

УДК 681.785.6

Й.Й. БЛІНСЬКИЙ, Б.П. КНИШ

Вінницький національний технічний університет

В. В. ОНУШКО

ДП «Укрметрестандарт»

**КЛАСИФІКАЦІЯ ОПТИЧНИХ МЕТОДІВ
ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ГАЗУ**

Запропоновано класифікацію оптичних методів дослідження фізико-хімічних параметрів промислових газів, визначені основні сполуки, які аналізуються оптичним випромінюванням.

Classification of optical research methods of industrial gases physicochemical parameter is presented. Basic gas compositions analysed by the optical emitter are defined.

Ключові слова: оптичний метод, фізико-хімічні параметри, газ.

Вступ

На сьогодні в багатьох галузях техніки використовуються різноманітні методи дослідження фізико-хімічних параметрів промислових газів, які дають змогу визначити густину й концентрацію газу, вміст шкідливих домішок, кількісний склад і їх відсоткову частку в різноманітних сумішах тощо. Так наприклад, метан в якості об'єкту газового аналізу займає особливе місце: в таких досить різних областях людської діяльності, як хімічна промисловість, металургія, сільське господарство, харчова промисловість, медицина, біологія. Тому використання сенсорів спеціального призначення розширюється, стимулюючи розробку нових спеціальних зондів для таких газів, як Cl_2 , SO_2 , HCl , H_2S , H_2 тощо. Велика кількість оптичних методів контролю фізико-хімічних параметрів газів, які застосовуються для цього, вимагає створення максимально повної класифікації з метою встановлення найкращого варіанту застосування того чи іншого методу й відповідного засобу для проведення конкретних вимірювань або визначення напрямку подальших досліджень.

На основі методів дослідження фізико-хімічних параметрів промислових газів функціонують системи протипожежної охорони, повітроочисні, витoku газу, контролю вентиляції та кондиціонування, сенсори та системи контролю природного газу, побутові та медичні сенсори алкоголю [1–5].

Основними фізико-хімічними параметрами газів є густина, концентрація, вологість, тиск, температура тощо. Тому й існує велика кількість методів дослідження їх фізико-хімічних параметрів.

Найпопулярнішими на сьогодні є оптичні методи дослідження, які засновані на використанні законів оптики та властивостей певних газів у результаті поширення й взаємодії з електромагнітним випромінюванням оптичного діапазону (видиме світло, ультрафіолетове й інфрачервоне випромінювання)]. Це пов'язано з тим, що вони мають ряд переваг, а саме безконтактність, висока чутливість, мала інерційність, широкий діапазон вимірів швидкостей і витрат незалежно від фізичних властивостей вимірюваного середовища [6–8].

Метою роботи є створення класифікації оптичних методів дослідження фізико-хімічних параметрів промислових газів.

Основна частина

Всі оптичні методи вимірювання фізико-хімічних параметрів газів можна розділити на прямі і непрямі.

До прямих методів входять методи повного поглинання: гравіметричний, хімічний і конденсаційно-згущувальний.

У непрямих методах вимірюється та або інша фізична величина, функціонально пов'язана з певними параметрами газу. До найбільш широко поширених в сучасній вимірювальній практиці методів можна віднести температурний або конденсаційний метод, методи, які засновані на сорбційних і фізичних властивостях середовища, спектральні методи. Методи, що відносяться до однієї чи різних груп, відрізняються за такими аналітичними характеристиками, як чутливість, точність, діапазон вимірюваних концентрацій, тривалість вимірювання, специфічність та ін.

На основі проведеного літературного огляду розроблено класифікацію оптичних методів дослідження фізико-хімічних параметрів газу, яка наведена на рис. 1.

До температурних методів, в яких параметр газу пов'язаний з температурою, віднесені методи: психрометричний, точки роси і метод на основі електролітичних підігрівних сенсорів.

Абсорбційні методи – це методи аналізу, засновані на поглинанні електромагнітного випромінювання речовинами, що аналізуються. При поглинанні світла атоми й молекули речовин переходять у новий збуджений стан. Залежно від їх виду і способу трансформування поглинутої енергії розрізняють атомно-абсорбційний та молекулярно-абсорбційний аналізи, нефелометрію й люмінесцентний аналіз.

