Тернопіль : ТДТУ, 2004. – С. 72.
68. Быков Г. А. Экология микроклимата газифицированных помещений / Г. А. Быков, Н. М. Мхитарян // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2001. – № 2. – С. 42–47.
69. Криксунов Л. З. Справочник по основам инфракрасной техники / Л. З. Криксунов. – М. : Сов. Радио, 1978. – 400 с.
70. Современные проблемы атмосферной оптики / Под общ. ред. В. Е. Зуева / Т. З. Спектроскопия атмосферы / В. Е. Зуев, Ю. С. Макушкин, Ю. Н. Пономарев. – Л. : Гидрометеиздат, 1987. – 247 с.
71. Шефер К. ИК спектры / К. Шефер; пер. с нем. – Л.-М. : Онти, 1935. – 342 с.
72. Infrared band handbook. Suppl. 3 and 4 / Ed. by H. A. Szymanski. – New York : Plenum Press Data div., 1966. – 261 p.
73. Elsasser W. M. Mean Absorption and Equivalent Absorption Coefficient of a Band Spectrum / W. M. Elsasser // Physical Review. – 1938. – Vol. 54. – P. 126.
74. Зуев В. Е. Перенос оптических сигналов в земной атмосфере (в условиях помех) / В. Е. Зуев, М. В. Кабанов – М. : Советское радио, 1977. – 368 с.
75. Лебедева В. В. Техника оптической спектроскопии / В. В. Лебедева. – М. : Изд-во МГУ, 1986. – 352 с.
76. Немец В. М. Спектральный анализ неорганических газов / В. М. Немец. – Л. : Химия, 1988. – 240 с.

77. Справочник по инфракрасной технике. Т. 1. Физика инфракрасного излучения / [У. Волф, Б. Герман]; пер. с англ. – М. : Мир, 1995. – 606 с.
78. Физические измерения в газовой динамике и при горении / Под ред. Ю. Ф. Дитякина. – М. : Изд-во иностр. лит., 1957. – 316 с.
79. Хэкфорд Г. Инфракрасное излучение / Г. Хэкфорд; пер. с англ. – М.-Л. : Энергия, 1964. – 336 с.
80. Современные спектрометрические методы газового анализа / Под ред. А. Н. Николаева. – М. : Госкомитет стандартов СССР, 1978. – 68 с.
81. Петрук В. Г. Аналіз спектрів забруднювальних газів / В. Г. Петрук, В. А. Іщенко // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. – 2007. – № 2. – С. 227–230.
82. H. Mayer. Methods of Opacity Calculations, V. Effect of Lines on Opacity, Methods for Treating Line Contributions, Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, CA, Report No. AEC-D-1870, 1947.
83. Goody R. M. A Statistical Model for Water-Vapour Absorption / R. M. Goody // Quarterly Journal of Royal Meteorological Society. – 1952. – Vol. 58. – P. 165–169.
84. Plass G. N. Models for Spectral Band Absorption / G. N. Plass // Journal of Optical Society of America. – 1958. – Vol. 48. – P. 690–703.
85. Wyatt P. J. Quasi-Random Model of Band Absorption / P. J. Wyatt, V. R. Stull, G. N. Plass // Journal of Optical Society of America. – 1962. – Vol. 52, No. 11. – P. 1209.
86. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул / Л. Беллами; пер. с англ. – М. : Из-во иностранной литературы, 1957. – 444 с.
87. Дайер Д. Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений / Д. Дайер; пер. с англ. – М. : Химия, 1970. – 164 с.
88. Браун Д. Спектроскопия органических веществ / Д. Браун, А. Флорид, М. Сейнзбери; пер. с англ. – М. : Мир, 1992. – 300 с.
89. Большаков Г. Ф. Таблицы частот инфракрасных спектров гетероорганических соединений / Г. Ф. Большаков, Е. А. Глебовская. – Л. : Химия, 1968. – 132 с.
90. Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ / К. Лоусон; пер. с англ. – М. : Мир, 1964. – 298 с.
91. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул / Г. Герцберг; пер. с англ. – М. : Изд-во иностр. лит., 1949. – 648 с.
92. Леконт Ж. Инфракрасное излучение / Ж. Леконт; пер. с англ. – М. : Физматгиз, 1958. – 584 с.
93. ИК-спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ / Под ред. В. М. Чулановского. – Л. : Химия, 1969. – 356 с.

