

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЕТОДИОДНЫХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

Сложные газовые среды являются источниками многообразных физико-химических процессов, которые целенаправленно и широко используются в различных областях человеческой деятельности: науке, технике, промышленности и других сферах. Все это приводит к значимости изучения свойств и характеристик этих процессов, а также актуальности разработки и создания для анализа такого рода систем эффективных методов и средств. В частности, осуществление непрерывного экологического мониторинга, а также контроль протекания различных технологических процессов требуют создания и внедрения трассовых средств высокоселективного количественного газового анализа [1, 2]. Это позволит повысить как экологическую, так и ресурсосберегающую эффективность источников выбросов. Эффективным направлением экономии топливных ресурсов является оптимизация процессов горения топлива в системах тепло- и энергоснабжения. Например, организация автоматического контроля концентрации кислорода и угарного газа в отходящих газах котлов позволяет экономить от 2 до 8% топлива для котельных и 0.1–0.3% на ТЭЦ, что делает весьма актуальным создание соответствующих газоаналитических средств [3]. На сегодняшний день экологическими службами нашей республики проводится в основном периодический контроль выбросов предприятий. Проведение непрерывного мониторинга выбросов затруднено отсутствием недорогих систем, обладающих эксплуатационной и метрологической надежностью, низкой стоимостью эксплуатации, простотой обслуживания и долгим сроком службы.

В настоящее время существуют два типа газовых сенсоров: контактные (электрохимические) и бесконтактные (оптические). Контактные датчики применяются в основном для разового контроля и из-за низкой селективности работают эффективно лишь в бинарных и квазибинарных газовых средах. К тому же в процессе эксплуатации в сложных влагосодержащих и агрессивных средах наблюдается деградация их характеристик из-за осаждения на рабочей поверхности различных загрязняющих компонент и ухудшения диффузии молекул анализируемого газа в чувствительный слой сенсоров, что является причиной короткого срока их службы. Гарантийный срок лучших электрохимических датчиков, даже при наличии системы газоподготовки и газоочистки, не превышает одного года. Существующие же оптические средства непрерывного контроля обладают необходимой чувствительностью и

селективностью. Примером может служить шведская система OPSIS, которая позволяет проводить непрерывный мониторинг выбросов методами дифференциальной абсорбционной спектроскопии, которые требуют применения сложной спектрометрической аппаратуры и системы обработки получаемых сигналов с помощью ЭВМ. Поэтому ее стоимость, в зависимости от вида и количества анализируемых газов, колеблется от 150 до 280 тысяч долларов США. Более простые однокомпонентные зарубежные системы непрерывного контроля также достаточно дорогие. Что касается газоаналитических приборов, выпускаемых в странах СНГ, то они неэффективны из-за низкой эксплуатационной надежности и необходимости применения систем газоочистки. Очевидно, что в условиях нашей республики широкое применение могут найти лишь газоаналитические средства с низкой стоимостью и небольшими затратами на техническое обслуживание. Для теплоэнергетики окупаемость таких средств составит, в зависимости от условий применения, от трех месяцев до одного года, что очень выгодно для предприятий.

Создание требуемой газоаналитической аппаратуры – трудоемкая научно-техническая задача. Существенное снижение затрат на ее разработку возможно только при использовании компьютерного моделирования основных процессов, происходящих при формировании зондирующего излучения, его взаимодействии с контролируемой средой, а также при приеме и обработке пришедшего с трассы сигнала. Кроме того, компьютерная модель должна обладать возможностью оценки влияния условий контроля, а также концентрации других компонент среды на результаты измерений, что позволяет оптимизировать как структуру, так и характеристики отдельных узлов создаваемых газоаналитических средств.

1. Требования к характеристикам оптических газоанализаторов

Существует множество методов газового анализа и реализующих их устройств – газоанализаторов, основанных на различных физических, химических, физико-химических, теплофизических, аэродинамических свойствах газов и газовых смесей. Большое количество газоанализаторов определяется как их узкой специализацией, так и разнообразными требованиями, предъявляемыми к точности, чувствительности, надежности, номенклатуре определяемых компонентов, эффективности, диапазону измеряемых концентраций [4, 5].

Газоаналитические методы и средства развиваются в двух направлениях: промышленном и лабораторном. Лабораторные устройства анализа характеризуются более высокой чувствительностью и прецизионностью в силу

условий их эксплуатации и предназначения. Далеко не все лабораторные средства могут быть использованы в производственных условиях. Производственные устройства анализа должны обеспечивать непрерывный и автоматический контроль анализируемой среды в сложных производственных и климатических условиях без участия человека [6]. Класс точности существующих автоматических анализаторов обычно невысок. В общем случае промышленные средства газоаналитического контроля должны обладать:

- высокой метрологической надежностью и эксплуатационной устойчивостью;
- возможностью ведения непрерывного контроля в сложных газовых средах;
- широким диапазоном измеряемых концентраций,
- чувствительностью на уровне предельно допустимых концентраций (ПДК);
- небольшим временем запаздывания получения результатов для их использования в системе регулирования технологических процессов,
- эффективностью, т. е. невысокой стоимостью получаемой информации;
- конструктивной простотой и удобством эксплуатации [7, 8].

Очевидно, многие из этих требований носят противоречивый характер. При разработке новых аналитических методов и средств нужно стремиться к тому, чтобы системы на их основе могли существовать в промышленном варианте и в то же время обладать газоаналитическими характеристиками лабораторных приборов. Технические условия на разработку перспективных газоаналитических устройств, кроме вышеперечисленных требований, должны предусматривать:

- полную автоматизацию измерительного процесса и возможность длительного функционирования без обслуживания;
- вывод результатов в стандартном виде;
- показатели надежности и долговечности: класс надежности – 111А, наработка на отказ – 5000 часов, гарантийный срок службы – 18 месяцев, общий срок службы не менее 6 лет, среднее время восстановления – 0,5 часа;
- условия эксплуатации: температура окружающей среды 10–50 °С, относительная влажность до 98% при температуре 35 °С, атмосферное давление 680–840 мм рт. ст.

Основными требованиями к промышленным средствам являются метрологическая надежность измерений и эксплуатационная устойчивость. Причины, снижающие надежность, обусловлены как условиями эксплуатации приборов, так и недостатками методов, реализованных в них [9].

При выборе источника излучения необходимо учитывать спектральную характеристику излучателя, мощность излучения в требуемых пределах, постоянство заданного режима излучения, воспроизводимость характеристик, срок службы источника и его стоимость [10].

При конструировании оптической системы выбирается материал, обладающий прозрачностью в рабочем спектральном диапазоне, достаточно прочный, хорошо обрабатывающийся, относительно недорогой и стабильный по своим свойствам. Для приборов, работающих вне помещения, материал оптической системы должен быть также стойким к климатическим воздействиям (изменению температуры, влажности, давления и т. д.) В процессе выбора следует, наряду с его коэффициентом пропускания, обращать внимание на дисперсию, т. е. изменение показателя преломления материала при изменении длины волны. Наряду с линзовыми оптическими системами применяют также и зеркальные. Высокий коэффициент отражения системы в необходимом спектральном диапазоне обеспечивается выбором соответствующего покрытия с большим коэффициентом отражения, достаточно прочного, физически и химически стойкого, не изменяющего своих свойств с течением времени. Параметры фильтров должны отвечать поставленным требованиям для полосы пропускания. Применяемое в системе оптоволокно должно обладать достаточной информационной пропускной способностью и малым коэффициентом затухания. Во избежание сильного загрязнения оптических элементов, соприкасающихся с анализируемой средой, используются различные методы их защиты. Наиболее прогрессивная газодинамическая защита позволяет исключить процесс подготовки проб (осушка, очистка, охлаждение) при анализе аэродисперсных сред, что позволяет вести экспресс-анализ, отслеживая динамику газовых процессов.

В зависимости от решаемой аналитической задачи при выборе приемника излучения, прежде всего определяют рабочий спектральный диапазон и требования к спектральной характеристике приемника. Далее рассчитывают поток излучения, принимаемый оптической системой и попадающий на чувствительный слой приемника. Величина этого потока позволяет оценить требования к чувствительности приемника. Расчет приемно-усилительного тракта состоит в подборе оптимальных характеристик входных цепей усилителя, расчете коэффициента усиления и оптимальной полосы пропускания независимо от выбранной схемы усилителя [11].