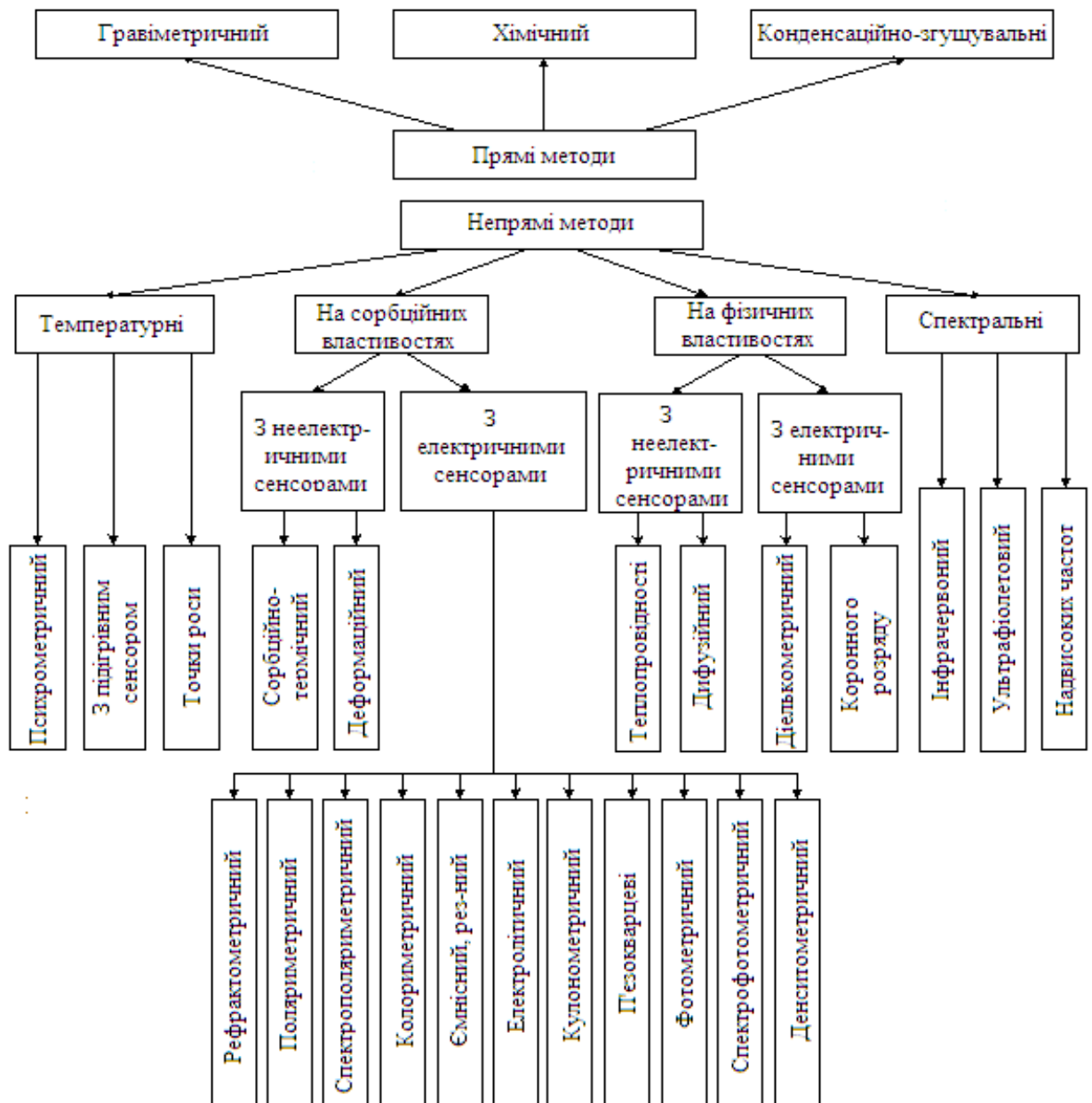


Рис. 1 – Класифікація методів вимірювання фізико-хімічних параметрів газу

Велику групу методів, заснованих на явищах сорбції газу, можна розділити за характером величини, в яку перетвориться контрольований параметр, на дві підгрупи. У першу підгрупу входять методи, де вихідна величина первинного перетворювача є неелектричною. До них відносяться деформаційний, сорбційно-термічний. Причому останній метод вимірювання можна віднести і до температурних. Методи, засновані на використанні електричних пірометричних сенсорів (адсорбції та абсорбції, електролітичні, кулонометричні), утворюють другу підгрупу сорбційних методів, особливістю якої є електрична природа вихідної величини первинного перетворювача. Наступна група заснована на вимірюванні різних фізичних властивостей досліджуваного газу – неелектричних (теплопровідності, акустичних характеристик і т. п.) або електричних.