94. Ковалев И. П. Инфракрасные спектры поглощения некоторых групп природных соединений (Атлас спектров) / И. П. Ковалев, Е. В. Титов. – Харьков : Из-во Харьковского гос. ун-та, 1966. – 204 с.
95. Іщенко В. А. Математична модель оптичного сферичного перетворювача інтерактивної системи контролю мікроконцентрації забруднювальних газів / В. А. Іщенко, В. Г. Петрук // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2006. – № 6. – С. 85–89.
96. Рвачев В. П. К теории и применению интегрального фотометра для исследования объектов с произвольными индикатрисами рассеяния / В. П. Рвачев, М. Ю. Сахновский // Оптика и спектроскопия. – 1965. – Т. 18. – С. 486–494.
97. Денисов А. Е. Геометрическая оптика / А. Е. Денисов. – К. : Вища школа, 1980. – 128 с.
98. Гвоздева Н. П. Теория оптических систем и оптические измерения / Н. П. Гвоздева, К. И. Коркина. – М. : Машиностроение, 1981. – 384 с.
99. Борен К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / К. Борен, Д. Хафмен; пер. с англ. – М. : Мир, 1986. – 664 с.
100. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии / К. Бенуэлл; пер. с англ. – М. : Мир, 1985. – 384 с.
101. Зуев В. Е. Распространение видимых и инфракрасных волн в атмосфере / В. Е. Зуев – М. : Сов. Радио, 1970. – 496 с.
102. Лазерная и когерентная спектроскопия / Под ред. Дж. Стейнфелда; пер. с англ. – М. : Мир, 1982. – 632 с.
103. Вовна А. В. Обоснование структуры спектрометрического абсорбционного инфракрасного газоанализатора средствами имитационного моделирования / А. В. Вовна, М. Г. Хламов // Збірка наукових праць 3-ї Міжнародної науково-технічної конференції аспірантів та студентів «Автоматизація технологічних об'єктів та процесів. Пошук молодих», 14–15.05.2003. – Донецьк : ДонНТУ, 2003. – С. 24–31.
104. Іщенко В. А. Розробка математичної моделі оптичного сферичного перетворювача / В. А. Іщенко, В. Г. Петрук // Тези доповідей XIII Міжнародної науково-технічної конференції «Автоматика-2006», 25–28.09.2006. – Вінниця : Універсум-Вінниця, 2006. – С. 168.
105. Іщенко В. А. Дослідження математичної моделі вимірювань мікроконцентрації газів на основі методу інтегрувальної сфери / В. А. Іщенко, В. Г. Петрук // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2006. – № 5. – С. 3–5.
106. Іщенко В. А. Аналіз математичної моделі визначення мікроконцентрацій газів на базі методу інтегрувальної сфери / В. А. Іщенко, В. Г. Петрук // Тези доповідей Міжнародної науково-

практичної конференції «І-й всеукраїнський з'їзд екологів», 4–7.10.2006. – Вінниця : Універсум-Вінниця, 2006. – С. 78.

107. Кухарчук В. В. Оцінка статичних метеорологічних характеристик опосередкованих вимірювань / В. В. Кухарчук, В. Ю. Кучерук, В. О. Поджаренко // Вісник національного університету «Львівська політехніка». Серія «Автоматика, вимірювання та керування». – 2001. – № 420. – С. 37–45.

108. Теплюх З. М. Газодинамічні дросельні методи та пристрої аналізу і синтезу газових сумішей : дис... д-ра техн. наук / Теплюх Зеновій Миколайович. – Львів, 2005. – 328 с.

109. Іщенко В. А. Метод контролю токсичних газових сумішей / В. А. Іщенко, В. Г. Петрук, І. В. Васильківський // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. Ч. 1. Міжрегіональні проблеми екологічної безпеки. – 2008. – вип. № 29. – С. 107–112.

110. Определение коэффициента отражения поверхности различных материалов. – Х., 1959. – 10 с.

111. Андреев С. В. Исследование оптических постоянных металлов / С. В. Андреев, Л. А. Губанова // Сборник статей «Оптические и лазерные технологии» / Под ред. В. Н. Васильева. – СПб. : СПбГИТМО(ТУ), 2001. – 251 с.