Чувствительность прибора в целом определяется конструктивными и фотоэлектрическими параметрами элементов: спектральной яркостью источника, диаметром и качеством оптической системы, типом приемника, методом модуляции потока.

Оптические газоанализаторы нового поколения, наряду с использованием метрологически надежных методов анализа, должны обладать низким энергопотреблением, обусловленным простотой оптической системы, отсутствием вращающихся механических узлов, использованием микропроцессорной техники, а также исключением влияния различных дестабилизирующих факторов.

2. Оптические методы определения концентрации контролируемых газов

Общие принципы. Оптические методы газового анализа используют испускание или поглощение электромагнитных колебаний атомами или молекулами. Любое химическое соединение имеет уникальный спектр излучения или поглощения, и по виду полученных спектров можно определить его состав, т. е. провести качественный анализ.

Методы спектроскопии позволяют проводить и количественный анализ, заключающийся в определении содержания контролируемого вещества в анализируемой смеси. Количественный и качественный анализ можно проводить не только по спектрам поглощения, но и по спектрам излучения. В этом случае небольшая часть анализируемого вещества сжигается в электрической дуге или искре, а затем фотографируется его спектр излучения.

Определение концентрации контролируемого вещества в абсорбционных методах основывается на регистрации величины резонансного поглощения зондирующего излучения и вычисления парциального давления этого вещества с использованием закона Бугера–Ламберта. При этом применяются разнообразные методики определения величины резонансного поглощения, которые в общем случае можно разделить на методы прямой регистрации поглощения и модуляционные.

Способы на основе прямого определения поглощения зондирующего излучения. Прямое измерение ослабления интенсивности зондирующего излучения за счет поглощения его газовой средой является одним из вариантов абсорбционного спектрального анализа. Развитие данного метода позволяет улучшить его аналитические возможности за счет модуляции длины волны или интенсивности потока зондирующего излучения, а также путем применения специальной обработки регистрируемого сигнала: дифференцирование его и извлечение аналитической информации по производной от спектров поглощения.

Количественный абсорбционный анализ основан на измерении концентрации поглощающих атомов или молекул газа по изменению интенсивности прошедшего через анализируемую газовую среду зондирующего излучения

Поглощение излучения происходит на резонансных частотах, определяемых переходами электронов с орбиты на орбиту в атомах или электронно-колебательно-вращательными состояниями в молекулах. Спектр поглощения в первом случае представляет собой набор отдельных спектральных линий, а во втором — набор полос из совокупности спектральных линий. Поглощение зондирующего излучения в газовой смеси строго описывается законом Бугера-Ламберта лишь для монохроматического излучения в условиях отсутствия фотохимических реакций в газовой среде. Вычисление концентрации поглощающих частиц основано на определении величины спектрального коэффициента поглощения, который определяет интенсивность и параметры контура линии поглощения. Обычно измеряют интегральную интенсивность линий (полос) поглощения. Анализируемый сигнал представляет собой разность интенсивностей зондирующего излучения до и после взаимодействия с газовой средой. Связь между изменением интенсивности излучения и концентрацией поглощающих частиц, которую далее используют в виде градуировочных графиков, можно найти опытным путем. Чувствительность и селективность метода определяется точностью регистрации и изменением интенсивности прошедшего поглощающую среду зондирующего излучения, а также возможностью выделения отдельных линий либо полос поглощения определенных компонентов газовой смеси. Для улучшения данных характеристик можно увеличить толщину поглощающего слоя газовой смеси, повысить разрешающую способность, а также применять различные способы формирования и обработки аналитического сигнала. Однако на практике первые два пути не всегда возможны из-за возникающих технических сложностей. Поэтому наиболее перспективно использовать третий путь и основанные на нем методы [12].

Дифференциальные методы. К дифференциальным методам относятся метод двух лучей и способ двух линий. Способ двух линий состоит в том, что поглощение измеряют на двух частотах ν_0 , ν_1 при последовательном или одновременном пропускании через поглощающую газовую среду зондирующего излучения $I(\lambda_0)$, которое совпадает с максимумом поглощения $k(\lambda_0)$ линии либо полосы поглощения определяемой компоненты и $I(\lambda_1)$ — с минимумом поглощения $k(\lambda_1)$. Если известен дифференциальный коэффициент поглощения $\Delta k = k(\lambda_0) - k(\lambda_1)$, то, измеряя отношение интенсивностей, можно рассчитать концентрацию поглощающих частиц:

$$C_s = \frac{\ln[I(\lambda_0)/I(\lambda_1)]}{\Delta k L}, \quad (1)$$

где L — толщина поглощающего слоя газа.

Метод двух лучей заключается в том, что зондирующее излучение с

некоторой частотой по возможности, совпадающей с максимумом поглощения определяемой компоненты, пропускают через две идентичные кюветы. Одна из них наполнена анализируемой газовой смесью, а вторая (опорная) – газовой смесью известного состава. По разности сигналов опорного и рабочего каналов определяют концентрацию контролируемого компонента.

Дисперсионные методы. Каждый из газов анализируемой смеси поглощает на характерных для него длинах волн. Чувствительность анализа зависит от используемого оптического диапазона. Например, в ультрафиолетовой (УФ) области она составляет $\sim 10^{-7}$ об. %, а в инфракрасной (ИК)–области – $\sim 10^{-4}$ – 10^{-5} об.%. Применимость УФ–абсорбциометрии ограничена из-за того, что в этой области не все газы имеют УФ–спектры поглощения, пригодные для измерений. Чаще используют ИК–абсорбциометрию, поскольку многие контролируемые компоненты имеют сильные полосы поглощения в ИК–области, а основные составляющие атмосферы (O_2 , N_2) не поглощают в этом диапазоне.

Метод учета мешающих наложений основан на использовании заранее полученных спектров поглощения основных компонент. Данный метод применяется в шведской газоаналитической системе OPSIS. Зарегистрированный сигнал поглощения нормируется на сигнал, полученный для нейтральной газовой среды (сухой азот), т. е. при отсутствии в смеси контролируемых газов. Это позволяет устранить влияние изменений мощности зондирующего излучения, возникающих при перестройке частоты лазера. Вторым шагом процедуры является устранение низкочастотных вариаций поглощения, вызываемых нерезонансными (диссипативными) механизмами (загрязнениями оптических элементов, рассеянием аэрозольных частиц и т. п.) В результате этого получают комбинацию спектров резонансного поглощения двух газов. Эталонные спектры этих газов заранее определены, что позволяет путем варьирования их парциальных давлений получить наилучшее соответствие экспериментальной и расчетной зависимостей. Наблюдаемая разность между зависимостями может вызываться вкладом в спектр резонансного поглощения неизвестных и поэтому не учитываемых газовых компонент смеси, а также шумами и нестабильностью параметров регистрирующей аппаратуры [13].

Дисперсионные корреляционные методы. Повысить чувствительность и селективность анализа позволяет корреляционная обработка принимаемого потока зондирующего излучения. Для этого используют спектрометры, применяющие поглощающую маску в виде набора щелей, пропускающую излучение лишь в линиях поглощения (излучения) исследуемого газа. В общем случае маска состоит из большого количества щелей, которые

расположены, как и линии поглощения газа, в хорошо разрешенном спектре. При этом необходимо учитывать, что центры щелей совпадают с центрами линий, причем ширина щелей значительно меньше ширины изображения линии. Маска совершает небольшие колебания вдоль спектра около центра линий с частотой несколько десятков герц. При наличии в спектре подходящего излучения провалов, обусловленных линиями поглощения исследуемого газа, колебания маски дадут на выходе приемника пульсирующий сигнал, промодулированный по амплитуде, который дальше подвергается усилению и измерению.

Основным недостатком корреляционных масочных приборов является их довольно большая сложность. Все они требуют спектрометра высокого разрешения. Это определяет большие габариты установки, высокую стоимость и возможность работы только в стационарных условиях. Вторым недостатком является малая светосила прибора. Для увеличения избирательности анализа и увеличения глубины модуляции ширина щели маски должна быть как можно меньше, а это ограничивает суммарный поток радиации, падающей на приемник. Перестройка прибора на другой газ происходит сменой маски, изготовление которой является трудоемким процессом [14–16].