Рефрактометричний метод є найпростішим оптичним методом дослідження густини газу, який заснований на вимірюванні показника заломлення, із затратаю невеликої кількості речовини (0,05 – 0,5 г), що аналізується, проводиться за короткий час і має високу чутливість: для газу – 10^{-7} – 10^{-8} , для рідини – 10^{-4} – 10^{-5} . Для цього виконують вимірювання рефракції або показника заломлення світла досліджуваних зразків.

Визначення показника заломлення проводять за допомогою спеціальних приладів – рефрактометрів, які діляться на чотири основні типи: ручний (заснований на явищі повного внутрішнього відбиття); цифровий; лабораторний або рефрактометр Аббе; рефрактометр, на одній лінії з потоком. До недоліків методу можна віднести високу залежність від температури [6].

Для вимірювання поглинання світла речовиною з метою аналізу складу й структури зразка широко застосовують поляриметричні й спектрополяриметричні методи (колориметрію, фотометрію, спектрофотометрію, денситометрію).

Прилади, що служать для цієї мети, одержали назву колориметрів, фотометрів, спектрофотометрів, денситометрів.

Колориметрія й спектрофотометрія засновані на взаємодії випромінювання з однорідними системами. Вона зменшує трудомісткість та підвищує точність та об'єктивність аналізу. Інтервал вимірювальних концентрацій становить $10^{-8} - 10^{-3}$ моль/л. Конструкція калориметрів визначається умовами вимірювань (в першу чергу температурним діапазоном) і необхідною точністю. Сучасні колориметри працюють в діапазоні температур від $-273,16$ °C до більш ніж 1000 °C і мають точність до $0,01$ %.

Фотометричні методи найбільш розповсюджені внаслідок умовної простоти обладнання, високої чутливості і можливості використання для визначення майже всіх елементів як при великих концентраціях ($20 - 30$ %), так і мікроконцентраціях ($10^{-3} - 10^{-4}$ %).

Денситометрія є сучасним і точним методом дослідження оптичної густини газу за допомогою рентгенівських променів. Точність методу складає $5 \cdot 10^{-7}$. Похибка у відтворенні результатів досліджень не перевищує $0,4 - 0,81$ %. Прилади, що працюють на основі цього методу, отримали назву денситометри [9].

Умовно виділені в самостійну групу спектральні методи, в яких використовуються кількісні оцінки фізичних властивостей газу в різних ділянках спектру електромагнітних коливань – інфрачервоному, ультрафіолетовому або надвисоких радіочастот. Сюди включені і радіометричні методи.

Спектроскопічні методи дуже корисні при ідентифікації з'єднань, які повинні бути речовинами з вже відомими спектрами, що досягається простим співставленням спектру, щоб був вимірний, з відомим. Звісно, що такий спосіб ідентифікації речовин, як правило, значно швидший і дешевший елементарного аналізу. Подібним чином часто роблять і при потребі визначення домішок в газах. Так, метод інфрачервоних спектрів поглинання досить ефективний при встановленні існування води в системах органічного і неорганічного походження. Надзвичайно високою чутливістю володіє в багатьох випадках люмінесцентний метод визначення домішок [10 – 13].

Якщо дві речовини мають смуги поглинання, що перекриваються, то на певній частоті (чи частотах) їх молекулярні коефіцієнти поглинання рівні. При зміні співвідношення концентрацій вказаних речовин (але при постійній їх сумарній концентрації) оптична густина зразка на цій частоті (частотах) не буде змінюватись. Ці особливі точки спектра носять назву ізобестичних. Вони є, таким чином, критерієм наявності в системі певної кількості різних компонентів (або різних форм одного і того ж з'єднання) [41].