112. Зотарев В. М. Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник / В. М. Золотарев, В. Н. Морозов, Е. В. Смирнова. – Л. : Химия, 1984. – 216 с.

113. Shiles E. Self-consistency and sum-rule tests in the kramers-kronig analysis of optical-data – applications to aluminum / E. Shiles, T. Sasaki, M. Inokuti, D. Y. Smith. – Phys. Rev. (B). – 1980. – v. 22. – P. 1612–1628.

114. Осипов В. В. Исследование отражательной способности алюминиевой пленки при одновременном воздействии на нее импульсов тока и лазерного излучения / В. В. Осипов, А. Н. Орлов, В. В. Лисенков // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30. вып. 9. – С. 33–37.

115. Комраков Б. М. Измерение параметров оптических покрытий / Б. М. Комраков, Б. А. Шапочкин. – М. : Машиностроение, 1986. – 136 с.

116. Физика тонких пленок. Т. 2. Современное состояние исследований и технические применения / Под ред. Г. Хасса и Р. Э. Туна; пер. с англ. – М. : Мир, 1967. – 396 с.

117. Физика тонких пленок. Т. 8. Современное состояние исследований и технические применения / Под общ. ред. Г. Хасса, М. Франкомба и Р. Гофмана; пер. с англ. – М. : Мир, 1967. – 360 с.

118. Кард П. Г. Анализ и синтез многослойных интерференционных пленок / П. Г. Кард. – Таллинн : Валгус, 1971. – 233 с.

119. Розенберг Г. В. Оптика тонкослойных покрытий / Г. В. Розенберг. – М. : Гос. из-во физ.-мат. лит., 1958. – 572 с.
120. Розенберг Г. В. Многолучевая интерферометрия и интерференционные светофильтры. Ч. 1. Тонкие пленки, их оптические свойства и применения / Г. В. Розенберг // Успехи физических наук. – 1952. – Т. XLVII, вып. 1. – С. 5–42.
121. Котликов Е. Н. Проблема снижения оптических потерь в пленках фторидов / Е. Н. Котликов, Е. В. Хонинева, В. Н. Прокашев // Оптический журнал. – 2004. – Т. 1, № 6. – С. 84–87.
122. Крылова Т. Н. Интерференционные покрытия / Т. Н. Крылова. – Л. : Машиностроение, 1973. – 224 с.
123. Фурман Ш. А. Тонкослойные оптические покрытия / Ш. А. Фурман. – Л. : Машиностроение, 1977. – 264 с.
124. Вечкасов И. А. Приборы и методы анализа в ближней инфракрасной области / [И. А. Вечкасов, Н. А. Кручинин]. – М. : Химия, 1977. – 280 с.
125. Хадсон Р. Инфракрасные системы / Р. Хадсон; пер. с англ. – М. : Мир, 1972. – 536 с.
126. Патент № 34078 Україна МПК7 G 01 N 21/61. Инфрачервоний газоаналізатор / Петрук В. Г., Іщенко В. А. ; заявл. 07.03.2008; опубл. 25.07.2008, Бюл. № 14. – 4 с.
127. Температурные измерения: Справочник / [Геращенко О. А., Гордов А. Н., Еремина А. К. и др.]; отв. ред. О. А. Геращенко. – К. : Наукова думка, 1989. – 704 с.
128. Іщенко В. А. Оцінення статичних метрологічних характеристик системи контролю мікроконцентрації забруднювальних газів / В. А. Іщенко, В. Ю. Кучерук, В. Г. Петрук // Вісник Інженерної академії України. – 2007. – Вип. 3-4 (за матеріалами науково-практичної конференції, присвяченої 15-річчю Інженерної академії України). – С. 130–134.
129. Ишанин Г. Г. Приемники излучения оптических и оптико-электронных приборов / Г. Г. Ишанин. – Л. : Машиностроение, 1986. – 175 с.
130. Букингем М. Шумы в электронных приборах и системах / М. Букингем; пер. с англ. – М. : Мир, 1986. – 399 с.
131. Фотоприемники видимого и ИК диапазонов / Под ред. Р. Дж. Киеса; пер. с англ. – М. : Радио и связь, 1985. – 328 с.
132. Якушенков Ю. Г. Методы борьбы с помехами в оптико-электронных приборах / Ю. Г. Якушенков, В. Н. Луканцев, М. П. Колосов. – М. : Радио и связь, 1981. – 179 с.