Недисперсионные корреляционные методы. При решении ряда прикладных задач удобно использовать низкое спектральное разрешение и недисперсионные корреляционные методы. Метод корреляционной спектроскопии может применяться как при локальных, так и при дистанционных измерениях. Суть метода заключается в следующем. Селективно-поглощающая газовая среда просвечивается пробным излучением $I_0(\lambda)$ от искусственного или естественного источника излучения. В качестве естественного источника может использоваться рассеяное, отраженное, или прямое солнечное излучение, а также ИК-излучение подстилающей поверхности и атмосферы Земли. В локальном методе измерений исследуемый газ закачивается в кювету и используется искусственный источник подсветки (тепловой источник, некогерентный полупроводниковый излучатель, лазер). При этом принципиальных различий с активной дистанционной схемой не возникает. Прошедшее через детектируемый газ излучение исследуется при помощи корреляционного спектро радиометра, анализирующего спектр излучения в полосе поглощения газа. Амплитуда получаемых после обработки сигналов определяется только той частью спектра поглощения контролируемой смеси, которая тесно коррелирует со спектром анализируемого газа.

Недисперсионные корреляционные газоанализаторы обладают более простой оптической схемой по сравнению с дисперсионными. В них функции диспергирующего элемента и маски выполняет так называемая корреля-

ционная кювета с фиксированным количеством того же газа, который подлежит контролю. О поглощающей массе газа судят по разности логогов, поглощенных в корреляционной кювете и в нейтральном ослабителе, причем спектральные участки в промежутках между линиями поглощения дают малый вклад в сигнал на выходе спектрорадиометра. Это позволяет существенно ослабить действие других газообразных компонент смеси, линии поглощения которых попадают в полосу поглощения исследуемого газа.

Выходной сигнал фотоприемника корреляционных спектрометров зависит не только от концентрации определяемого на трассе газа, но и от интегральной интенсивности приходящего излучения. Для устранения этого недостатка приходящее излучение попеременно направляется на кювету с образцовым газом и на нейтральный ослабитель. Интегральное пропускание нейтрального ослабителя и кюветы выбирают равными. Если через u_1 обозначить интенсивность потока излучения, прошедшего через кювету, а через u_2 - интенсивность потока через нейтральный ослабитель, то формируемый сигнал будет представлять собой функцию от отношения $(u_1 - u_2)/(u_1 + u_2)$. Это позволяет исключить зависимость показаний газоанализатора от интенсивности приходящего излучения.

Селективность по отношению к мешающим примесям в большей степени реализуется в тех случаях, когда спектр поглощения анализируемого газа в рабочей области длин волн проявляет четко выраженную зависимость от длины волны излучения. В этом случае совокупность положений линий несет в себе информацию о типе исследуемого газа, что позволяет исключить влияние посторонних примесей даже в случаях, когда их спектры поглощения перекрываются с полосой поглощения контролируемого газа. При этом важно, чтобы расположение линий поглощения примесей слабо коррелировало с положением линий поглощения анализируемого газа. Когда спектральные линии перекрываются и отсутствует тонкая структура линий в полосе исследуемого газа, говорить о корреляционной спектроскопии нельзя. В этом случае информационное содержание полосы поглощения резко уменьшается, и при обнаружении анализируемого газа обычно ограничиваются двумя параметрами: положением центра полосы поглощения исследуемого газа и спектральным контрастом регистрируемого излучения в центре полосы и вне ее. При этом снижается и селективность метода [16, 17].

Модуляционная спектроскопия. Аналитический сигнал можно формировать путем гармонического изменения интенсивности излучения, попадающего на приемник. При гармонической модуляции измеряемый сигнал зависит только от той части зондирующего излучения, которая отвечает спектру поглощения определяемой компоненты газовой смеси. Возможно

также применение методов, основанных на использовании явлений смещения длины волны поглощения молекулами или частоты излучения источников при помещении их в магнитное (эффект Зеемана) или электрическое (эффект Штарка) поля. В первом случае используется явление расщепления энергетических уровней поглощающих или излучающих атомов и молекул во внешнем магнитном поле на три (нормальный эффект Зеемана) и большее число компонент (аномальный эффект Зеемана). Сигнал приемника модулируется по амплитуде с частотой изменения напряженности магнитного поля. Обычно в переменное магнитное поле помещают источник излучения. В случае использования эффекта Штарка абсорбционную кювету с анализируемым газом помещают в переменное электрическое поле, а в остальном происходящие процессы схожи.

3. Источники излучения для некогерентных оптических газоанализаторов

Естественные источники. Естественными источниками инфракрасного излучения являются Солнце, Луна, звезды, планеты, поверхность Земли, облака и т. д. Около половины солнечной энергии излучается в ИК-области, 40% – в видимой области (0.4–0.7 мкм) и 10% в УФ- и рентгеновской областях спектра. До поверхности Земли от Солнца доходит излучение с длинами волн от 0.3 до 3 мкм. Более длинно- и коротковолновое излучение атмосферой Земли поглощается. С увеличением зенитного расстояния Солнца возрастает относительное содержание ИК-излучения, доходящего до Земли. Это можно объяснить тем, что по закону Релея рассеяние излучения атмосферой уменьшается с увеличением длины волны. Кроме того, поток излучения, попадающий на поверхность Земли, изменяется в зависимости от времени года и суток. При расчете излучения конкретных земных поверхностей надо учитывать свойства данной поверхности, т. к. излучение от горных пород, дорожных покрытий, воды, растительности, почвы и т. д. будет всегда разным.

Искусственные излучатели. Для решения разнообразных задач в абсорбционных газоанализаторах используют различные источники излучения: газоразрядные, тепловые, когерентные. По характеру излучения их можно разделить на источники сплошного, линейчатого и монохроматического излучения в УФ-, видимом и ИК-спектральных диапазонах.

Тепловые источники характеризуются сплошным спектром излучения и относительной стабильностью излучаемой мощности. В качестве таких источников применяют модели абсолютно черного тела (АЧТ), ленточные и спиральные излучатели.

Некогерентные полупроводниковые излучатели. Из материалов, применяемых для изготовления светодиодов, можно отметить AsGa, InP, GaSb. На их основе составляют четверные соединения, позволяющие перекрыть диапазон излучаемых длин волн от 0,6 до 4,5 мкм. В качестве источников видимого диапазона применяются структуры на основе GaAsP или GaP, легированные N или ZnO.

Для инфракрасных светодиодов, излучающих в области 1,8 – 4,6 мкм характерно следующее. Если в ближней ИК-области спектра создан ряд светодиодных структур с высокой выходной мощностью, то в средневолновой области работы по созданию светодиодов только разворачиваются. На данном этапе их конструкция представляет собой обычный светодиод с вертикальным выводом излучения. С целью сужения диаграммы направленности излучения используется параболический отражатель. При изготовлении инфракрасных светодиодов используются гетероструктуры на основе твердых растворов GaAsSb с легированием их Al и In. С увеличением длины волны выходная мощность излучения этих диодов быстро падает, что свидетельствует о существенном возрастании безызлучательных потерь. Они характеризуются большими потерями при согласовании с коллимирующими оптическими системами. Невозможность сфокусировать излучение светодиода в небольшое пятно вынуждает использовать фотоприемники с большой приемной площадкой, что существенно ограничивает достижимое отношение сигнал/шум. Очевидно, что для успешного использования этих светодиодов в различных газоаналитических приложениях необходимы дальнейшее улучшение их структуры, повышение внешней квантовой эффективности и переход к конструкции с волноводным выводом излучения [18].