Спектроскопічні методи дають найкращий результат, якщо вони раціонально суміщаються з традиційними хімічними методами дослідження. Це, насамперед, метод ізотопного обміну, методи очищення і отримання індивідуальних речовин, таких як газорідина хроматографія, зонне плавлення тощо, використання яких крім всього іншого різко розширює і можливості спектрохімічного аналізу [20].

Експериментальні дослідження великого числа молекул, які володіють одними і тими ж хімічними групами, показали, що незалежно від зміни в решті частинах молекули ці однакові групи поглинають енергію у вузькому інтервалі частот. Такі частоти отримали назву характеристичних або групових [18, 19]. До них відносяться, наприклад, коливання груп C-H, CH₂, CH₃, O-H, N-H, NH₂, C=C, C=O, NO₂, P=O, P-O-P [19]. Наявність характеристичних частот обумовлено тим, що в такому коливанні найбільшу участь приймають деяка група атомів, а вклад остальної частини молекули малий, хоч в кожному коливанні змінюються довжини зв'язків і величини кутів між ними. Таким чином, будь-яка індивідуальна органічна речовина має свої власні неповторні ІЧ-спектри, які можуть бути інтерпретовані як якісно, так і кількісно.

Для реєстрації ІЧ-спектрів використовують класичні спектрофотометри і Фур'є-спектрометри. Основними частинами класичного спектрофотометра є джерело безперервного теплового випромінювання, монохроматор і неселективний приймач випромінювання. Кювету з речовиною (в будь-якому агрегатному стані) поміщають перед вхідною (іноді за вихідною) щілиною. Потік випромінювання ділиться на два променя, один з яких може проходити через кювету порівняння. В якості монохроматора використовують призми з різних матеріалів (LiF, NaCl, KCl, CsF) і дифракційні решітки. Послідовне виведення випромінювання різних довжин хвиль на вихідну щілину і приймач випромінювання (сканування) здійснюється поворотом призми чи решітки. Джерела випромінювання – накаливальні електричним струмом стержні з різних матеріалів. В якості приймачів використовують чутливі термопари, металеві і напівпровідникові термоопори (болотметри) і газові термоперетворювачі. Вихідний сигнал має вид звичайної спектральної кривої, яка реєструється або безпосередньо комп'ютерною системою, або на паперовому носії різних типів. Перевагами пристроїв класичної схеми є простота конструкції, доступність, висока відтворюваність результатів і відносна дешевизна. Певними недоліками є достатньо довга (протягом хвилин) реєстрація спектрів і порівняно невисока (хоча і достатня для абсолютної більшості цілей) роздільна здатність (до $0,1$ см⁻¹).

В Фур'є-спектрометрах відсутня вхідна і вихідна щілини, а в якості основного елемента використовується інтерферометр. Потік випромінювання також ділиться на два промені, які проходять через зразок і інтерферують між собою. Різниця ходу променів корегується рухомим дзеркалом, яке відбиває один з пучків. Початковий сигнал залежить від енергії джерела випромінювання і від поглинання зразка і має вид суми великого числа гармонічних складових. Для отримання спектру в звичайній формі проводяться відповідні Фур'є-перетворення. Перевагами Фур'є-спектрометра є швидка (секунди і долі секунд) реєстрація спектру і висока роздільна здатність (до $0,001$ см⁻¹), однак є і недоліки – важкість у виготовленні пристрою і його досить висока вартість.

Всі спектрофотометри оснащені пристроями, які проводять первинну обробку спектрів: накопичення сигналів, відділення їх від шумів, віднімання фону і спектру порівняння (спектра розчинника та матеріалу кювети), зміна масштабу запису, обчислення експериментальних спектральних параметрів,

порівняння спектрів з заданими, диференціювання спектрів. Кювети для ІЧ-спектрофотометрів виготовляються з прозорих в ІЧ-області матеріалів. В якості розчинників використовують зазвичай CCl_4 , CHCl_3 , тетрахлоретилен, вазелінове масло. Тверді зразки часто подрібнюють, змішують з порошком KBr і пресують таблетки. Для роботи з агресивними рідинами і газами використовують спеціальні захисні напилення (Ge , Si) на вікна кювет. Вплив повітря усувають вакуумуванням пристрою чи продувкою його азотом. Зразки для дослідження методом ІЧ-спектроскопії ретельно обезводнюють, так як вода руйнує сольову оптику і другі деталі багатьох спектрофотометрів [14].