133. Таланчук П. М. Основы теории и проектирования измерительных приборов: Учеб. пособие / П. М. Таланчук, В. Т. Рущенко. – К. : Вища школа, 1989. – 454 с.
134. Володарський Є. Т. Метрологічне забезпечення вимірювань і контролю / [Є. Т. Володарський, В. В. Кухарчук, В. О. Поджаренко, Г. Б. Сердюк]. – Вінниця : Велес, 2001. – 219 с.
135. Борисов Ю. И. Инфракрасные излучения / Ю. И. Борисов. – М. : Энергия, 1976. – 56 с.
136. Оптико-электронные приборы для научных исследований: Учебное пособие / [Л. А. Новицкий, А. С. Гоменюк, В. Е. Зубарев, А. М. Хорохоров]. – М. : Машиностроение, 1986. – 432 с.
137. Петрук В. Г. Контрольно-вимірвальна система для визначення концентрації чадного газу у житлових приміщеннях / В. Г. Петрук, І. В. Васильківський, В. А. Іщенко // Тези доповідей 34-ї НТК ВНТУ. – Вінниця : Універсум-Вінниця, 2005. – С. 78.
138. Петрук В. Г. Оптико-електронна система газового аналізу / В. Г. Петрук, І. В. Васильківський, В. А. Іщенко // Тези доповідей VIII науково-технічної конференції «Контроль і управління в складних системах», 24–27.10.2005. – Вінниця : Універсум-Вінниця. – С. 80.
139. Іщенко В. А. Метод контролю концентрації токсичних газових сумішей / В. А. Іщенко, В. Г. Петрук, І. В. Васильківський // Збірник тез доповідей Міжнародного симпозіуму «Міжрегіональні проблеми екологічної безпеки», 19–21.09.2007. – Одеса, 2007. – С. 43.
140. Газовые лазеры / Под ред. И. Мак-Даниеля и У. Нигэна; пер. с англ. – М. : Мир, 1986. – 552 с.
141. Ананьев Ю. А. Оптические резонаторы и лазерные пучки / Ю. А. Ананьев. – М. : Наука, 1990. – 264 с.
142. Прикладная инфракрасная спектроскопия / Под ред. Д. Кендалла; пер. с англ. – М. : Мир, 1970. – 376 с.
143. Применение лазеров в спектроскопии и фотохимии / Под ред. И. А. Семиохина; пер. с англ. – М. : Мир, 1983. – 272 с.
144. Лазерная спектроскопия атомов и молекул / Под ред. Г. Вальтера; пер. с англ. – М. : Мир, 1979. – 432 с.
145. Байбородин Ю. В. Основы лазерной техники / Ю. В. Байбородин. – К. : Вища школа, 1988. – 383 с.
146. Оптико-электронные системы экологического мониторинга природной среды / Под ред. В. Н. Рождествина. – М. : Из-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002. – 528 с.
147. Bukkems H. G.. New approaches to widely tunable semiconductor lasers / H. G. Bukkems. – Eindhoven : Technische Universiteit Eindhoven, 2006. – 179 p.