4. Общая характеристика спектров поглощения основных атмосферных газов

Описание функций поглощения и пропускания. Каждая линия поглощения молекулы контролируемого газа имеет свои собственные значения положения центра, полуширины и интенсивности. Без точного знания их не может быть и речи о теоретическом определении коэффициента поглощения. Для интенсивности отдельного перехода молекулы из состояния i в состояние j используется следующее выражение:

$$S_{ij} = \frac{8\pi^3 \nu_{ij} N_i}{3hc g_j N} |R_{ij}|^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu_{ij}}{kT}\right) \right], \quad (2)$$

где N_i/N – относительная концентрация молекул в нижнем состоянии; g_j – статистический вес; ν_{ij} – частота перехода; $|R_{ij}|^2$ – квадрат матричного эле-

мента дипольного момента. Относительная концентрация может быть выражена через энергию уровней E_i и через статистическую сумму всех состояний Q в виде:

$$\frac{N_i}{g_i N} = \frac{1}{Q} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (3)$$

Матричный элемент дипольного момента μ_{ij} выражается через волновые функции состояний молекулы Ψ_i и Ψ_j :

$$R_{ij} = \int_{\Omega} \Psi_i^* \mu_{ij} \Psi_j dV \quad (4)$$

где интегрирование проводится по всему конфигурационному пространству Ω . Матричные элементы R_{ij} связаны с известными коэффициентами Эйнштейна A_{ij} , характеризующими вероятности вынужденного излучения и поглощения между молекулярными уровнями i и j :

$$A_{ij} = \frac{64\pi^3 \nu_{ij}^3}{3hc^3} |R_{ij}|^2 \quad (5)$$

Очевидно, что наиболее трудной задачей расчета интенсивностей линий является нахождение квадратов матричных элементов дипольного момента соответствующего перехода.

Как известно, пропускание и поглощение монохроматического излучения в газовой среде (без учета процессов рассеяния света) определяется законом Ламберта-Бугера:

$$I(\nu, L) = I_0 \exp[-k_a(\nu) P_a L], \quad (6)$$

где $k_a(\nu)$ – линейный коэффициент поглощения ($\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$); ν – частота излучения в обратных сантиметрах (см^{-1}); P_a – парциальное давление газа в атмосфере (атм); L – длина контролируемой трассы, или оптический путь; I_0 – начальная интенсивность излучения; $I(\nu, L)$ – интенсивность после прохождения трассы.

В реальных условиях из-за столкновения молекул и наличия доплеровского сдвига молекулярные спектры уширяются. Заметим, что при давлениях, больших 0.01 бара, преобладает уширение, вызываемое давлением, или лоренцовское уширение. Коэффициент поглощения связан с интенсивностью молекулярной линии для лоренцовского контура следующим образом:

$$k_a(\nu) = \frac{S}{\pi} \frac{\alpha}{(\nu - \nu_0)^2 + \alpha^2} N_a \quad (7)$$

где S – эффективная интенсивность линии ($\text{см}/\text{молекула}$); ν_0 – частота в центре линии (см^{-1}), α – лоренцовская полуширина линии; N_a – общее число молекул поглощающего газа в $\text{см}^{-3} \cdot \text{атм}^{-1}$. При $T=296 \text{ K}$ N_a – это число Ломшмидта

N_L , которое равно $2.479 \cdot 10^{20}$ молекул/(см²·атм⁻¹). Для других температур N определяется выражением

$$N = N_L \frac{296}{T} \quad (8)$$

Согласно кинетической теории, полуширина спектральной линии зависит от давления и абсолютной температуры следующим образом

$$\alpha = \alpha_0 \left(\frac{P}{P_0} \right) \sqrt{\frac{T_0}{T}} \quad (9)$$

где индекс 0 относится к условиям, для которых стандартизирована α_0 . Обычно это нормальное давление $P_0 = 1$ атм и температура $T_0 = 273.16$ К.

При точных расчетах необходимо учитывать изотопный состав контролируемого газа. Изотопный состав влияет на спектральные линии и обычно значение распространенности изотопов учитывается при описании интенсивности молекулярных линий. При снижении давления до 0.01 бара и меньше линии сужаются и начинает проявляться уширение за счет эффекта Доплера. В этом случае показатель поглощения определяется гауссовым профилем

$$k_\nu(\nu) = \frac{S}{\alpha_D} \sqrt{\ln\left(\frac{2}{\pi}\right)} \exp\left[-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\alpha_D^2} \ln 2\right], \quad (10)$$

где $\alpha_D = \frac{v_0}{c} \sqrt{2k(\ln 2) \frac{T}{m}}$ — доплеровская полуширина линии в см⁻¹; c — скорость света в см/с; k — постоянная Больцмана, m — масса молекулы в граммах.

Линии поглощения основных атмосферных газов и паров воды. На рис. 1. представлены линии поглощения в логарифмическом масштабе, полученные с помощью базы данных HITRAN по линиям поглощения 33 газов в спектральном диапазоне от 0.7 до 10 мкм. Масштаб рисунков не позволяет получить четкое разделение отдельных линий для заданных границ рассматриваемого диапазона.

Спектры поглощения основных контролируемых компонент. Как известно, молекула обладает электронной, колебательной и вращательной энергиями. В зависимости от диапазона длин волн, мы имеем дело с электронными спектрами в УФ- и видимой областях, колебательно-вращательными в ИК-диапазоне и вращательными в микроволновой области. Поглощение ИК-радиации молекулами обусловлено переходами молекул с основных колебательных энергетических уровней на возбужденные. Каждому колебательному уровню молекулы в газообразном состоянии соответствует серия вращательных уровней. Следствием этого является тот факт, что каждый колебательный переход в ансамбле молекул превращается в серию линий, занимающую большой интервал по шкале волновых чисел, положение и структура которой определяется строением молекул. Наиболее простая

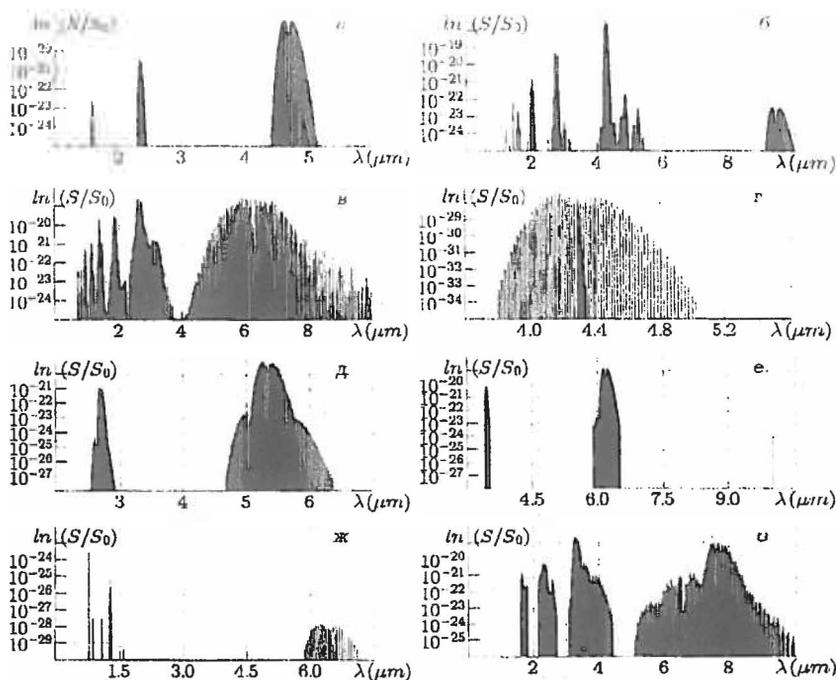


Рис. 1. Линии поглощения основных атмосферных газов: а - CO , б - CO_2 , в - H_2O , г - N_2 , д - NO , е - NO_2 , ж - O_2 , з - CH_4

структура колебательно-вращательной полосы в случае двухатомных молекул. Условием появления колебательных полос в спектре является отличное от нуля изменение дипольного момента молекулы при соответствующем переходе. Двухатомные молекулы, состоящие из одинаковых атомов, например O_2 , N_2 , в условиях приземного слоя атмосферы (давление меньше 1 атм, $T \sim 273\text{--}300\text{ K}$), имеющие равный нулю, не изменяющийся при колебаниях дипольный момент, не могут иметь колебательно-вращательных спектров. Частоты колебательно-вращательных линий и структуру полосы поглощения можно определить, учитывая изменение колебательно-вращательной энергии молекулы и правила отбора. Частота этих переходов в реальных спектрах не является точно кратной основной частоте, интенсивность обертонов с ростом частоты быстро уменьшается

При увеличении числа атомов в молекуле структура колебательно-вращательного спектра усложняется. Если для двухатомных молекул в спектре поглощения наблюдается одна полоса, соответствующая основному переходу, то спектр многоатомных молекул содержит несколько таких полос, иногда перекрывающихся друг друга. Более простыми спектрами обладают

гда перекрывающих друг друга. Более простыми спектрами обладают трехатомные молекулы. Усложнение строения молекулы приводит не только к увеличению числа основных полос поглощения, но и к увеличению проявляющихся в спектре полос поглощения, соответствующих обертонам, и так называемых составных полос, центральная частота которых представляет собой величину, близкую к линейной комбинации основных частот.