Одноатомні гази характеризуються лінійчатыми спектрами поглинання, що визначається переходом зовнішніх електронів атома з основного енергетичного рівня на верхні рівні. Таке поглинання називають резонансним, типовим прикладом є резонансна лінія поглинання ртуті на $\lambda=253,67$ нм.

Спектри поглинання двоатомних молекул складаються із окремих смуг, які утворюють набір спектральних ліній, а також мають ділянки суцільного поглинання, наприклад, спектр поглинання двоокису вуглецю.

Багатоатомні молекули мають в своєму спектрі велику кількість широких смуг і окремих ліній поглинання. Кожна смуга поглинання речовини відрізняється від іншої інтенсивністю і довжиною хвилі максимуму поглинання. Наявність окремих смуг поглинання характерних для даної багатоатомної молекули дозволяє здійснювати аналіз параметрів цих молекул абсорбційними методами з високою селективністю.

Що стосується селективності аналізу суміші молекулярних газів і парів по їх спектрам поглинання в ультрафіолетовій області спектра, то вона суттєво менша селективності аналізу в інфрачервоній області спектра [15].

Залежно від характеру взаємодії випромінювання з речовиною всі спектри діляться на спектри поглинання, випромінювання, розсіювання і відбиття. Спектроскопія поділяється ще на класичну спектроскопію (спектроскопія некогерентного випромінювання) і лазерну спектроскопію (спектроскопія когерентного випромінювання).

За областями електромагнітного випромінювання спектроскопія поділяється на:

Резонансну γ -спектроскопію (ефект Мьоссабауера) – довжина хвилі $10^{-10} - 10^{-11}$ м;

Рентгенівську спектроскопію – довжина хвилі $10^{-8} - 10^{-10}$ м;

Оптичну спектроскопію – довжина хвилі $10^{-3} - 10^{-8}$ м;

Радіоспектроскопію (в неї включається мікрохвильова спектроскопія, спектроскопія електронного парамагнітного резонансу і спектроскопія ядерного магнітного резонансу) – довжина хвилі $10^{-4} - 10^2$ м.

По об'єктам, що досліджуються, оптична спектроскопія ділиться на атомну і молекулярну. Атомні спектри лежать в основі таких аналітичних методів, як емісійна спектроскопія, атомно-абсорбційний аналіз, атомна флуоресценція. Методами атомної спектроскопії визначають елементи, з яких складається речовина.

Спектри молекул містять більш детальну інформацію про речовину. В ній міститься данні не тільки про елементний склад речовини, але і як ці елементи з'єднані між собою.

Іншою важливою перевагою молекулярної спектроскопії є те, що в процесі отримання спектрів речовина залишається незмінною.

Гази, аналіз яких в промисловості виконується з використанням оптичних методів, наведені в таблиці.

Таблиця 1

Основні гази, які аналізуються за допомогою оптичного випромінювання

Довжина хвилі, нм	Рентгенівське випромінювання $10^{-2} \div 10$	УФ $10 \div 5 \cdot 10^2$	Видиме $5 \cdot 10^2 \div 8 \cdot 10^2$	ІЧ $8 \cdot 10^2 \div 10^6$
Основні аналізовані гази	H_2S	$\text{O}_2, \text{O}_3, \text{SO}_2, \text{NH}_3, \text{Hg}$	$\text{Cl}_2, \text{ClO}_2, \text{NO}_x, \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{NO}, \text{N}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{SO}_2, \text{SO}_3, \text{CH}_x$
Область концентрації	Низькі концентрації	–	$\text{NH}_3, \text{SO}_2, \text{O}_3, \text{Hg}$	+
	Високі концентрації	+	O_3, SO_2	+

Отже, як видно з табл, аналізовані гази для кожної довжини хвилі різні. Вуглеводні дослідження та контроль концентрації, яке займає важливе місце в промисловості, аналізуються в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль, сполуки хлору, окислів азоту доцільно проводити у видимій області, парів ртуті – в ультрафіолетовій області тощо [16 – 20].