148. Анохов С. П. Перестраиваемые лазеры / С. П. Анохов, Т. Я. Марусий, М. С. Соскин. – М. : Радио и связь, 1982. – 360 с.
149. Борейшо А. С. Лазеры: Устройство и действие: Учебное пособие / А. С. Борейшо. – С.-П. : Механ. ин-т С.-П., 1992. – 215 с.
150. Ніцович Б. М. Взаємодія лазерного випромінювання з речовиною: Навчальний посібник / Б. М. Ніцович. – Чернівці : Рута, 2003. – 104 с.
151. Корляков А. В. Инфракрасный микроизлучатель на основе пленочных структур «SiC на диэлектрике» / А. В. Корляков, С. В. Костромин, М. М. Косырева [и др.] // Оптический журнал. – 2001. – Т. 68, № 12. – С. 109–114.
152. Лазеры в контрольно-измерительной технике / [П. М. Таланчук, С. П. Голубков, В. П. Маслов и др.]. – К. : Техніка, 1992. – 367 с.
153. Baranov A. N. Room temperature operation of quantum cascade lasers in the InAs/AlSb system / A. N. Baranov, R. Teissier, D. Barate [and others] / Abstracts Book MIOMD-VI. Sixth Int. Conf. Mid-Infrared Optoelectronics Materials and Devices. – St. Petersburg, 2004. – P. 3.
154. Семеренко М. М. Оптоелектроніка. Навч. посібник / М. М. Семеренко. – Вінниця : ВДГУ, 2003. – 125 с.
155. Мухитдинов М. Светоизлучающие диоды и их применение / М. Мухитдинов, Э. С. Мусаев. – М. : Радио и связь, 1988. – 80 с.
156. Романов В. В. Светодиоды на основе твердых растворов InAsSbP предельного состава для спектрального диапазона 2,6-2,8 μm / В. В. Романов, Э. В. Иванов, А. Н. Именков [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2001. – Т. 27, вып. 14. – С. 80–87.
157. Зотова Н. В. Инфракрасные светодиоды с оптическим возбуждением на основе InGaAs(Sb) / Н. В. Зотова, С. А. Карандашев, Б. А. Матвеев [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35, вып. 3. – С. 371–374.
158. Якушенков Ю. Г. Основы теории и расчета оптико-электронных приборов / Ю. Г. Якушенков. – М. : Сов. Радио, 1971. – 336 с.
159. Марков А. В. Фотоприймачі інфрачервоного випромінювання на основі твердих розчинів HgMnTe, HgCdMnTe та HgCdZnTe : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат.наук. – Чернівці, 2002. – 20 с.
160. Горбатюк И. Н. Исследование свойств $\text{Hg}_{1-x-y-z}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}$ как нового материала оптоэлектроники для инфракрасного диапазона / И. Н. Горбатюк, С. Э. Остапов, С. Г. Дремлюженко [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, вып. 9. – С. 1053–1058.

161. Стафеев В. И. Матричные фотоприемные устройства среднего и дальнего инфракрасных диапазонов спектра на основе фотодиодов из $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ / В. И. Стафеев, К. О. Болтарь, И. Д. Бурлаков [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, вып. 10. – С. 1257–1265.
162. Rogalski A. The performance of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ photodiodes / A. Rogalski, J. Rutkowski // Infrared Phys. – 1989. – Vol. 29, No. 5. – P. 887–898.
163. Аксененко М. Д. Приемники оптического излучения: Справочник / М. Д. Аксененко, М. Л. Бараночников. – М. : Радио и связь, 1987. – 296 с.
164. Справочник по приемникам оптического излучения / Под ред. Л. З. Криксунова. – К. : Техніка, 1985. – 216 с.
165. M. E. Lasser, J. Opt. Soc. Amer. 48, 468 (1958).
166. Василевський О. М. Алгоритм оцінювання невизначеності у вимірюваннях при виконанні метрологічних робіт / О. М. Василевський // Інформаційні технології та комп'ютерна інженерія. – 2006. – № 3 (7). – С. 147–151.
167. Захаров И. П. Теория неопределенности в измерениях / И. П. Захаров, В. Д. Кукуш. – Харьков : Консум, 2002. – 256 с.
168. Дунаев Б. Б. Точность измерений при контроле качества / Б. Б. Дунаев. – К. : Техніка, 1981. – 150 с.

Наукове видання

**Іщенко Віталій Анатолійович
Петрук Василь Григорович**

**ВИСОКОЧУТЛИВІ ЗАСОБИ КОНТРОЛЮ
МАЛИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ ГАЗІВ**

Монографія

Редактор С. Малішевська
Оригінал-макет підготовлено В. Іщенком

Підписано до друку
Формат 29,7x42¼ Папір офсетний
Гарнітура Times New Roman
Друк ризографічний Ум. др. арк..
Наклад 100 прим. Зам №

Вінницький національний технічний університет
КІВЦ ВНТУ
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95
ВНТУ, ГНК, к. 114
Тел. (0432) 59-85-32
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
серія ДК № 3516 від 01.07.2009 р.

Віддруковано у Вінницькому національному технічному університеті
в комп'ютерному інформаційно-видавничому центрі
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95
ВНТУ, ГНК, к. 114
Тел. (0432) 59-81-59
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
серія ДК № 3516 від 01.07.2009 р.