В ИК-спектроскопии при рассмотрении поглощения радиации атмосферой следует учитывать наличие изотопов молекул, имеющих колебательно-вращательные полосы с несколько измененными параметрами. При замещении в молекуле одного или нескольких атомов наблюдается смещение положения центральной полосы. В случае молекул, состоящих из одинаковых атомов и не обладающих дипольным моментом, изотопическое замещение может привести к возникновению дипольного момента, вследствие чего колебание такой молекулы может активно проявляться в ИК-спектре.

Возможность измерения содержания какого-либо газа независимо от применяемого метода измерения поглощенной радиации, определяется наличием спектральной области, в которой поглощение обусловлено только определяемой компонентой, или в которой учесть влияние поглощения других составляющих наиболее просто. В настоящее время накоплено достаточно много данных о строении, расположении колебательно-вращательных уровней основных атмосферных составляющих и различных молекулярных примесей.

Наиболее широкими областями поглощения обладают пары воды, которые занимают области $4000\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ и $2000\text{--}1400\text{ см}^{-1}$. Спектр поглощения водяного пара представляет собой совокупность большого числа узких линий различной интенсивности, частично перекрывающих друг друга. Очевидно, что при наложении на эту полосу полосы поглощения другого газа, определение его содержания во влажном воздухе представляет собой сложную задачу, решение которой требует знания точных значений параметров полос обоих компонент. Примером такого наложения является перекрытие парами воды полосы поглощения NO ($1800\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) и NO_2 ($1500\text{--}1800\text{ см}^{-1}$). Следовательно, проведение анализа содержания NO возможно только с привлечением спектров высокого разрешения и с учетом перекрытия отдельных линий вращательной структуры обеих полос.

Частично перекрываются с полосой поглощения паров воды полосы поглощения CO ($2000\text{--}2250\text{ см}^{-1}$), SO_2 ($1400\text{--}1100\text{ см}^{-1}$), N_2O ($1100\text{--}1400\text{ см}^{-1}$), перекрываются также и полосы CO_2 ($2200\text{--}2400\text{ см}^{-1}$), N_2O ($2100\text{--}2300\text{ см}^{-1}$). Таким образом, очевидно, что определение всех этих газов в присутствии остальной номенклатуры загрязнителей возможно только в случае применения спектров высокого разрешения или использования для

спектров высокого разрешения или использования для измерений УФ-области. В ряде случаев, когда, например, в анализируемой среде практически отсутствуют окислы азота, возможно использование низкого разрешения и недисперсионного корреляционного метода анализа CO и CO₂ по полосам с $\nu=2143$ и 2349 см^{-1} соответственно. Так как и в этом случае возможно перекрытие полос поглощения этих газов, то удобнее для определения содержания CO пользоваться центральной частью полосы, состоящей из R и P-ветвей в области $2050\text{--}2200\text{ см}^{-1}$, а для CO₂ – в полосе $2200\text{--}2400\text{ см}^{-1}$. В отсутствии N₂O определение содержания SO₂ можно проводить по P-ветви полосы 1151 см^{-1} [18].

Рекомендации по выбору спектральных диапазонов для анализа смесей газов. Из рассмотренного выше можно сделать вывод, что спектральные диапазоны для анализа смесей газов можно выбирать, основываясь на нескольких принципах:

- газы, являющиеся “помехой”, при анализе должны по мере возможности иметь слабые полосы поглощения либо вообще не перекрываться с полосами поглощения анализируемых компонент;
- спектр анализируемого газа должен быть четко выраженным, что позволит получить практически точное значение длины волны для полосы с максимумом поглощения, что в свою очередь необходимо для дальнейшего анализа;
- при выборе спектрального диапазона необходимо учитывать параметры излучателей, приемников, фильтров и других элементов газоанализатора: речь идет о наличии в данном диапазоне элементов с необходимыми параметрами: длиной волны, интенсивностью, мощностью, полосой пропускания, чувствительностью и т. д.;
- необходимо также учитывать параметры среды, где будут производиться измерения, т. е. все дестабилизирующие факторы, влияющие на точность и эффективность анализа.

Таким образом, оптимально подобрав спектральный диапазон, можно практически получить необходимую точность и эффективность анализа, а также создать простой в обслуживании и работающий в заданном режиме прибор.

5. Компьютерное моделирование и анализ характеристик проектируемых газоаналитических средств

Общие принципы. Оптический тракт газоаналитического устройства представляет собой систему, включающую в себя источники излучения, оп-

тические фильтры, приемники излучения, кюветы с опорным газом, анализируемую газовую среду

С математической точки зрения элементы оптического тракта газоанализатора можно описать соответствующими спектральными характеристиками. Разработанная модель позволяет проследить за изменениями спектрального состава зондирующего излучения при прохождении его через оптическую систему, проанализировать параметры и характеристики газоанализатора, оценить влияние посторонних газовых компонент на точность средств измерений, описать преобразование электрического сигнала в блоке обработки.

Моделирование элементов оптического тракта газоанализатора. Основными характеристиками источников излучения являются мощность излучения и его спектральная яркость. При построении математической модели в качестве источников излучения можно использовать светодиоды и тепловые источники.

При использовании в газоанализаторе теплового источника его спектральную характеристику можно задать в том же виде, что и для модели черного тела:

$$I(\nu) = \frac{A \cdot \nu^3}{\exp\left[\frac{hc\nu}{kT}\right] - 1} \quad (11)$$

где A – нормировочный коэффициент, выбираемый из условия, что $\int I(\nu) d\nu$ равен заданной мощности излучения; h – постоянная Планка; ν – волновое число.

В общем случае спектры излучения диодов имеет сложный характер, зависящий от свойств материала и технологии изготовления. Наиболее существенными их параметрами при проведении газового анализа являются спектральная ширина и положение контура излучения. Поэтому в первом приближении спектры испускания можно аппроксимировать гауссовой кривой:

$$I(\nu) = A \cdot \exp\left[-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2\sigma_\nu^2}\right] \quad (12)$$

где ν_0 – волновое число в спектральном максимуме, σ_ν – параметр, характеризующий ширину спектра испускания. Спектры излучения можно рассчитать в моделях прямых переходов и без выполнения правила отбора по волновому вектору [19]. В модели с выполнением правила отбора спектр излучения можно представить в виде

$$I(\nu) = A \cdot \sqrt{\nu - \nu_0} \cdot \exp\left[-\frac{hc}{kT}(\nu - \nu_0)\right] \quad (13)$$

где $A = 2 W \sqrt{\frac{h^2 c^3}{k^2 T^3 \pi}}$ нормировочный коэффициент; W — интегральная мощность источника

В модели без выполнения правила отбора спектральная характеристика выглядит следующим образом

$$I(\nu) = A (\nu - \nu_0)^2 \exp\left[-\frac{h\nu}{kT}(\nu - \nu_0)\right], \quad (14)$$

где $A = \frac{W' \cdot h^3 \cdot c^3}{2 \cdot k^3 \cdot T^3}$

В программном комплексе дополнительно предусмотрена возможность интерполяции спектров источников по экспериментальным данным, что позволяет моделировать практически любой источник излучения.

Функцию пропускания фильтров можно задать выражением.

$$T(\nu) = \tau_\phi + A \exp\left[-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (15)$$

где τ_ϕ — нерезонансный коэффициент пропускания; σ — параметр, характеризующий ширину пропускания фильтра.

Спектры поглощения анализируемых газов получены с помощью базы данных, содержащей параметры линий поглощения 33 газов. Коэффициент поглощения линий аппроксимируется лоренцовским контуром, согласно выражению (7). Чувствительность приемника считается постоянной в анализируемом спектральном диапазоне.

Методы моделирования поглощения зондирующего излучения на контролируемой трассе с учетом оптических элементов и фотоприемников. Сложность контроля загрязняющих газов заключается в необходимости применять высокочувствительные методы, которые позволяют определять концентрацию отдельных компонент на уровне ПДК и ниже [20].