Висновки

В роботі описано фізико-хімічні параметри промислових газів, що використовуються в технологічних процесах, а також методи вимірювання основних їх складових. Запропоновано класифікацію оптичних методів, основними класифікаційними ознаками якої є фізико-хімічні властивості певних газів, зокрема, температурні, спектральні, сорбційні, електричні. Залежно від вибраного методу і властивостей газів застосовують сенсори як в електричному, так і в неелектричному виконанні.

Література

1. Датчики газа фирмы SENCERA [Електронний ресурс]: Ukrainian Context Optimizer. – Режим доступу: <http://www.filur.net/index.php?mod=art&id=15>.
2. Методы исследования [Електронний ресурс]: Ukrainian Context Optimizer. – Режим доступу: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/120>.
3. Электронография [Електронний ресурс]: Ukrainian Context Optimizer. – Режим доступу: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/138>.
4. Электронный парамагнитный резонанс [Електронний ресурс]: Ukrainian Context Optimizer. – Режим доступу: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/27125>
5. Изотопный анализ [Електронний ресурс]: Ukrainian Context Optimizer. – Режим доступу: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/129>.
6. Оптические методы исследования [Електронний ресурс]: Ukrainian Context Optimizer. – Режим доступу: http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_medicine/21175.
7. Классификация оптических методов [Електронний ресурс]: Ukrainian Context Optimizer. – Режим доступу: <http://www.znaytovar.ru/new114.html>.
8. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии / Иоффе Б. В. – Л.: Аврора, 1983. – 450 с.
9. Павлюченко А.М., Брагин О.А. Аэрофизические исследования сверхзвуковых течений / Павлюченко А.М., Брагин О.А. – М.: Энергия, 1966. – 632 с.
10. Гилсон Т., Хендра П. Лазерная спектроскопия КР в химии / Пер. с англ.; Под ред. Пентина Ю.А. – М., 1973. – 306 с.
11. Драго Р. Физические методы в химии / Пер. с англ.; Драго Р. – М., 1981. – 464 с.
12. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений / Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. – М., 1984. – 336 с.
13. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии / Свердлова О.В. – Л., 1985. – 248 с.
14. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. – М.: Высшая школа, 1971. – 237 с.
15. Порев В.А. Аналітичні екологічні прилади та системи. – Монографія. / Під заг. ред. Порєва В.А. – Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2009. – 336 с.
16. Абрагам А., Блинш Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов / Пер. с англ.; Под ред. Альтшулера С.А. – М., 1972. – 651 с.
17. Гилсон Т., Хендра П. Лазерная спектроскопия КР в химии / Пер. с англ.; Под ред. Пентина Ю.А. – М., 1973. – 306 с.
18. Драго Р. Физические методы в химии / Пер. с англ.; Драго Р. – М., 1981. – 464 с.
19. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений / Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. – М., 1984. – 336 с.
20. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии / Свердлова О.В. – Л., 1985. – 248 с.

Надійшла до редакції
19.10.2011 р.

УДК 621.391.161

С.І. ПОДРИГА, В.І. МИКИТЕНКО

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ РОБОТИ ТЕПЛОВІЗІЙНОЇ СИСТЕМИ ПРИ СПОСТЕРЕЖЕННІ МАЛОРОЗМІРНИХ ЦІЛЕЙ НА МОРСЬКОМУ ФОНІ

Розроблено метод підвищення ефективності роботи тепловізійної системи на морському фоні для малорозмірних цілей при візуальному спостереженні з екрана монітора.

Created the method of improving the efficiency of thermal imaging system for maritime background to pinpoint goals for visual observation of the screen.

Ключові слова: тепловізійна система, дальність виявлення, морський фон.

Вступ

При дистанційних тепловізійних спостереженнях ефективність роботи тепловізійної системи визначається максимальною дальністю виявлення і розпізнавання цілі при заданих ймовірностях. Кутовий розмір цілей, що спостерігаються, набагато менший миттєвого поля зору тепловізора. При роботі на великих дистанціях оптична система тепловізора за рахунок аберацій виявляється нездатною відобразити роздільно деталі й форму об'єкта, а відображає його як розмиту пляму, що світиться. Зображення об'єкта потрапляє на декілька сусідніх пікселів. З метою поліпшення якості зображень використовуються різні способи цифрової фільтрації та обробки двомірного зображення [1]. Обробка зображень проводиться у всіх пікселях зображення в реальному масштабі часу і без пропуску кадрів. Основними способами обробки зображень є