На примере недисперсионного корреляционного метода можно показать процесс моделирования поглощения зондирующего излучения с учетом всех элементов газоанализатора. Функциональная схема газоанализатора для контроля содержания исследуемой компоненты в дымовых газах котлов, использующего инфракрасные светодиоды, представлена на рис. 2

О поглощающей массе газа на контролируемом участке судят по разности потоков от одного и второго светодиодов, попадающих на фотоприемник. При калибровке прибора эти потоки обычно выравнивают при отсутствии контролируемого газа путем регулировки тока через второй диод. Найдем для этого метода оценочные выражения для определения парциального давления контролируемого газа. Сигналы на фотоприемнике от светодиодов u_1 и u_2 , прошедшие через кюветы можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 u_1 &= \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \tau_1(\lambda) \cdot \Phi_1(\lambda) \exp[-k(\lambda)(P_{k1}l_{k1} + P_{cp}l_{cp}) - k_{cp}(\lambda)P_{cp}] d\lambda, \\
 u_2 &= \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \tau_2(\lambda) \cdot \Phi_2(\lambda) \exp[-k(\lambda)(P_{k2}l_{k2} + P_{cp}l_{cp}) - k_{cp}(\lambda)P_{cp}] d\lambda,
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

где $\Phi_1(\lambda)$ и $\Phi_2(\lambda)$ – потоки излучения от светодиодов; $\tau_1(\lambda)$, $\tau_2(\lambda)$ – результирующие коэффициенты пропускания оптической системы, включающие ослабление при прохождении окон кювет, полупрозрачных зеркал, фильтров, $k(\lambda)$ – коэффициент поглощения контролируемого газа, $P_{k1}l_{k1}$, $P_{k2}l_{k2}$ – произведения парциального давления газов в кюветах на их длины, P_{cp} – парциальное давление контролируемого газа в дымовых газах, $k_{cp}(\lambda)P_{cp}$ – произведение коэффициента поглощения дымовых газов на их парциальное давление при отсутствии исследуемого газа; l_{cp} – длина контролируемой трассы. Для идентичных излучателей можно считать $\Phi_1(\lambda)$ и $\Phi_2(\lambda)$ пропорциональными. Регулировкой тока инжекции добиваются равенства u_1 и u_2 при отсутствии контролируемого газа на трассе. Надо отметить, что $\tau_1(\lambda)$ и $\tau_2(\lambda)$ практически пропорциональны, т. к. отличающие их оптические пути не содержат дисперсионных элементов.

В качестве информационного сигнала используем $F=(u_1-u_2)/(u_1+u_2)$. При $k(\lambda)P_{cp}l_{cp} \ll 1$ информационный сигнал F , как следует из (16) при $P_{k1}l_{k1} \neq P_{k2}l_{k2}$, линейно зависит от P_{cp} , что позволяет путем соответствующей калибровки определить парциальное давление газа в среде.

Одной из наиболее нерешенных проблем при разработке газоаналитической аппаратуры является обеспечение метрологической надежности измерений. Возникающие погрешности в основном обусловлены изменением спектральной интенсивности электромагнитного поля при его прохождении через загрязняющиеся и изменяющие свои свойства оптические элементы газоанализатора, а также старением электронных компонент и изменением их характеристик под воздействием внешней среды. Для решения этой проблемы используют поверочные газовые смеси и чистые газы либо образцовые газоаналитические приборы. Это приводит к повышению стоимости, однако увеличивает надежность и эффективность работы приборов и повышает срок их бесповоротной работы.

Метрологическое обеспечение газового анализа в общем случае представляет собой совокупность принципов и практических решений, направленных на определение контролируемой компоненты по результатам измерения аналитического сигнала, позволяющих найти искомое содержание с удовлетворительными метрологическими характеристиками, включающими

в себя показатели погрешности и границы определяемых концентраций. Метрологическое обеспечение газового анализа включает совокупность организационных мероприятий по производству, аттестации, хранению, доставке и применению стандартных образцов, а также по наблюдению за единством применения мер и средств газоаналитических измерений. Одним из основных положений метрологического обеспечения газового анализа является требование построения адекватной градуировочной характеристики аналитического устройства, т.е. характеристики, позволяющей найти искомое содержание компоненты с незначительной погрешностью. Для этого при градуировке используют стандартные газовые смеси, обеспечивающие такое же поглощение, что и в контролируемой среде. Очевидно, что идеальными адекватными стандартными образцами являются образцы, идентичные по составу анализируемому газу [13,14]. Однако при спектральном анализе сложных газовых смесей или смесей неизвестного либо неконтролируемо изменяющегося состава такой путь довольно сложен или вообще невозможен из-за больших трудностей изготовления и хранения таких образцовых смесей. Поэтому для улучшения метрологической надежности необходимо использовать концепцию "безаприорности", заключающуюся в максимальном исключении методических погрешностей, возникновение которых обусловлено влиянием неконтролируемых физических процессов в анализируемой среде и изменением аппаратурных параметров.

С развитием методов обработки принимаемого зондирующего излучения тесно связана и оптимизация характеристик конструктивных элементов газоаналитического средства. Это можно проводить по двум путям: поэтапно от элемента к элементу или пытаться одновременно подобрать оптимальные параметры составных частей прибора. В зависимости от поставленной задачи можно выбирать любой из путей, но в данном случае можно попытаться использовать одновременную оптимизацию элементов. Это обусловлено специфическими особенностями окружающей среды, а также свойствами самих элементов. Подобрать оптимальные параметры какой-либо составной части прибора, можно получать ситуацию, когда резко ухудшаются свойства отдельной компоненты системы или всей системы в целом. Поэтому все компоненты системы необходимо подбирать с учетом оптимальных характеристик окружающих элементов с целью создания согласованной системы.

6. Модельный анализ характеристик недисперсионного корреляционного газоанализатора для определения концентрации CO в потоке дымовых газов котлов

Функциональная схема газоанализатора. При создании функциональной схемы измерителя концентрации CO анализировалась эффективность применения различных способов абсорбционного анализа. Оптимальным (из практически реализуемых в настоящее время) является недисперсионный корреляционный метод, позволяющий использовать светодиоды и фотоприемники, не требующие криогенного охлаждения. Функциональная схема газоанализатора, реализующего этот метод, представлена на рис. 2. Модулированный по амплитуде сигнал от первого светодиода коллимируется оптической системой и проходит через корреляционную кювету, содержащую достаточно большое количество CO, после чего направляется на контролируемую трассу, проходя через дымовые газы. Приемная оптическая система собирает модулированный поток на фотоприемнике. Очевидно, что при прохождении корреляционной кюветы наблюдается сильное поглощение спектральных составляющих потока излучения первого светодиода, совпадающих с линиями поглощения CO. Поэтому эти спектральные составляющие практически отсутствуют, и резонансное поглощение CO дымовых газов не дает вклада в сигнал фотоприемника от первого светодиода. Поскольку опорная кювета обычно не содержит CO, поток от второго светодиода при прохождении через дымовые газы будет резонансно ослабляться за счет поглощения оксидом углерода, что будет вызывать изменения амплитуды сигнала на выходе фотоприемника в зависимости от концентрации CO. Для учета влияния флуктуаций излучения фона, которые в этой области ИК-спектра достаточно велики, производится измерение фонового потока при выключенных светодиодах и в процессе обработки формируются разностные сигналы от первого и второго светодиодов, полученные вычитанием фоновой составляющей. Подавление низкочастотных шумов типа $1/f$, которые присущи фотоприемнику, осуществляется применением полосового усилителя, отсекающего низкочастотные составляющие. Интегратор, поочередно накапливая сигналы от первого и второго светодиодов, а также фона, повышает отношение сигнал/шум перед подачей его на АЦП, что позволяет производить одну выборку сигнала в конце каждого импульса. Пороговая чувствительность фотоприемника полагалась равной 10^{-9} Вт. Газодинамическая защита элементов оптического тракта от загрязнения дает возможность исключить процесс очистки дымовых газов, что значительно удешевляет газоанализатор. Микропроцессорный блок предназначен для управления излучателями и

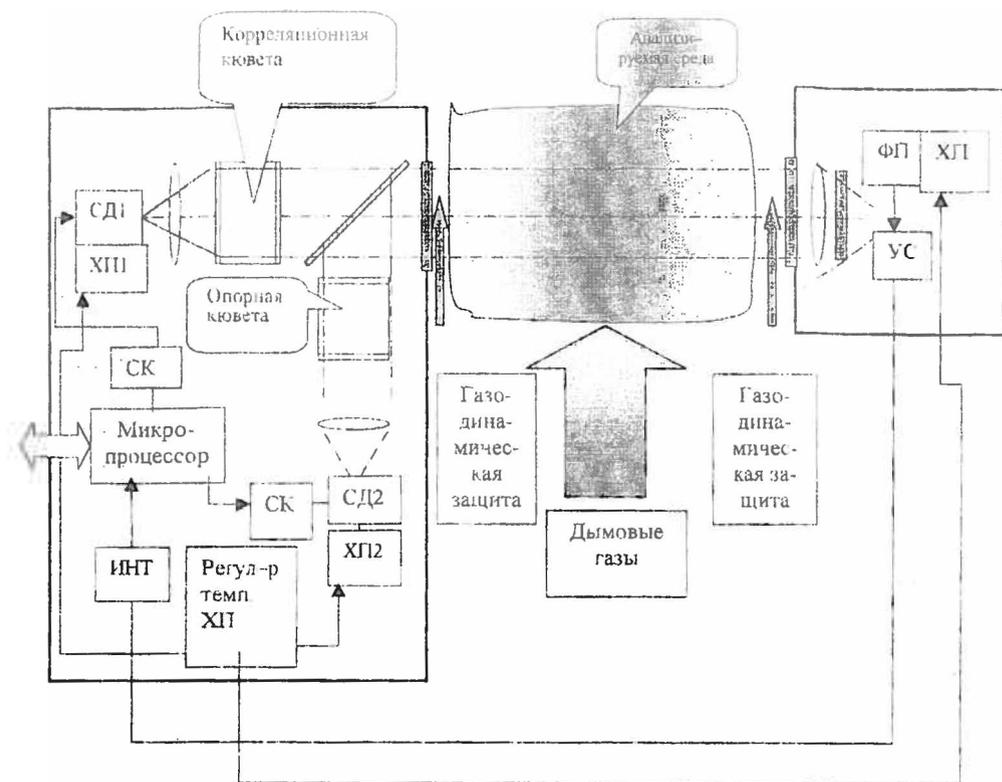


Рис. 2. Функциональная схема трассового газоанализатора. ФП – фотоприемник, УС – усилитель, ИНТ – интегратор, СК – система контроля, ХП – холодильник Пельтье, СД – светодиоды.

холодильниками Пельтье, а также для определения концентрации контролируемых компонент.

Выбор рабочих спектральных диапазонов и оптимизация основных параметров газоанализатора. С использованием разработанного программного комплекса можно выбрать оптимальные спектральные характеристики основных элементов оптического тракта газоанализатора (источников излучения, оптических фильтров и кювет, фотоприемников), метод абсорбционного анализа (дифференциальный или корреляционный), способ формирования зондирующих и обработки принимаемых сигналов. При этом можно легко учесть влияние условий контроля и концентрации других компонент анализируемой среды на результаты измерений, что позволит в процессе

проектирования оптимизировать структуру и характеристики отдельных узлов создаваемых газоаналитических средств.

Моделирование газоанализатора осуществлялось с помощью базы данных HITRAN, содержащей параметры линий поглощения 33 газов. При разработке измерителя CO учитывалось поглощение водяного пара и диоксида углерода. Оптимизация функциональной схемы и параметров газоанализатора осуществлялась в несколько этапов. На первом этапе решалась задача нахождения оптимальных значений концентрации газа в корреляционной кювете (см. рис. 3, 4) с учетом влияния диоксида углерода и паров воды. Установлено, что оптимальное парциальное давление CO в корреляционной кювете длиной 2.5 см составляет 0.02 от атмосферного. Как видно из рис. 3, 4, оптимальное значение в обоих случаях примерно одинаковое. Критерием оценки являлась минимизация погрешности измерений.

Спектр пропускания излучения корреляционной кюветой при оптимальном содержании CO показан на рис. 5. Корреляционная кювета практически исключает из потока от первого светодиода спектральные составляющие, совпадающие со спектром поглощения CO. Кювета опорного канала не содержит CO и применяется для выравнивания нерезонансного ослабления потоков излучения, поступающих на фотоприемник от обоих диодов. В принципе она может быть исключена при выравнивании потоков путем регулировки тока через второй светодиод. Спектр излучения светодиодов (см. рис. 6б) полагался одинаковым и задавался с помощью выражений (12–14). Пропускание ИК-светофильтра слабо влияет на погрешность измерения давления. Оптимальная спектральная зависимость коэффициента пропускания ИК-фильтра, полученная путем численного моделирования, представлена на рис. 6а.

На втором этапе оценивалось влияние на погрешности определения концентрации CO вариаций содержания в дымовых газах углекислого газа и паров воды, спектры поглощения которых частично перекрываются с полосой поглощения CO. В качестве иллюстрации перекрытия спектров на рис. 7 представлены спектры поглощения CO, CO₂ и H₂O с объемными концентрациями 10⁻³, 10, 20% соответственно при температуре 373 °С. Указанные температуры и концентрации характерны для дымовых газов котлов. Длина трассы полагалась равной одному метру.

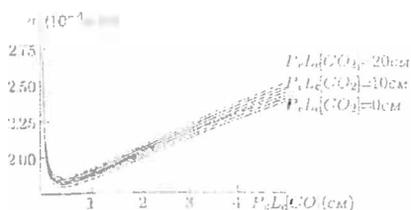


Рис. 3. Нахождение оптимума для CO с учетом влияния CO₂; α – погрешность

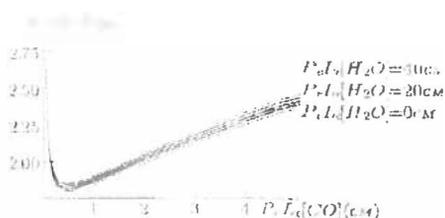


Рис. 4. Нахождение оптимума для CO с учетом влияния H₂O

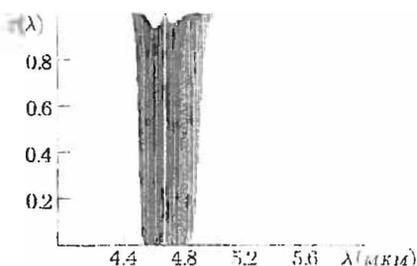


Рис. 5. Коэффициент поглощения CO в корреляционной кювете

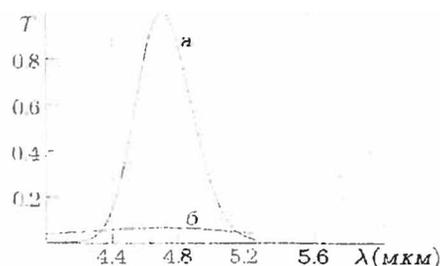


Рис. 6. Спектральная зависимость коэффициента пропускания *a* – фильтр; *б* – источник излучения

Для оценки этого влияния строились зависимости определяемого произведения парциального давления CO в дымовых газах на длину трассы $P_{CO}L$ от истинного P_{CO} при различных значениях объемной концентрации CO₂ (0 – 15%) и паров воды (0 – 20%). На рис. 8 показано влияние концентрации CO₂ на точность определения P_{CO} при использовании дополнительной кюветы длиной 5 см с объемной концентрацией углекислого газа ~10%. Кювета располагается после полупрозрачного зеркала и позволяет в несколько раз ослабить влияние вариаций концентрации CO₂ на точность измерений. Температура газа в кювете полагалась равной 50°C, концентрация водяных паров в дымовых газах ~20%. Оптимальные значения CO выбирались на линейном участке кривой. Кроме того, проводилась оценка содержания CO на трассе при заданном парциальном давлении в кювете (~10%) для известного содержания паров воды (~20%) в среде (рис. 9)

Хорошо видно, что применение недисперсионного корреляционного

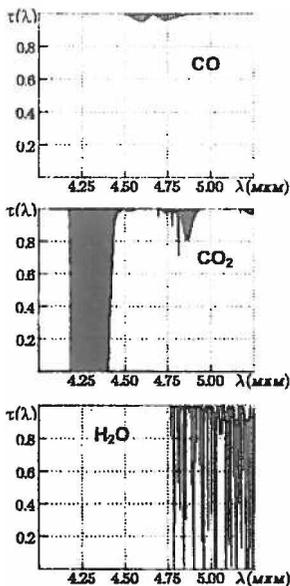


Рис. 7. Спектры поглощения CO , CO_2 и паров воды

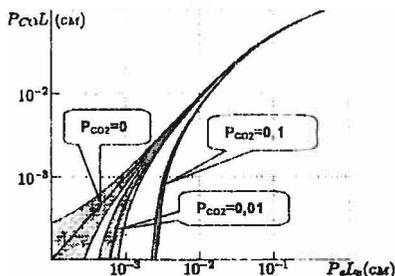


Рис. 8. Результаты моделирования влияния содержания CO_2 в дымовых газах на результаты определения содержания угарного газа

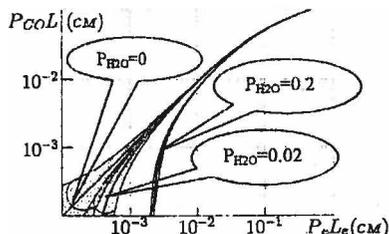


Рис. 9. Результаты моделирования влияния содержания H_2O в дымовых газах на результаты определения концентрации CO

метода для рассматриваемого случая оправдано, поскольку значительное влияние вариаций концентрации CO_2 в дымовых газах будет наблюдаться лишь при объемных концентрациях CO , меньших 0,01%.

Для иллюстрации возможностей программного комплекса рассматривался более сложный случай определения концентрации NO в дымовых газах котлов. На рис. 10 представлены спектры поглощения NO , паров H_2O и результаты оценки влияния содержания воды в дымовых газах котлов на определяемое значение концентраций NO в спектральной области 5.1 – 5.6 мкм. Оценки получены для трассы длиной 1 м при пороговой чувствительности приемника излучения 10^{-9} Вт и интегральной мощности излучения инфракрасного светодиода 50 мкВт. Температура дымовых газов 373 К. Для уменьшения влияния изменений концентрации H_2O в оптическом канале использовалась

дополнительная кювета длиной 1 м с парциальным давлением паров воды 0.1 от атмосферного при температуре 50°C .

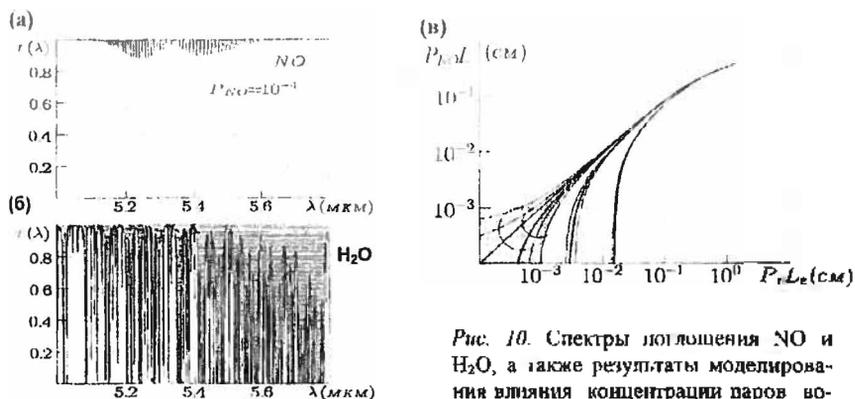


Рис. 10. Спектры поглощения NO и H₂O, а также результаты моделирования влияния концентрации паров воды в дымовых газах на определение содержания NO

Очевидно, что при дополнительном контроле содержания в анализируемой среде паров воды можно недисперсионным корреляционным методом путем введения соответствующих поправок определять концентрацию NO, не прибегая к дорогому и сложному в реализации химилюминесцентному методу с использованием озона.

Заключение

Установлено, что недисперсионный корреляционный метод, является наиболее эффективным при непрерывном высокоселективном количественном анализе различных газовых сред. Преимуществом метода является независимость результатов измерений от состояний среды и различных дестабилизирующих факторов.

Предложена схема корреляционного газоанализатора с использованием ИК-светодиодов без криогенного охлаждения. Разработан программный комплекс, позволяющий анализировать основные характеристики недисперсионного корреляционного газоанализатора с использованием базы данных HITRAN. Получены оптимальные значения концентрации CO в корреляционной кювете и ее длины. Сформулированы требования к спектральной зависимости коэффициента пропускания ИК-фильтра. Получены спектры поглощения контролируемых газов на трассе и в корреляционной кювете. Проведена оценка влияния компонент, спектры поглощения которых перекрываются спектром контролируемого газа, на точность определения концентрации его в среде.

Выполненные исследования позволили выбрать оптимальные конструктивные параметры газоанализаторов и оценить их эксплуатационные характеристики.

Литература

1. Михляев Ю. Д., Нежевенко Е. С. Экспериментальное исследование методов лазерной диагностики процесса сгорания топлива в энергоустановках // Автометрия. – 1996. – № 8 – С. 3–12.
2. Зензин А. С., Михляев Ю. Д., Нежевенко Е. С. Методы лазерного зондирования для диагностики процесса сгорания топлива в промышленных установках // Автометрия. – 1995. – № 4 – С. 11–18
3. Фираго В. А., Вуйцик В., Манак И. С., Афоненко А. А., Дрозд С. Н. Контроль процессов сжигания топлива в теплоэнергетике // Матер. II Межгосуд. НТК – Мн., 1998. – С. 174–177.
4. Демтредер В. Лазерная спектроскопия. Основные принципы и техника эксперимента – М.: Наука, – 1985. – 608 с.
5. Аналитическая лазерная спектроскопия // Под ред. Н. Оменегго – М.: Мир, 1982. – 590 с.
6. Белоусов Ю. И., Гаврилов В. А. и др. Оптические приборы и методы определения газового состава воздуха и технического состояния газотранспортных систем // Оптический журнал. – 1995. № 7. – С. 44–54.
7. Звонов А. И. Токсичность двигателей внутреннего сгорания. – М.: Наука, 1981. – 234 с.
8. Батчер С., Чарлсон Р. Введение в химию атмосферы. – М.: Мир, 1977. – 188 с.
9. Примак Л. В., Щербань А. И. Методы и приборы средств контроля загрязнения атмосферы. – Киев: Наук. думка, – 1980. – 295 с.
10. Броунштейн А. М., Фролов А. Д. Оптические газоанализаторы. Методы определения газообразных загрязнений в атмосфере. – М.: Наука, 1979. – 234 с.
11. Перегуд Е. А., Горелик Д. О. Инструментальные методы контроля загрязнения атмосферы. – Л.: Химия, 1981. – 384 с.
12. Лейте В. Определение загрязнений воздуха в атмосфере и на рабочем месте: Пер. с нем. – Л.: Химия, 1980 – 340 с.
13. Немец В. М., Петров А. А., Соловьев А. А. Спектральный анализ неорганических газов. – Л.: Химия, 1988. – 240 с.
14. Козелкин В. В., Усольцев И. Ф. Основы инфракрасной техники. – М.: Машиностроение, 1985. – 264 с.
15. Безух Б. А. Инфракрасные газоанализаторы. – М.: Наука, 1980 – 236 с.
16. Безух Б. А., Ляшкевич В. Д. Экспериментальное исследование корреляционных методов // Тез. докл. конф. по спектроскоп. методам. – Челябинск, 1984 – С. 56.
17. Кабашников В. П., Курсков А. А. Теоретические исследования метода корреляционной спектроскопии. – Препринт № 321 /Ин-т физики АН СССР. – Мн., 1984. – 52 с.
18. Справочник по инфракрасной технике /Ред. У. Вольф, Г. Цисис. В 4 т. Т.1. Физика ИК-излучения. Пер. с англ. – М.: Мир, 1995. – 606 с.
19. Афоненко А. А., Ковионенко В. К., Манак И. С. Теория полупроводниковых лазеров. Учебное пособие по спецкурсу для студентов специальностей “Радиофизика” и “Физическая электроника”. – Мн. Белгосуниверситет, 1992. – 106 с.
20. Дрозд С. Н., Манак И. С., Фираго В. А. Методы и средства лазерной спектроскопии в газоаналитических задачах // ЛОЭТ. Межвуз. сб. науч. трудов. Вып. 4 – Мн.: Белгосуниверситет, 1998. – С. 47–93.